

## 新型环保绝缘气体 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 的制备及检测研究

唐晓杰<sup>1</sup>, 张荣伟<sup>2</sup>, 李 龙<sup>2</sup>, 戴坚宇<sup>2</sup>, 何 涛<sup>3</sup>, 曾晓哲<sup>3</sup>, 宁帅官<sup>3</sup>, 王腾辉<sup>4</sup>

(1. 宁波送变电建设有限公司, 浙江 宁波 315000; 2. 宁波永耀电力投资集团有限公司, 浙江 宁波 315000; 3. 河南省日立信股份有限公司, 河南 郑州 450001; 4. 郑州大学 物理学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 为了进一步探究 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体在高压电气设备中的应用潜能, 本研究搭建 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体制备系统, 采用分压法制备了 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数不同的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体。建立了气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)检测方法, 针对 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体制备过程中检测质量难以控制的问题, 基于流体力学及有限元分析, 开展不同 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体的热驱动扩散模拟实验。结果表明: C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数为 2%、5%、10% 时 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 气体浓度扩散平衡的时间分别为 4 775、6 600、8 800 s, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体浓度扩散平衡的时间分别为 94、122、158 min。3 种 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体分别在配制 100、125、160 min 后进行质量检测及应用, 可达到良好的质量控制效果。

**关键词:** 物理特性; 分压法; GC-FID; C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>; 流体力学; 扩散特性

中图分类号: TM213 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.06.015

## Research on preparation and detection of new environmentally friendly insulating gas C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>

TANG Xiaojie<sup>1</sup>, ZHANG Rongwei<sup>2</sup>, LI Long<sup>2</sup>, DAI Jianyu<sup>2</sup>,  
HE Tao<sup>3</sup>, ZENG Xiaozhe<sup>3</sup>, NING Shuaiguan<sup>3</sup>, WANG Tenghui<sup>4</sup>

(1. Ningbo Power Transmission and Transformation Construction Co., Ltd., Ningbo 315000, China;  
2. Ningbo Yongyao Electric Power Investment Group Co., Ltd., Ningbo 315000, China;  
3. Henan Relations Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China;  
4. School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to further explore the application potential of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas in high-voltage electrical equipment, a preparation system for C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas was established and mixed gas with different volume fraction of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N was prepared by partial pressure method. A gas chromatograph-hydrogen flame ionization detector (GC-FID) detection method was established, in view of the difficulty in controlling the testing quality during the preparation of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixture system, the thermal driven diffusion simulation experiments of different C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas was carried out based on fluid mechanics and finite element analysis. The results show that when the volume fraction of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N is 2%, 5%, and 10%, the diffusion equilibrium time of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> concentration is 4 775 s, 6 600 s, and 8 800 s, respectively; the concentration diffusion equilibrium time of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N gas is 94 min, 122 min, and 158 min, respectively. The three C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas can achieve good quality control effect in the quality detection and application after preparing for 100 min, 125 min, and 160 min, respectively.

**Key words:** physical characteristics; partial pressure method; GC-FID; C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>; fluid mechanics; diffusion characteristics

## 0 引言

SF<sub>6</sub> 作为优异的绝缘和灭弧介质而被广泛应用于高压电气设备, 但 SF<sub>6</sub> 具有强温室效应而被要求限制排放。因此, 寻找环境友好型的 SF<sub>6</sub> 替代气体的研究日趋火热<sup>[1-4]</sup>。目前的研究中, SF<sub>6</sub> 替代气体

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFB2008605); 中国南方电网重点科技项目(GDKJXM20222223)。

包括二元 SF<sub>6</sub> 混合气体(SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub> 等)和新型环保绝缘气体如氟代烃类(PFC)、全氟酮(PFK)及全氟异丁腈等得到了广泛的关注<sup>[5-6]</sup>。其中由 3M 公司研发的全氟异丁腈(C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N)混合气体因其在绝缘强度、环保特性等方面的优势, 已成为国内外环保替代气体的首选<sup>[7]</sup>。绝缘性能方面, 李兴文等<sup>[8]</sup>研究表明 20% C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/80% CO<sub>2</sub> 混合气体的绝缘水平可达到相同条件下 SF<sub>6</sub> 气体的 95%。开断性能方面, 宋

宇等<sup>[9]</sup>通过仿真模拟与试验等手段开展燃弧及灭弧特性研究来对  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体的隔离开关开断能力进行分析。此外, 诸多高校、科研院所和制造业企业已开展该气体的应用验证, 并成功开发以  $C_4F_7N/CO_2$  为绝缘介质的气体绝缘金属封闭开关设备产品<sup>[10-11]</sup>。虽然  $C_4F_7N$  混合气体作为绝缘介质在高压开关设备中得到了广泛应用, 但其性能研究仍处于理论与试验探索阶段, 而针对  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体制备技术的研究尚无报道。

本文结合  $C_4F_7N$  气体的理化性质研究, 根据不同摩尔分数、温度下  $C_4F_7N$  气体的饱和蒸气压曲线, 开展  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体制备方法及系统的研究, 建立气相色谱氢火焰离子化检测器(GC-FID)溯源校准方法。针对工业制备  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体检测及质量难以控制问题, 基于流体力学及有限元分析, 开展常温条件下 40 L 钢瓶模型内不同混合比的  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体热驱动扩散模拟实验, 通过不同混合比下  $C_4F_7N$  气体的浓度云图随时间的分布变化情况, 进一步优化  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体制备过程中的检测策略, 以满足市场对  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体的科研及应用需求。

## 1 实验系统的建立

### 1.1 $C_4F_7N$ 气体的理化性质

在 25℃、1 个标准大气压下, 新型环保绝缘气体  $C_4F_7N$  与  $SF_6$  气体的理化参数如表 1 所示。

表 1  $C_4F_7N$  与  $SF_6$  的物理量参数

特性名称	$C_4F_7N$	$SF_6$
沸点/℃	-4.7	-68.3
蒸气压/kPa	252	2 149
气体密度/(kg/m <sup>3</sup> )	7.9	5.9
介电强度/kV	27.5	14
大气中代谢寿命/年	35	3 200
全球温室效应值(GWP)	2 210	23 500
臭氧破坏潜能值(ODP)	0	0

从表 1 可以看出,  $C_4F_7N$  气体的介电强度为 27.5 kV, 约为  $SF_6$  气体的 2 倍; 大气中代谢寿命为 35 年, 仅为  $SF_6$  气体的 1.1%; 全球温室效应值 (GWP) 为 2 210, 为  $SF_6$  气体的 9.4%; 不可燃、臭氧破坏潜能值 (ODP) 为 0。  $C_4F_7N$  分子结构式如图 1 所示。不同温度及  $C_4F_7N$  摩尔分数下  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体的饱和蒸气压曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, 一定温度下, 混合气体的饱和蒸气压随着  $C_4F_7N$  摩尔分数的增大而呈现非线性降低的趋势; 在  $C_4F_7N$  摩尔分数一定的条件下, 饱和蒸气压随着温度的升高而

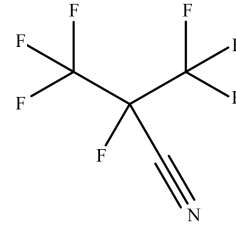


图 1  $C_4F_7N$  分子结构式

Fig.1 Molecule structure of  $C_4F_7N$

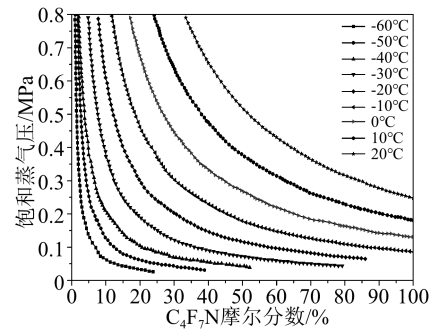


图 2 不同摩尔分数和温度下  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体的饱和蒸气压特性

Fig.2 Saturated vapor pressure characteristics of  $C_4F_7N/CO_2$  mixtures at different molar fractions and temperature

呈现非线性增大趋势。针对高压电气设备应用的典型工作温度(-15℃和-25℃)及高压电气设备气室内的典型工作压力(0.6 MPa)的要求<sup>[8]</sup>, -15℃时  $C_4F_7N$  气体的饱和蒸气压为 64.8 kPa, -25℃时  $C_4F_7N$  气体的饱和蒸气压为 40.2 kPa。饱和蒸气压为 0.1 MPa 时,  $C_4F_7N$  和  $SF_6$  的液化温度分别为 -4.7℃和 -68.3℃, 因此  $C_4F_7N$  在  $SF_6$  典型的工作压力 0.6 MPa 下会发生液化, 导致无法使用, 难以起到绝缘效果。而在实际投运时,  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体满足设备绝缘强度所需的气压一般高于  $SF_6$  的典型工作压力, 如国内某厂家 126 kV 高压开关设备的试验设计压力为 0.8 MPa。因此, 必须充入大量缓冲气体以降低液化温度, 并使其在相应的大气压下达到  $SF_6$  的绝缘强度<sup>[11]</sup>。不同摩尔分数、不同温度下  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体的饱和蒸气压曲线, 可为  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体制备及检测策略研究提供参考。

### 1.2 $C_4F_7N/CO_2$ 混合气体制备系统的建立

基于  $C_4F_7N$  气体的理化性质, 对  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体制备方法及系统进行研究。分别对混合气体制备应用的称重法及分压法进行分析。称重法是目前标准气体制备的经典方法, 气体称量装置采用不同感量的高精密天平, 但它存在气体制备速度慢的问题, 难以满足工业过程中较大规模  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体制备的需求, 且  $C_4F_7N/CO_2$  混合气体中两者物质的量之比较大时,  $C_4F_7N$  充注钢瓶瞬间会汽

化吸热，导致钢瓶外壁的水汽遇冷凝固，得到的C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气体质量包含钢瓶外壁水蒸气的质量，进一步加剧配气的误差。针对称重法的弊端，本研究采用分压法进行C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体制备，其中C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气体(摩尔分数为99.3%)由3M公司提供，制备系统包括数字压力表、热交换器、双级旋片真空泵、减压及稳压阀、三通阀等，如图3所示。整个制备过程在电力仪表校验方舱实验室中进行，首先打开真空泵，将管路及钢瓶抽真空，绝对压力可抽至2 Pa，对配气精度的影响可忽略不计。另外钢瓶内壁面有特殊涂层，防止气体吸附，做抽真空处理后，可保证气体纯度。然后通过阀路控制，先向钢瓶内充注C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气体，通过热交换器温度调节，确保让a、b钢瓶的C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N及CO<sub>2</sub>气体充分气化，防止充注时气化吸热管路结冰。根据配制的混合气体混合比确定C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气体分压，通过数字压力表显示，分别制备C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N体积分数为2%、5%、10%的C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体，各气体分压如表2所示。

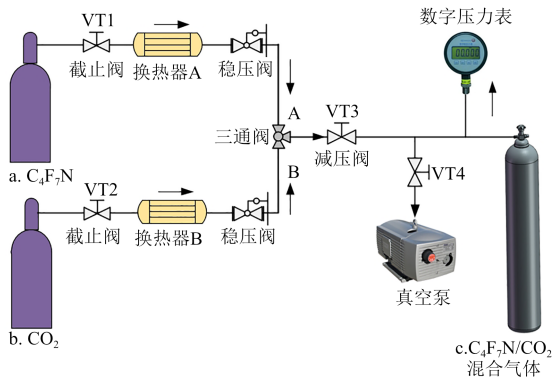


图3 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体制备系统

Fig.3 Preparation system of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas

表2 不同C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体中各气体的分压

Tab.2 Partial pressure of each gas in different C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas

C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N 体积分数 /%	C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N 分压 /kPa	CO <sub>2</sub> 分压 /kPa	C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N/CO <sub>2</sub> 总压力/kPa
2	12	588	600
5	30	570	600
10	60	540	600

### 1.3 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体检测方法的建立

采用气相色谱-氢火焰离子化检测器(Panna-A91型,常州磐诺仪器有限公司)对C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体进行检测,设置检测器温度为250℃,氢气流量为60 mL/min,尾吹氮气流量为20 mL/min,柱箱温度为60℃,分流比为100:1,分流流量为90 mL/min,进样口温度为150℃。基于上述条件,选择中国计量院配制的C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N体积分数为4.24%、6.95%、

14.9%、19.8%的标准C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>样品,采用外标法从低到高依次进样,套取任意组分样品的保留时间作为定性定量分析的依据,建立标准曲线,如图4所示,并对建标实验数据进行拟合,拟合系数R<sup>2</sup>为0.999 8,可满足C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的检测需求。为了进一步验证该方法的准确性,分别以6.95%、14.9%及19.8% 3种标准C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>样品为试样,分析结果如图5所示。从图5可以看出,当进样C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N体积分数标准值为19.8%时,存在最大示值误差0.58%。该方法的建立可为C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的制备提供可靠的溯源校准方法。

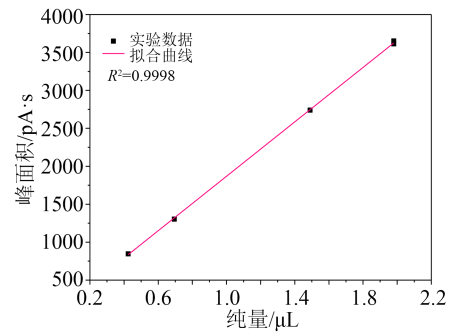


图4 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气体的校准曲线

Fig.4 Calibration curve of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N gas

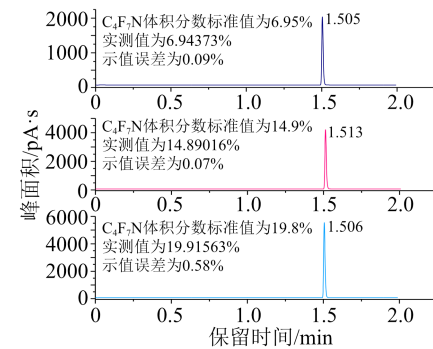


图5 不同C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的测试结果

Fig.5 Test results of different C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas

## 2 基于流体力学的C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体热驱动扩散模拟

采用上述方法在实际制备C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的过程中,分析测试结果显示运用GC-FID检测的体积分数结果往往在静止一段时间后能与混合气体制备系统配制的理论值相吻合,制备的不同C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体在不同的时间段,钢瓶内C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N体积分数难以确定,不仅制约了工业过程中高质量C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体的制备效率及下游的应用时效性,也在一定程度上造成高精度检测仪器资源及人力资源的浪费。鉴于此,本文进一步基于流体力学及有限元分析,开展常温条件下40 L钢瓶模型内

C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体的热驱动扩散模拟实验, 通过 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体的体积分数云图随时间的分布变化情况, 进一步优化 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体制备过程中的检测策略。

### 2.1 模型方程

C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体中两种气体在钢瓶壁面热源的热流驱动下产生对流扩散, 因此求解考虑动量与能量控制方程, 同时考虑壁面热源的辐射影响。

质量守恒方程如式(1)所示。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho U) = 0 \quad (1)$$

式(1)中:  $\rho$  为密度;  $t$  为时间;  $U$  为气体速度。

动量守恒方程如式(2)所示。

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla(\rho U U) = -\nabla P + \rho g + \nabla \mu [\nabla(U + U^T)] + F_s \quad (2)$$

式(2)中:  $P$  为压力;  $\nabla P$  表示单位面积的表面力;  $g$  为重力加速度;  $\mu$  为黏度;  $F_s$  为表面张力源项;  $T$  为温度。

能量守恒方程如式(3)所示。

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(U(\rho E + p)) = \nabla(k_c \nabla T) + S_b \quad (3)$$

式(3)中:  $E$  为能量;  $k_c$  为有效传热系数;  $T$  为温度;  $S_b$  为辐射源项。

采用 Rosseland 辐射模型, 模拟辐射作用对流-热耦合过程的影响, 辐射引起的能量源方程如式(4)所示。

$$\frac{dI(r, s)}{ds} + (\alpha + \sigma_s)I(r, s) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(r, s') \varphi(r, s') d\Omega' \quad (4)$$

式(4)中:  $r$  为位置向量;  $s$  为方向向量;  $\alpha$  为吸收系数;  $\sigma_s$  为散射系数;  $I$  为辐射强度;  $n$  为折射系数;  $s'$  为散射方向;  $\varphi$  为相位函数;  $\Omega'$  为空间立体角。

组分输运方程如式(5)所示。

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla(\rho U Y_i) = -\nabla J_i \quad (5)$$

式(5)中:  $Y_i$  为组分  $i$  的浓度;  $J_i$  为组分  $i$  的扩散速率。

### 2.2 网格划分

C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体钢瓶物理模型直径为 220 mm, 高度为 1 300 mm。采用 Ansys Meshing 将计算区域离散划分为结构化网格, 经过独立性检验后, 确定最终划分的网格数为 9 125 个, 网格质量良好, 满足要求, 网格分布如图 6 所示。

### 2.3 模拟结果及实验分析

为了得到总压一定时不同 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体在室温条件下的扩散特性, 基于表 2 仿真模拟得到

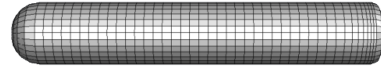


图6 钢瓶模型网格分布图

Fig.6 Grid distribution of cylinder model

不同 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体扩散结果, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体摩尔分数随时间的分布云图如图 7 所示。由图 7 可以看出, 在封闭的钢瓶模型体系内, 当 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 的体积分数为 2% 时, 充入钢瓶内 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体的分压为 12 kPa, 在扩散初期即扩散时间为 50 s 时, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体在钢瓶内浓度梯度较大, 其中底部 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体浓度分布最大, 摩尔分数约为 10%, 钢瓶顶部存在最小浓度, 摩尔分数为 0.1%, 浓度梯度带对比明显。扩散至 2 450 s 时即扩散中期, 钢瓶底部浓度低至 3%, 中部及顶部摩尔分数分别扩散至 2% 及 0.75%; 扩散时间至 4 775 s 时, 钢瓶中不同部位 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体摩尔分数为 2%, 认为混合气体中 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 扩散至平衡状态。当 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数为 5% 及 10% 时, 其他条件不变, 扩散均匀的时间分别为 6 600 s 及 8 800 s, 其中不同 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 气体在不同时间段不同部位 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数分布情况如表 3 所示。

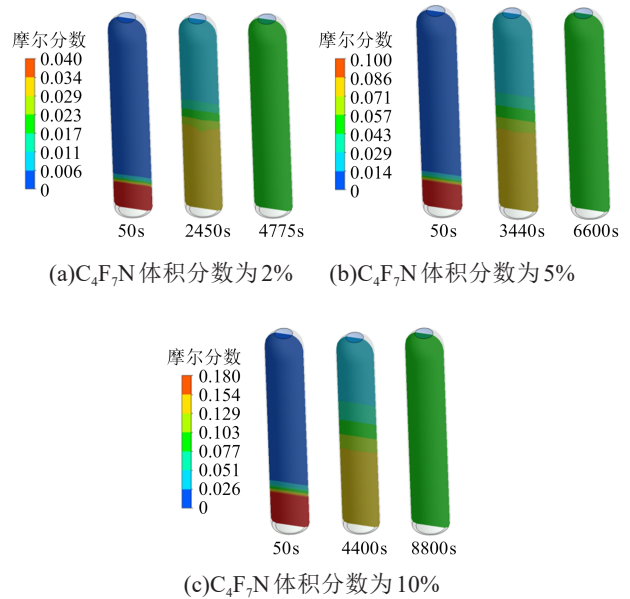


图7 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体摩尔分数随时间的分布云图

Fig.7 Cloud image of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N gas mole fraction distribution over time

## 3 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体制备实验验证及检测策略简析

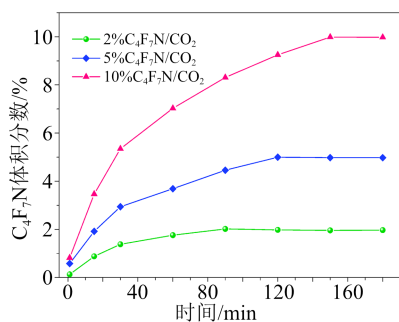
### 3.1 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体制备扩散实验验证

基于上述第 2 节流体力学仿真模拟的基础上, 为了进一步验证 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体在制备后不同时间段的扩散情况及 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体的实际浓度, 采用

表3 钢瓶内不同 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 气体随时间的扩散情况Tab.3 The diffusion of different C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> gas with time

C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N的体 积分数/%	扩散时间 /s	各部位 C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N 的体积分数/%		
		钢瓶底部	中部	顶部
2	50	10	—	0.10
	2 450	3	2	0.75
	4 775	1.98	2.01	1.99
5	50	15	—	0.60
	3 440	8	5	2
	6 600	5.07	4.96	4.95
10	50	20.10	—	—
	4 400	5.00	9	13.50
	8 800	10.10	10.07	10.02

1.2 中分压法制备系统, 分别配制 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数为 2%、5%、10% 的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体作为样品气, 混合气体总压为 600 kPa。配制完成后在不同的时间内用气体采样袋进行采样, 采样时钢瓶取气口减压阀出口压力较大, 故采样时间可忽略不计。在不同时间段对不同样气分别采样 8 次, 采用 1.3 中建立的 GC-FID 检测方法进行色谱测试, 测试结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数 2%、5%、10% 的混合气体中 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 组分扩散的平衡时间分别为 94 min (5 640 s)、122 min (7 320 s) 及 158 min (9 480 s), 均比模拟扩散平衡时间长, 但差异不大, 该结果进一步验证了模拟的合理性。差异的产生是由于实际配气过程中 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体沸点较高, 在钢瓶中以液态形式存在, 经过热交换器充分气化充入钢瓶的过程中, 增加了 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体的扩散平衡时间。

图8 不同混合气体中 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数气体随时间的变化Fig.8 Variation of volume fraction of C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N in different mixed gas with time

### 3.2 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体的均匀性评估

对上述分压法制备系统、GC-FID 检测方法、模拟及实验测试扩散平衡时间下制备的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体均匀性进行评估验证。采用样气 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 的体积分数为 10%, 制备后静置 158 min 后, 对混合气体进行 GC-FID 分析, 结果显示, 混合气体浓度的相对

标准偏差(RSD)为 0.56%, 均匀性良好。

将混合气体缓慢释放并用采样袋回收, 使钢瓶内压力逐渐降低, 记录初始压力为 600 kPa 及压力降低至 400 kPa、200 kPa 时 GC 的信号响应值, 每一压力下的浓度值重复测定 3 次, 采用  $F$  检验法对量值的稳定性进行考察<sup>[12]</sup>, 如式(6)~(8)所示。

$$F = \frac{M_{\text{间}}}{M_{\text{内}}} \quad (6)$$

$$M_{\text{内}} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (C_{ij} - \bar{C}_j)^2}{v_2} \quad (7)$$

$$M_{\text{间}} = \frac{n \sum_{j=1}^k (\bar{C}_j - \bar{C})^2}{v_1} \quad (8)$$

式(6)~(8)中:  $C_{ij}$  为每一压力下单次测定的浓度数据;  $\bar{C}_j$  为各压力下检测的浓度数据; 自由度  $v_1=2, v_2=6$ ;  $M_{\text{间}}$  为不同压力下测量结果的均方值;  $M_{\text{内}}$  为同一压力下重复测量结果的均方值;  $n$  为重复测定次数;  $\bar{C}$  为一定压力下的浓度平均值。

混合气体随压力的稳定性数据及计算结果如表 4 和 5 所示。结果表明, 混合气体放压试验的  $F$  值为 4.01, 小于查表值  $F_{0.95(v_1, v_2)}$ , 即 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体在 200、400、600 kPa 情况下稳定性良好。

表4 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体放压试验数据Tab.4 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas release pressure test data

混合气体压力/kPa	600	400	200
	10.08	10.12	10.08
$C_{ij}/\%$	10.10	10.09	10.07
	10.06	10.11	10.04

表5 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体放压试验数据计算结果Tab.5 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> mixed gas release pressure test data calculation results

参数	$MS_{\text{内}}$	$MS_{\text{间}}$	$F$	$F_{0.95(v_1, v_2)}$
数值	$3.67 \times 10^{-4}$	$1.47 \times 10^{-3}$	4.01	5.14

综上, 采用分压法及 GC-FID 技术制备的 3 种典型 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体分别在配制 100、125、160 min 后进行质量检测及应用, 可达到良好的质量控制效果, 混合气体的均匀性满足工程应用要求。

## 4 结论

(1) 分压法可满足 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体的制备需求; 建立了气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)检测方法, 标准曲线拟合系数  $R^2$  为 0.999 8, 可满足 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体的检测需求。

(2) 基于流体力学及有限元分析, 开展常温条件下 40 L 钢瓶模型内不同混合比的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体热驱动扩散模拟实验, 通过不同混合比下 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 气体的浓度云图随时间的分布变化情况, 进一步优化 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体制备过程中的检测策略。结合 GC 实验测试, 确定工业常用的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 体积分数为 2%、5% 及 10% 的 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 混合气体分别在配制 100、125、160 min 后进行质量检测及应用, 可达到良好的质量控制效果。

### 参考文献:

- [1] ZHANG B, XIONG J, CHEN L, et al. Fundamental physicochemical properties of SF<sub>6</sub>-alternative gases: A review of recent progress[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(17): 173001.
- [2] ZHAO H, LI X, ZHU K, et al. Study of the arc interruption performance of SF<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub> mixtures as a substitute for SF<sub>6</sub>[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2657-2667.
- [3] STOCKER T. Climate change 2013-The physical science basis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [4] 曾炼, 黄青丹, 王勇, 等. C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>FN/CO<sub>2</sub> 混合气体在极不均匀场下的局部放电特性[J]. 绝缘材料, 2020, 53(7): 62-67.
- [5] 李兴文, 赵虎. SF<sub>6</sub> 替代气体的研究进展综述[J]. 高电压技术, 2016, 42(6): 1695-1701.
- [6] 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.
- [7] 杨圆, 高克利, 王宝山, 等. C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体交流电晕放电分解特性[J]. 高电压技术, 2023, 49(3): 955-961.
- [8] 李兴文, 邓云坤, 姜旭, 等. 环保气体 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N 和 C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>O 与 CO<sub>2</sub> 混合气体的绝缘性能及其应用[J]. 高电压技术, 2017, 43(3): 708-714.
- [9] 宋宇, 林莘, 徐建源, 等. 高压断路器中 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体的开断性能[J]. 高电压技术, 2023, 49(3): 971-981.
- [10] OWENS J G. Greenhouse gas emission reductions through use of a sustainable alternative to SF<sub>6</sub>[C]//2016 IEEE Electrical Insulation Conference. Montreal, Canada: IEEE, 2016: 535-538.
- [11] 史荣斌, 秦炜淇, 张猛, 等. 特高压 C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> 混合气体 GIL 温度分布[J]. 高电压技术, 2022, 48(2): 698-705.
- [12] 朱会, 齐汝宾, 曾晓哲, 等. 组合称重法与分压法的 C<sub>3</sub>F<sub>10</sub>O-PFK/Air 混气制备技术研究[J]. 化学试剂, 2021, 43(1): 89-93.

收稿日期: 2023-06-07; 修回日期: 2023-07-06。

作者简介: 唐晓杰(1994-), 男(汉族), 浙江宁波人, 高级工程师, 主要从事高压绝缘气体化学及电气工程的研究; 通信作者: 曾晓哲(1984-), 男(汉族), 河南邓州人, 工程师, 主要从事气体传感技术及高压绝缘气体化学的研究。