

电晕和火花放电条件下洁净空气的分解特性研究

董翔¹, 韩晓昆¹, 衣书伟¹, 张潇¹, 杨哲¹, 周道¹, 夏博雅¹,
张腾², 裴学凯²

(1. 国网北京市电力公司检修分公司, 北京 100073;

2. 武汉大学 a. 电网环境保护全国重点实验室; b. 电气与自动化学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 基于气体组分分析法搭建了洁净空气绝缘缺陷分解实验装置, 采用傅里叶红外光谱 (FTIR) 技术对洁净空气在不同放电形式 (火花放电以及电晕放电) 以及不同气体压强下的主要特征分解组分进行了检测分析, 探索了主要分解产物的基本反应原理和路径, 并定量或定性分析了不同气体压强对洁净空气部分主要特征分解产物组分的影响。结果表明: 洁净空气在火花放电下的主要特征分解产物有 NO_2 、 NO 与 N_2O_4 , 在电晕放电下的主要特征分解产物有 O_3 、 N_2O_5 与 N_2O 。火花放电形式下气体压强的增加会影响 NO 和 NO_2 的生成比例, 在高气体压强范围内 NO 的组分占比较低, NO 选择性随气体压强的降低而增大。电晕放电条件下产生的 O_3 、 N_2O_5 与 N_2O 浓度在同一电压等级下随气体压强增大整体呈现先增大后减小的趋势, 且 N_2O_5 的产生与 O_3 浓度具有较强关联性。

关键词: 洁净空气; 分解产物; 气体压强; 气体组分分析法; 红外光谱

Study on decomposition characteristics of clean air under corona and spark discharge conditions

DONG Xiang¹, HAN Xiaokun¹, YI Shuwei¹, ZHANG Xiao¹, YANG Zhe¹, ZHOU Dao¹, XIA Boya¹,
ZHANG Teng², PEI Xuekai²

(1. State Grid Beijing Power Maintenance Company, Beijing 100073, China;

2. a. State Key Laboratory of Power Grid Environmental Protection;

b. School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A clean air insulation defect decomposition experimental device was constructed based on gas component analysis method, then the main characteristic decomposition components of clean air under different discharge form (spark discharge and corona discharge) and different gas pressure were detected and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The basic reaction principles and pathways of the main decomposition components were explored, and the effects of different pressures on the partial main characteristic decomposition components of clean air were analyzed quantitatively or qualitatively. The results show that the main characteristic decomposition products of clean air under spark discharge are NO_2 , NO , and N_2O_4 , and the main characteristic decomposition products under corona discharge are O_3 , N_2O_5 , and N_2O . The increase of gas pressure can affect the generation ratio of NO and NO_2 under the spark discharge, the proportion of NO is lower in high gas pressure range, and the NO selectivity increases with the decrease of gas pressure. The concentrations of O_3 , N_2O_5 , and N_2O generated under corona discharge show an overall trend of increase at first and then decrease with the increase of gas pressure under a same voltage level, and the generation of N_2O_5 has a strong correlation with the concentration of O_3 .

Key words: clean air; decomposition products; gas pressure; gas component analysis method; FTIR

0 引言

SF_6 作为一种具有优越电气绝缘性能和灭弧性能的绝缘介质^[1-4], 被广泛用于气体绝缘开关设备

(GIS)、气体绝缘输电线路 (GIL)、气体绝缘变压器 (GIT) 等电网输变电设备中。有数据显示, 中国电力装备工业领域每年需要约 1 万吨的 SF_6 绝缘气体^[5]。但 SF_6 具有较强的温室效应, 全球升温潜势 (GWP) 是 CO_2 的 2.35 万倍, 自然降解时间长达 3 200 年^[6]。因此, 自 2016 年巴黎协定颁布以来, 欧盟等国

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52377155); 国家重点研发计划项目 (2021YFB2401400)。

家提高了温室气体排放的标准,禁止采用GWP为10或以上的温室气体。为响应国家实现2030年碳达峰和2060年碳中和的双碳目标^[7],寻找能够在高压绝缘电力行业替代SF₆的绝缘气体或绝缘技术方案势在必行。

近年来,国内外学者针对国际电力行业绝缘气体评价标准,以低GWP和臭氧消耗潜势(ODP)、环保无毒、高绝缘强度和强灭弧能力等为约束条件对一些潜在新型环保SF₆替代气体和混合气体技术方案进行了研究。郑宇等^[8]研究了温度对全氟异丁腈与二氧化碳(C₄F₇N/CO₂)混合气体的影响,并考虑温度变化建立了计算模型,分析了不同温度下C₄F₇N/CO₂混合气体的放电场强。唐炬等^[9]开展了400~475℃过热温度范围内C₃F₁₀O热解后的复原实验,并对比了C₃F₁₀O与SF₆气体的分解特性,对C₃F₁₀O及其主要热解组分的浓度进行了痕量级检测。P PIETRZAK等^[10]针对电弧稳定性及其电压、电流参数研究了SF₆与N₂混合气体的绝缘性能,评估了该混合气体作为环保绝缘SF₆替代气体的潜力。

洁净空气是一种零碳无氟的气体绝缘方案^[11-12],由79%N₂和21%O₂组成,具有高稳定性和低液化温度且GWP为0。另外洁净空气是一种无毒无害的绝缘介质,经过简单过滤后即可直接排放到大气中,不会对环境造成伤害。而含氟类绝缘气体的处理需要将其过滤抽真空,并储存至专用气瓶设备中,处理过程较复杂且成本相对较高^[13]。因此,将洁净空气应用于GIS、GIL、GIT等电力设备中在保护环境和后期处理经济性方面具有明显的优势。目前,国内外部分学者对洁净空气的分解特性进行了初步的研究。陈林聪等^[14]通过仿真和实验研究了空气的初步分解组分及其产生机理。李康等^[15]搭建针-板缺陷模型,研究了湿度对大气体压强下空气局部放电过程中衍生气体生成规律的影响。张晓星等^[16]对空气开关柜的绝缘性能进行了检测和诊断,研究了分解组分和产气率与放电量的关联特性。但少有关于气体压强对洁净空气分解特性影响的研究,且对不同放电形式下的分解产物种类研究不够全面。

目前对电气设备绝缘故障缺陷诊断检测的方法主要有暂态对地电压法^[17]、超声波法^[18-19]和气体组分分析法^[20]等。其中气体组分分析法^[21-24]是一种基于气体化学变化的原理,通过检测绝缘气体在放

电过程中产生的衍生物气体组分特征来识别放电故障的方法,可以通过提取分解气体组分的种类、体积分数和产气速率等参数,分析特征分解产物参数与电气设备绝缘故障缺陷类型和严重程度的关联特性。气体组分分析法中的傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)技术^[25-26]具有检测适用范围广、操作流程简单、检测精度高以及检测速度快等优点。相比于其他方法,气体组分分析法具有抗干扰能力强、故障类型辨识性高等优点,近年来被广泛应用于环境实时检测和SF₆等绝缘气体的电气绝缘设备故障缺陷诊断与监测。

本研究基于气体组分分析法,搭建洁净空气绝缘缺陷分解实验装置,利用FTIR技术对不同放电条件(电晕放电与火花放电)和不同气体压强下洁净空气的分解特性、分解组分和化学反应路径进行研究,为洁净空气未来在GIL、GIS和GIT等电力设备中的应用,以及高气体压强工况下洁净空气电力设备绝缘缺陷的在线监测和诊断提供理论和技术支撑。

1 实验

1.1 实验环境及实验平台

本研究所有的实验均在室温(25±0.1)℃、空气相对湿度为50%的环境下进行,实验气体为洁净干燥空气(N₂和O₂体积分数分别为79%和21%)。放电腔室由不锈钢腔体、聚四氟乙烯绝缘材料以及密封玻璃窗构成,具有高密封性,能够进行密封高气体压强实验。洁净空气电晕放电和火花放电实验的电源分别采用佳曼直流高压电源(H2105-30-17型)和灵枫纳秒脉冲高压电源(HVP-20P型),采用BRUKER傅里叶变换红外光谱仪(INVENIO型)对洁净空气的分解产物进行检测,并采用Tektronix示波器(TBS2000B型)对放电实验过程中的电压和电流信号进行测量。进行低气体压强实验时使用抽气泵对放电腔室进行抽气减压。整体实验装置结构图如图1所示。

1.2 实验步骤

(1)向放电腔室内注入空气,静置数小时后进行气密性检测,确保放电腔室的气密性。实验前使用无水乙醇对放电腔体进行清洁,清除腔体中的残留物,并在每次实验前冲入氮气进行洗气,避免其他物质对实验结果产生影响。

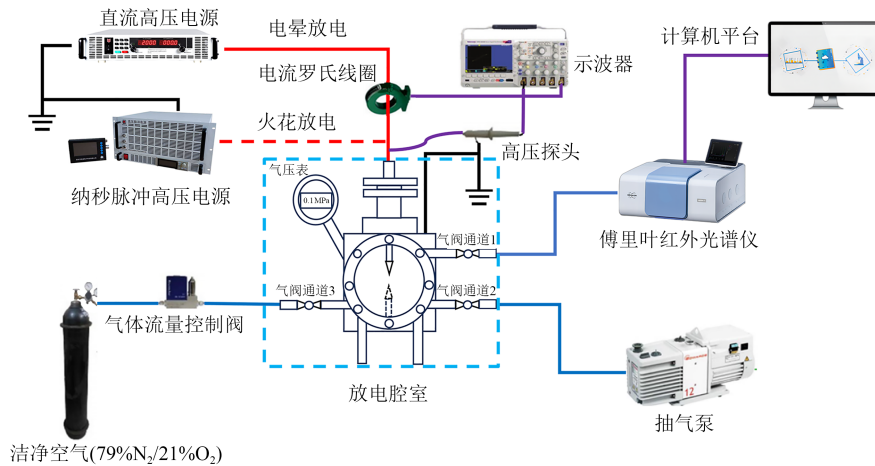


图1 实验装置整体结构图

Fig.1 Overall structure diagram of experimental device

(2) 充入洁净空气。进行高气体压强实验时关闭放电腔室出气阀门，待内部气体压强超过预定值时关闭进气阀，再通过螺旋微调阀将内部气压调整至实验目标气压。进行低气体压强实验时充入洁净空气后关闭进出气阀门，再使用抽气泵进行负压调整。

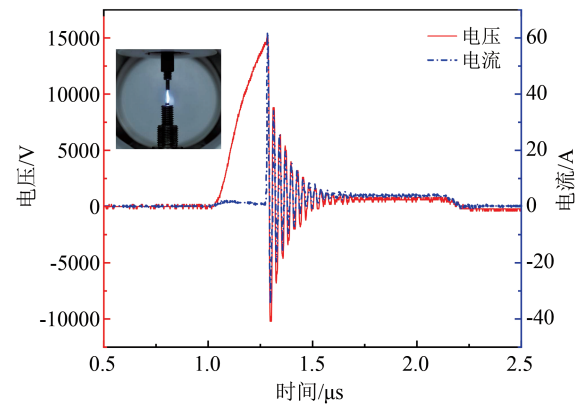
(3) 调整好气体压强后，根据实验所需的放电形式调整电极结构及其间距。对于洁净空气在不同气体压强条件下的火花放电实验，将针-针电极的间隙设置为 1 mm，脉冲电源的频率设置为 1 kHz，脉冲宽度设置为 1 000 ns，脉冲的上升沿和下降沿时间均为 50 ns。此外，串联一个 5 kΩ 的电阻，分别在 17、18、19、20 kV 电压条件下进行放电。对于电晕放电实验，调整为单针电极结构，并采用直流电源，将电压设定为 27 kV，同时串联一个阻值为 10 MΩ 的电阻进行放电。

(4) 待放电结束后，先关闭电源，使用傅里叶红外光谱仪测量背景通道，之后打开腔室阀门缓慢放出待测气体，同时在计算机端进行测量操作。

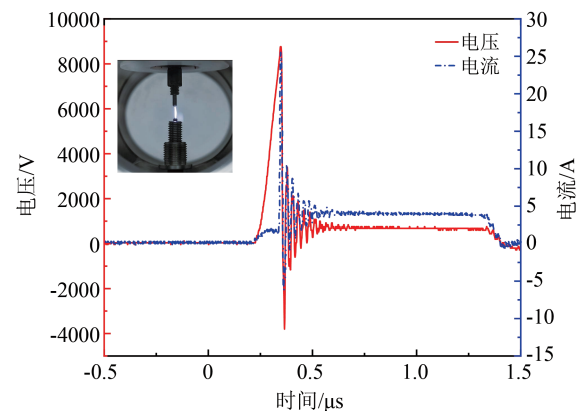
2 实验结果及分析

2.1 不同气体压强条件下洁净空气火花放电特征产物的 FTIR 分析

图 2 为 0.300 MPa 与 0.100 MPa 气体压强条件下洁净空气火花放电的典型电压-电流波形和放电图像，预设脉冲电压为 19 kV，当洁净空气发生气隙击穿时，立即降低施加电压。从图 2 可以看出，在 0.300 MPa 气体压强条件下电流上升到峰值时接近 62 A，随后电流波形呈正负脉冲交替出现，电流幅值



(a) 0.300 MPa



(b) 0.100 MPa

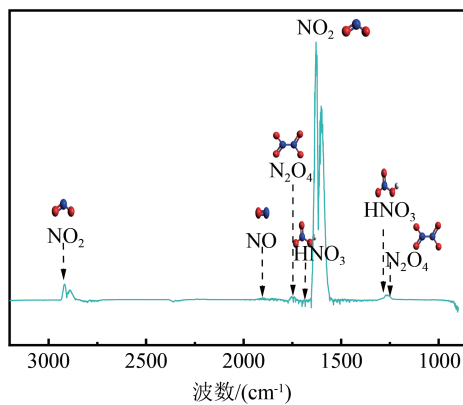
图2 不同气体压强下洁净空气火花放电的电压-电流波形及放电图像

Fig.2 Voltage-current waves and discharge images of clean air after spark discharge under different gas pressure

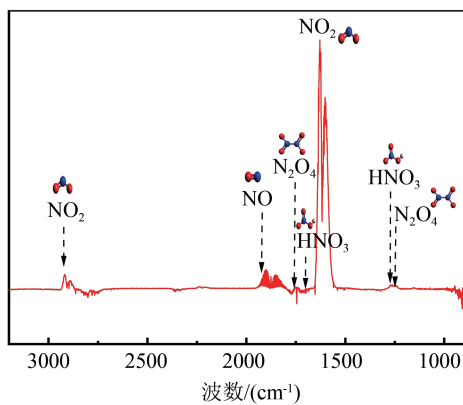
逐渐降低，电流脉冲宽度逐渐增大，最终趋于平缓。当气体压强为 0.100 MPa 时，电流波形呈现类似的变化趋势。

为研究不同气体压强下洁净空气火花放电的

分解产物,通过傅里叶红外光谱对不同气体压强下洁净干燥空气火花放电 5 min 后的稳定产物进行分析。为保证大气压强及负压条件下实验腔室内部分解气体能够自动流入 FTIR 中进行测量,需在实验放电结束后向放电腔室内充入氮气使内部压强增大。由于外加充入氮气降低了原本分解气体的浓度,需要在测量后进行前后浓度倍数换算。在 0.100 MPa 气体压强下放电后充入氮气升至 0.200 MPa 时,浓度缩小 2 倍,归算需扩大 2 倍;在 0.075 MPa 增压至 0.150 MPa 时,浓度缩小 2 倍,归算需扩大 2 倍;在 0.050 MPa 下放电后充入氮气增压至 0.200 MPa,浓度缩小 4 倍,归算需扩大 4 倍;在 0.025 MPa 下放电后充入氮气增压至 0.200 MPa 时,浓度缩小 8 倍,归算需扩大 8 倍。不同气体压强下洁净干燥空气火花放电 5 min 后的稳定产物红外图谱如图 3 所示。



(a) 0.300 MPa



(b) 0.100 MPa

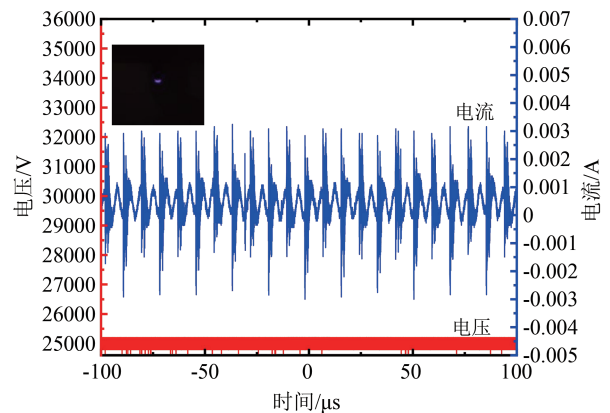
图 3 洁净空气火花放电 5 min 后特征产物的 FTIR
Fig.3 FTIR of characteristic products of clean air after spark discharge for 5 min

从图 3 可以看到,在波数为 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 及 $2\ 916\ \text{cm}^{-1}$ 附近具有明显特征峰,对应的气体物质为 NO_2 ;在 $1\ 860\sim 1\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 波段具有明显特征峰,对应的

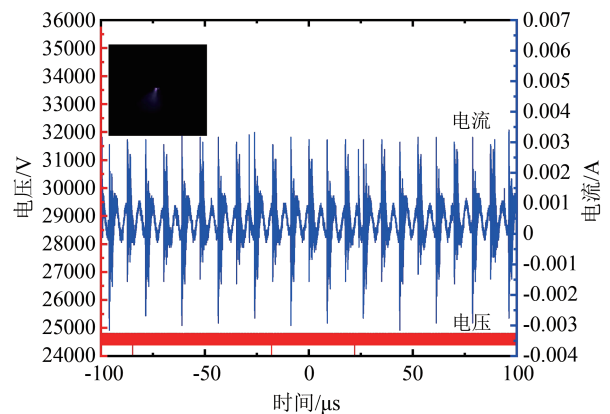
物质为 NO ;在波数 $1\ 261\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 763\ \text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收峰对应的物质为 N_2O_4 ;此外还检测到了部分 HNO_3 ,这可能是由于进行 FTIR 检测时混入了部分空气。对比高气体压强 0.300 MPa 与低气体压强 0.100 MPa 下的 FTIR 可以看到,高气体压强条件下 NO 的红外吸收峰较弱,但仍有一定峰值,而当气体压强降低为 0.1 MPa 时, NO 的红外吸收峰相对较明显。综上所述,洁净空气在火花放电条件下的主要特征分解产物为 NO_2 、 NO 以及 N_2O_4 ,并且气体压强可能会影响这些特征分解产物的浓度。

2.2 不同气体压强条件下洁净空气电晕放电特征产物的 FTIR 分析

图 4 为 0.200 MPa 与 0.100 MPa 气体压强下洁净空气电晕放电的电压-电流波形及放电图像,其中直流电压源设置为 27 kV。从图 4 可以看到,直流电晕放电的电流波形整体呈现脉冲特性,在施加较高直流高电压后,针尖处电场强度的增大对局部间



(a) 0.200 MPa



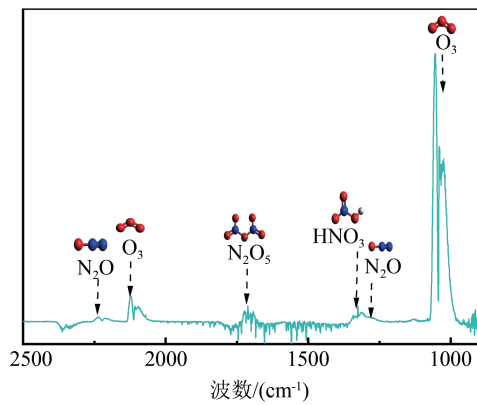
(b) 0.100 MPa

图 4 不同气体压强下洁净空气电晕放电的
电压-电流波形及放电图像

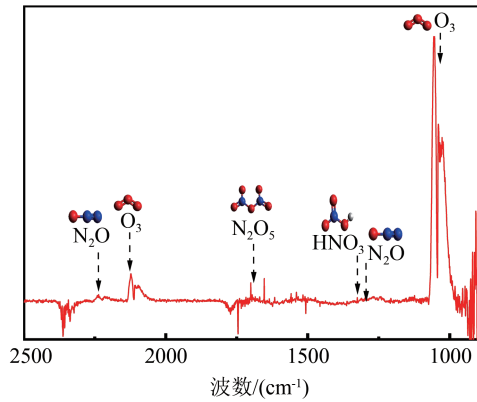
Fig.4 Voltage-current waves and discharge images of clean air after corona discharge under different gas pressure

隙颗粒造成电离作用,使得大量的电子汇入电极,因此电流急剧上升。

为研究不同气体压强下洁净空气电晕放电的分解产物,通过傅里叶红外光谱对洁净干燥空气电晕放电 5 min 后的稳定产物进行检测,结果如图 5 所示。从图 5 可以看到,在 0.100 MPa 和 0.200 MPa 气体压强下,洁净空气的特征产物种类相同。在图谱的 $980\sim 1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 以及 $2\ 000\sim 2\ 100\text{ cm}^{-1}$ 波段内具有明显特征峰,对应的气体物质为 O_3 ,在 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 附近的红外特征吸收峰对应的气体物质为 N_2O_5 ,在 $1\ 280\text{ cm}^{-1}$ 处及 $2\ 220\sim 2\ 250\text{ cm}^{-1}$ 波段的红外特征吸收峰对应的气体物质为 N_2O ,以上结果表明洁净空气在电晕放电条件下的主要特征分解产物为 O_3 、 N_2O_5 、 N_2O ,其中 O_3 吸收峰最为突出,是洁净空气电晕放电的主要分解产物。



(a) 0.200 MPa



(b) 0.100 MPa

图5 洁净空气电晕放电 5 min 后特征产物的 FTIR

Fig.5 FTIR of characteristic products of clean air after corona discharge for 5 min

2.3 洁净空气放电基本原理及火花放电与电晕放电主要特征产物生成路径机理分析

气体放电是带电粒子受到电场的作用获得加

速能量后,与放电气体中的中性粒子和分子相互碰撞的过程。洁净空气的分解过程^[27-28]主要包含电子碰撞和化学链反应,其中电子碰撞包括电子激发、电子碰撞电离、电子与离子之间复合、电荷交换、电子碰撞解离、电子吸附等过程,如表 1 所示。

表 1 洁净空气的相关电子碰撞反应

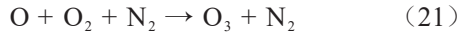
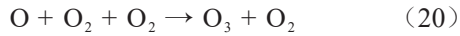
Table 1 The related electron collision reactions in clean air

反应类型	反应式	编号
电子碰撞解离	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + e$	(1)
	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{D}) + e$	(2)
	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$	(3)
	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}({}^2\text{D}) + e$	(4)
电子激发	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}^3) + e$	(5)
	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3) + e$	(6)
	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{C}^3) + e$	(7)
	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{a}^1) + e$	(8)
	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{b}^1) + e$	(9)
电子碰撞电离	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e + e$	(10)
	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e + e$	(11)
	$e + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + e + e$	(12)
电子碰撞吸附	$e + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + e + e$	(13)
	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$	(14)
	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}({}^2\text{D})$	(15)
	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}({}^2\text{P})$	(16)
	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}$	(17)
	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{D})$	(18)
	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{S})$	(19)

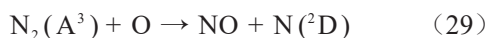
在洁净空气放电过程中,当电场对气体施加能量时,由于 O_2 的解离能 (4.81 eV) 小于 N_2 的解离能 (9.79 eV)^[29],获得能量而加速运动的自由电子会首先与 O_2 分子发生电子碰撞,解离得到单 O 原子以及激发态氧原子 $\text{O}({}^1\text{D})$,如表 1 中式 (1)~(2) 所示。随着电子能量的增大,自由电子与 N_2 分子发生碰撞解离得到单 N 原子和激发态氮原子 $\text{N}({}^2\text{D})$,如表 1 中式 (3)~(4) 所示。随着放电的进行, O 原子及 $\text{O}({}^1\text{D})$ 、N 原子及 $\text{N}({}^2\text{D})$ 的数量越来越多,后续与空气中的其他组分以及分解产生的中间物质发生氮氧化物及臭氧等反应生成物。

由于不同形式气体在等离子体放电环境中的电子能量以及放电气体温度具有差异性,洁净空气在不同放电类型下的特征分解产物也不同。洁净空气电晕放电的电子能量以及气体温度相对较

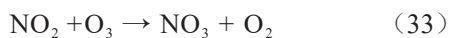
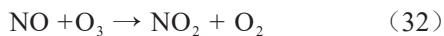
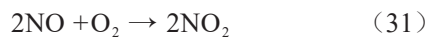
低^[30],自由碰撞O₂分子产生的单O原子会与空气中的氧气发生反应生成O₃,反应式如式(20)与式(21)所示。



部分高能电子会持续碰撞N₂分子,累积生成越来越多的氮原子N、激发态氮原子N(²D)与激发态氮分子N₂(A³)、N₂(B³)、N₂(C³)等粒子,如表1中式(5)~(7)所示。该部分含氮粒子会与单O原子,O(¹D),激发态氧分子O₂(a¹)、O₂(b¹),空气中的氧气以及反应生成的O₃发生反应初步生成NO,反应式如式(22)~(29)所示。

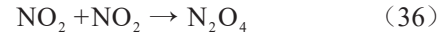


初步生成的NO会继续与具有氧化能力的氧原子O、空气中的O₂以及洁净空气电晕放电产生的O₃发生氧化反应生成NO₂,如式(30)~(32)所示,式(30)中M表示背景气体的中性分子。由于洁净空气电晕放电时会产生大量的O₃,上述产生的NO₂会与O₃继续发生氧化反应生成NO₃,如式(33)所示,NO₃会与NO₂进一步反应生成N₂O₅,如式(34)所示,NO₂还会与N原子发生反应生成部分N₂O,如式(35)所示。因此,洁净空气在电晕放电下的分解产物以O₃为主,其次是由O₃氧化作用产生的N₂O₅,以及部分N₂O。



洁净空气火花放电时等离子体的电子能量以及放电气体温度相对较高^[31],由于O₃对温度很敏感,高温条件下容易发生分解,且火花放电过程中产生大量的氮氧化物如NO会与产生的O₃充分进行反应,使得O₃猝灭,如反应式(32)所示。NO还可以与电子碰撞氧气解离生成的O原子以及氧气发生

反应生成部分NO₂。此外,在傅里叶红外图谱中检测到N₂O₄的存在,这是由NO₂之间相互反应生成的,如式(36)所示。因此,洁净空气在火花放电下的分解产物以NO₂为主,其次为NO以及N₂O₄。



3 分析与讨论

3.1 洁净空气火花放电条件下主要特征分解产物分析

3.1.1 不同气体压强条件下洁净空气火花放电主要特征分解气体产物分析

图6为洁净空气在不同电压等级下发生火花放电时,在0.025、0.050、0.075、0.100、0.150、0.200、0.250、0.300 MPa气体压强下其主要特征分解气体产物NO₂与NO浓度的变化情况。

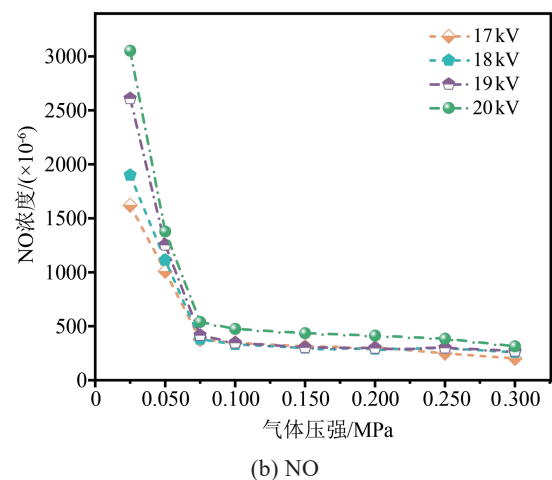
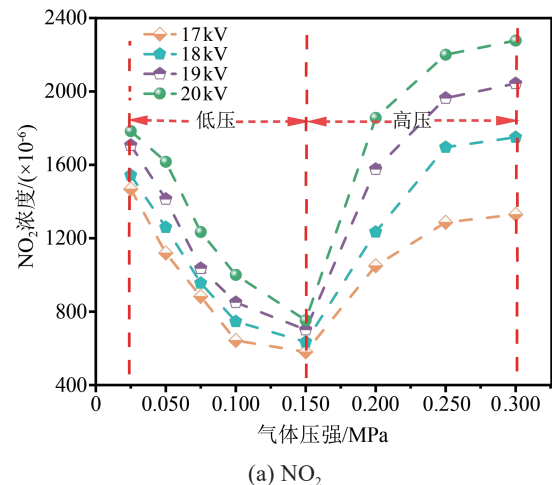


图6 不同气体压强下洁净空气火花放电特征分解气体的浓度变化

Fig.6 Change of the characteristic decomposition gas concentration in clean air after spark discharge under different gas pressure

从图6可以看到, NO_2 的浓度在相对低气体压强范围(0.025~0.150 MPa)与相对高气体压强范围(0.150~0.300 MPa)内呈现出不同的变化趋势: NO_2 的浓度在相对高气体压强范围内随气体压强的升高而增大, 在相对低气体压强范围内随气体压强的降低而增大。在测试气体压强范围内 NO 的浓度随气体压强升高呈减小趋势, 且在相对低气体压强范围内随气体压强升高而显著减小, 在相对高气体压强范围内随气体压强升高呈现略微减小的趋势。此外, 在相对高气体压强范围内, NO_2 气体浓度比 NO 气体浓度高很多, 而在相对低气体压强范围内 NO_2 气体浓度与 NO 气体浓度差值较小, 且在 0.025 MPa 气体压强条件下二者的相对大小发生变化, NO 气体浓度高于 NO_2 气体浓度。

图7统计了不同气体压强条件下洁净空气火花放电特征分解气体产物 NO_2 与 NO 的总氮氧化物 NO_x 浓度及 NO 的选择性, NO 选择性可由式(37)求得, 其中 c_{NO} 与 c_{NO_2} 分别代表特征分解产物 NO 与 NO_2 的浓度。

$$\text{NO}_{\text{selective}} = \frac{c_{\text{NO}}}{c_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2}} \quad (37)$$

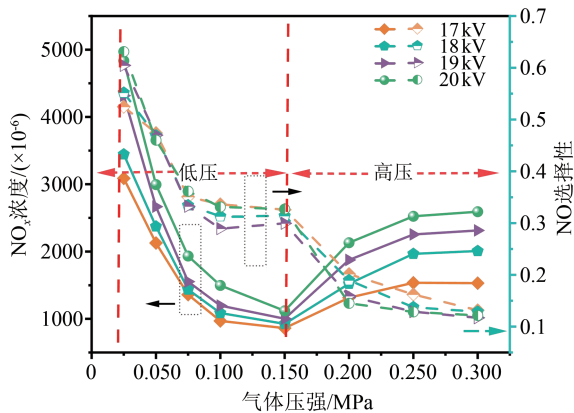


图7 不同气体压强下 NO_x 浓度与 NO 的选择性

Fig.7 The NO_x concentration and selectivity of NO under different gas pressure

从图7可以看到, 总氮氧化物 NO_x 浓度在 0.150 MPa 时出现最低值, 在相对低气体压强范围内随气体压强降低而快速增大, 特别是在 0.05 MPa 及 0.025 MPa 气体压强条件下显著增大; 在相对高气体压强范围内随气体压强升高而增大, 但增大趋势相对平缓。 NO 的选择性随气体压强的升高整体呈下降趋势, 表明不同气体压强下洁净空气火花放电的特征气体分解产物组分占比发生了变化, 气体压强的变化会影响 NO 和 NO_2 的生成比例。在相对低

气体压强范围内 NO 的占比较高, NO_2 占比较低, 在相对高气体压强范围内 NO 的占比较低, NO_2 的占比较高。当气体压强为 0.050 MPa 时, NO 的选择性接近于 0.5。值得注意的是, 当气体压强为 0.025 MPa 时, NO 的选择性大于 0.5, 表明 0.025 MPa 气体压强条件下特征分解气体产物主要组分发生变化, 以 NO 为主。

在相对低气体压强范围内 NO_x 浓度随气体压强降低而呈现增大趋势, 这可能是由于在同一放电电压下, 放电腔室的气体分子密度随气体压强的降低而减小, 使得整体放电的约化场强随气体压强降低而增大, 导致洁净干燥空气在火花放电条件下的放电程度加剧, 分解为更多的氮氧化物。而在相对高气体压强范围内 NO_x 浓度随气体压强升高呈现增大趋势, 这可能是由于在同一放电腔室体积条件下, 气体压强的增大使得放电环境中气体分子密度增大, 提高了洁净空气在火花放电条件下气体放电粒子的碰撞概率以及能量交换概率, 促进了洁净干燥空气分解产生氮氧化物的 Zeldovich 反应^[32-33], 使其在放电过程中产生的 NO_x 浓度增大。但是在同一放电电压下, 在相对高气体压强范围内 NO_x 浓度随气体压强升高而增大的变化趋势趋于平缓, 这表明同一放电电压下气体压强增大对氮氧化物生成的促进作用有一定限制, 过高的气体压强反而会抑制洁净干燥空气放电分解过程的发展。

气体压力的变化会影响洁净空气火花放电特征分解产物 NO_2 与 NO 的组分占比, 高气体压强条件下 NO 浓度较低, NO_2 浓度较高, 且随气体压强的降低, NO 的占比整体呈现逐渐变大的趋势, 这可能是由于洁净干燥空气火花放电除了产生稳定特征分解气体产物 NO 和 NO_2 外, 还会产生一定量的具有强氧化能力的臭氧及氧原子。根据 Zeldovich 反应机制, 洁净空气在放电产生氮氧化物的过程中首先生成 NO , NO_2 由 NO 转化而来, 空气中的 O_2 、反应过程中产生的部分 O_3 与 O 原子会与特征分解气体产物 NO 发生氧化反应, 使 NO 向 NO_2 进行部分转化, 如式(30)~(32)所示, 其中大部分的 O_3 会被氮氧化物猝灭或分解。同一放电电压下, 气体压强的升高可能使得放电腔室内 O_2 浓度升高, 在反应过程中产生更多具有氧化能力的 O_3 或 O 原子, 因此在相对高气体压强范围内洁净空气火花放电过程中产生的 NO 大部分会向 NO_2 转化, 使 NO 浓度降低。而随气体压强的降低, 放电腔室内 O_2 浓度降低, 放电

过程中产生更少的 O_3 和 O 原子,使得 NO 向 NO_2 的转化程度降低,因此在相对低气体压强范围内 NO 的浓度随气体压强降低而增大,甚至在 0.025 MPa 条件下超过 NO_2 浓度,成为主要的特征分解产物。

3.1.2 不同电压条件下洁净干燥空气火花放电特征气体产物分析

图8为洁净空气在不同气体压强下发生火花放电时,在17、18、19、20 kV放电电压下其特征分解气体产物 NO_2 与 NO 浓度的变化。

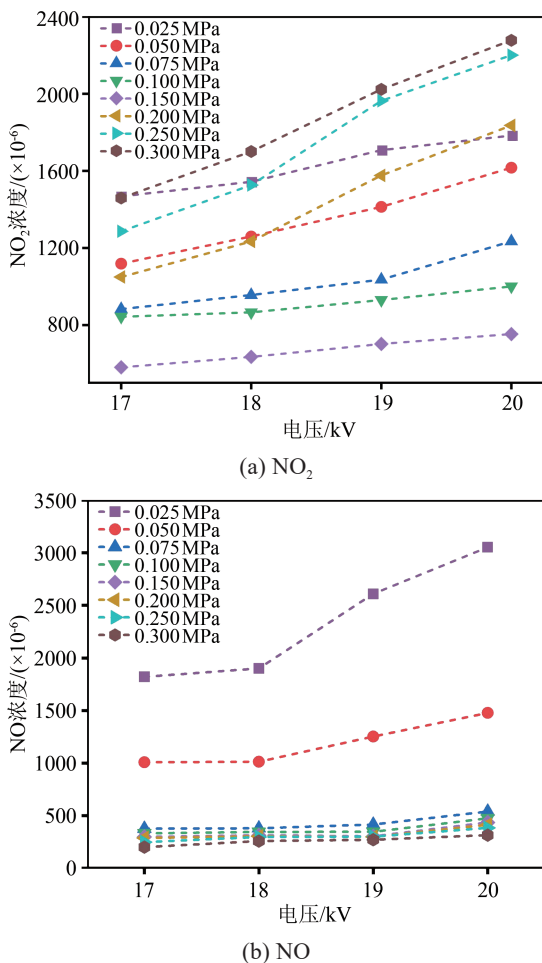


图8 不同电压条件下 NO_2 与 NO 的浓度变化
Fig.8 Change of the concentration of NO_2 and NO under different voltage conditions

从图8可以看到,在同一气体压强条件下, NO_2 与 NO 的浓度随放电电压的增大整体均有不同程度的增大: NO_2 浓度在高气体压强条件下(0.300、0.250、0.200 MPa)随电压增大变化显著;而 NO 浓度在低气体压强(0.025 MPa、0.050 MPa)条件下随电压增大变化显著,在气体压强高于0.075 MPa条件下整体浓度变化较小。还可以观察到,在较低放电

电压(17~18 kV)下 NO_2 与 NO 浓度增大的程度比较高放电电压(18~20 kV)下的增大程度要小,表明洁净空气发生火花放电时在低电压等级范围内增大电压对 NO_2 及 NO 浓度增大的促进作用较小,在高电压等级范围内增大电压对 NO_2 和 NO 浓度增大的促进作用较大。这可能是因为 N_2 的解离能(9.79 eV)相对较高,所有氮氧化物的生成依赖于初始电子碰撞产生的 N 原子和激发态氮原子 $N(^2D)$,而低电压范围内高能电子数量占比较低,自由电子与 N_2 分子发生碰撞产生 N 原子和 $N(^2D)$ (如式(1)~(2)所示)的概率相对较低,因此在较低电压范围内电压等级增大对 NO_2 及 NO 生成的促进作用较小。当电压等级增大到一定程度后,高电压范围内高能电子数量占比增大,产生了更多 N 原子和 $N(^2D)$,因此高电压范围内电压等级的增大对 NO_2 及 NO 生成的促进作用较大。

3.2 洁净空气电晕放电条件下主要特征分解产物分析

3.2.1 不同气体压强条件下洁净空气电晕放电分解气体产物 O_3 的定量分析

在27 kV电压、不同气体压强条件下洁净空气电晕放电1、3、5 min后主要特征分解产物 O_3 的浓度变化如图9所示。

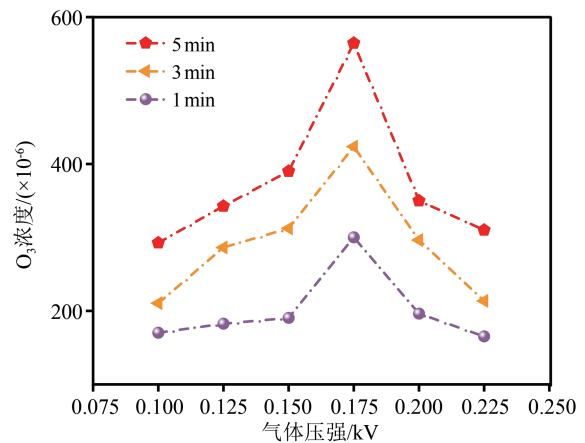


图9 不同气体压强下洁净空气电晕放电1、3、5 min后 O_3 的浓度变化

Fig.9 Change of the O_3 concentration in clean air after corona discharge for 1, 3, and 5 min under different gas pressure

从图9可以看到, O_3 浓度随气体压强升高呈现出先增大后减小的趋势,放电5 min时 O_3 的浓度增幅最明显,先从0.100 MPa下的 292×10^{-6} 增大到0.175 MPa下的 564×10^{-6} ,然后随气体压强的升高, O_3 浓度随之减小。同一电压等级下 O_3 浓度随气体

压强升高的变化趋势是非线性的,这可能是由于低气体压强范围内随气体压强的升高,放电腔室内气体分子密度增大,电子与氧气分子的碰撞频率升高,促进了 O_2 的电离和激发,从而根据反应式(3)~(4)产生了更多 O 原子,进而导致反应式(20)~(21)的正向反应速率提高,促进了 O_3 的生成。而在高气体压强范围内,由于放电腔室内气体密度的增大导致气体分子之间距离减小,电子的自由行程缩短,降低了电子与氧气的有效碰撞次数,从而抑制了氧气的有效碰撞电离,导致 O_3 的浓度随气体压强升高而减小。

3.2.2 不同气体压强条件下洁净空气电晕放电分解气体产物 N_2O_5 的定性分析

为研究不同气体压强对电晕放电分解产物中 N_2O_5 浓度的影响,根据不同气体压强条件下的傅里叶变换红外图谱对 N_2O_5 的相对浓度进行定性分析。由图5中关于电晕放电特征产物的FTIR可知, N_2O_5 的红外吸收波段在 1720 cm^{-1} 附近,因此统计了洁净空气电晕放电特征分解产物在不同气体压强下 $1650\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内的FTIR,如图10所示。

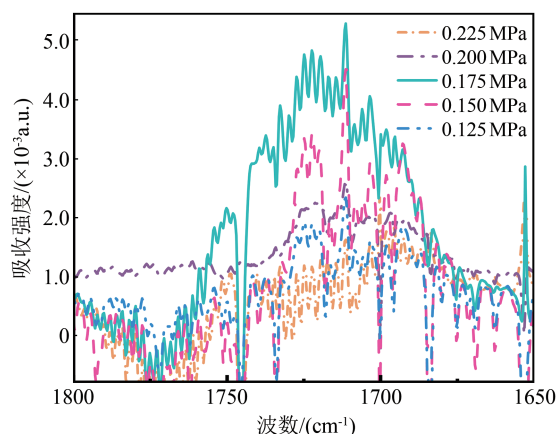


图10 不同气体压强下洁净空气电晕放电5 min后 N_2O_5 浓度定性分析

Fig.10 Qualitative analysis of N_2O_5 concentration in clean air after corona discharge for 5 min under different gas pressure

从图10可以看到,不同气体压强下 1720 cm^{-1} 附近红外吸收峰的相对吸光度变化趋势与 O_3 浓度随气体压强的变化趋势相同,在气体压强为 0.175 MPa 时相对吸光度达到最大,这表明 N_2O_5 产物的形成过程与 O_3 浓度具有较强的关联性。由洁净空气分解的基本原理可知,洁净空气电晕放电特征分解产物 N_2O_5 是由于 O_3 将放电过程中产生的 NO 进一

步氧化成不同氮氧化物如 NO_2 与 NO_3 ,然后由该部分高价态氮氧化物反应组合得到。 O_3 浓度的增大使得更多的 NO 向高价态氮氧化物转化,进而导致 N_2O_5 浓度随 O_3 浓度的变化而变化,同时也验证了上述洁净空气电晕放电主要产物 O_3 浓度随气体压强升高而先增大后减小的结论的正确性。

4 结论

(1)洁净空气在不同放电形式下的特征分解产物有明显差异,在火花放电条件下的主要特征分解产物为 NO_2 、 NO 和 N_2O_4 ,在电晕放电条件下的主要特征分解产物为 O_3 、 N_2O_5 和 N_2O 。

(2)洁净空气经过放电后会产生 N 、 O 原子的激发态粒子,这些相关粒子在不同放电条件下会进一步发生不同的化学反应。电晕放电的气体温度相对较低, O 原子与 O_2 分子反应生成 O_3 为主要的反应机制,同时产生的总氮氧化物 NO_x 会被大量的 O_3 氧化成 N_2O_5 。而火花放电的气体温度相对较高, N 原子或激发态粒子生成 NO_x 为主要的反应机制,放电过程产生的 O_3 受到高温和 NO_x 猝灭的作用进而分解。因此,洁净空气在电晕放电和火花放电的主要稳定分解产物不同。

(3)洁净空气在火花放电过程中产生的特征分解产物在高气体压强范围内主要以 NO_2 为主, NO 浓度随气体压强降低整体呈增大趋势,当气体压强降低至 0.050 MPa 时, NO 选择性大于 0.5 ,分解产物主要以 NO 为主。电晕放电条件下产生的 O_3 、 N_2O_5 浓度在同一电压等级下随气体压强升高整体呈现先增大后减小的趋势,且 N_2O_5 的产生与 O_3 浓度具有较强关联性。

参考文献 References

- [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.
ZHOU W J, ZHENG Y, GAO K L, et al. Progress in researching electrical characteristics of environment-friendly insulating gases [J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(10): 3114-3124.
- [2] 肖淞,石生尧,林婧桐,等.“碳达峰、碳中和”目标下高压电气设备中强温室绝缘气体 SF_6 控制策略分析[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(1): 339-358.
XIAO S, SHI S Y, LIN J T, et al. Analysis on the control strategy of the strong greenhouse insulating gas SF_6 in high-voltage electrical equipment under the goal of "emission peak and carbon neutrality"[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(1): 339-358.
- [3] 沈腾达,周文俊,王宝山,等. SF_6 替代气体的分子构效关系研究进

- 展[J]. 绝缘材料,2022,55(6):1-5.
- SHEN T D, ZHOU W J, WANG B S, et al. Research progress on molecular structure-activity relationship of SF₆ substitute gas[J]. *Insulating Materials*,2022,55(6):1-5.
- [4] 李臻,周舟,龚尚昆,等. SF₆分解特性及分解产物检测方法研究进展[J]. 广东电力,2016,29(5):67-76.
- LI Z, ZHOU Z, GONG S K, et al. Research progress on decomposition characteristics and detection methods of SF₆ decomposition products[J]. *Guangdong Electric Power*,2016,29(5):67-76.
- [5] IPCC. Climate change 2021: the physical science basis. contribution of working group I to the IPCC sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[M]. Cambridge, UK:Cambridge University Press,2021.
- [6] 程显,陈占清,葛国伟,等. 基于SF₆替代气体的高压混合断路器开断特性[J]. 高电压技术,2017,43(12):3862-3868.
- CHENG X, CHEN Z Q, GE G W, et al. Breaking characteristics of high voltage hybrid circuit breakers based on SF₆ alternative gas[J]. *High Voltage Engineering*,2017,43(12):3862-3868.
- [7] 中国国务院应对气候变化司. 中华人民共和国气候变化第一次两年更新报告[R]. 北京:国家应对气候变化战略研究和国际合作中心,2016.
- Department of Climate Change, The State Council of China. The first biennial update report on climate change of the People's Republic of China[R]. Beijing: National Climate Change Strategy Research and International Cooperation Center,2016.
- [8] 郑宇,周文俊,喻剑辉,等. 温度对C₄F₇N/CO₂混合气体工频放电场强的影响规律[J]. 电工技术学报,2020,35(1):52-61.
- ZHENG Y, ZHOU W J, YU J H, et al. Influence of temperature on power frequency discharge field intensity of C₄F₇N/CO₂ mixed gas[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2020,35(1):52-61.
- [9] 唐炬,唐博文,李伟,等. 环保绝缘气体C₅F₁₀O分解及复原性能研究现状及展望[J]. 中国电机工程学报,2022,42(3):1210-1223.
- TANG J, TANG B W, LI Y, et al. Research status and prospect of decomposition and recovery performance of environmental insulation gas C₅F₁₀O[J]. *Proceedings of the CSEE*,2022,42(3):1210-1223.
- [10] PIETRZAK P, ENGELBRECHT J T, SIMKA P, et al. Voltage-current characteristic of free burning arcs in SF₆ alternative gas mixtures[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*,2022,50(11):4744-4752.
- [11] 鞠关权,李德军,刘志民,等. 环保型高压开关设备洁净空气质量检测[J]. 高压电器,2023,59(9):184-192.
- JU G Q, LI D J, LIU Z M, et al. Clean air quality detection of environmental protection high voltage switchgear[J]. *High Voltage Apparatus*,2023,59(9):184-192.
- [12] 王克胜,赵彦平,原帅,等. 基于电场计算及模态分析的220kV GIS盆式绝缘子裂纹缺陷检测方法研究[J]. 电网与清洁能源, 2021,37(8):32-38,47.
- WANG K S, ZHAO Y P, YUAN S, et al. The crack defect detection method of 220 kV GIS basin-type insulators based on electric field calculation and modal analysis[J]. *Power system and clean energy*,2021,37(8):32-38,47.
- [13] 李德军,沈威, KUSCHEL M, 等. 一种采用洁净空气绝缘和真空灭弧技术的环境友好型GIS的研究和应用[J]. 高压电器, 2019,55(2):21-30.
- LI D J, SHEN W, KUSCHEL M, et al. Research and application of an environment-friendly GIS with clean air insulation and vacuum arc extinguishing technology[J]. *High Voltage Apparatus*,2019,55(2):21-30.
- [14] 陈林聪,张晓星,裘吟君,等. 空气开关柜局部放电特征分解组分实验与仿真[J]. 南方电网技术,2016,10(9):69-76.
- CHEN L C, ZHANG X X, QIU Y J, et al. Air switch cabinet partial discharge characteristic decomposition components of experiment and simulation[J]. *Southern Power Grid Technology*,2016, 10(9):69-76.
- [15] 李康,郭润睿, HASSAN J, 等. 空气局部放电衍生物气体生成规律的研究[J]. 电工电能新技术,2017,36(8):1-7.
- LI K, GUO R R, HASSAN J, et al. A brief study on the gas generation law of air partial discharge derivatives[J]. *Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy*, 2017, 36(8): 1-7.
- [16] 张晓星,周磊,裘吟君,等. 针-板缺陷开关柜局部放电与空气分解组分的关联特性[J]. 高电压技术,2016,42(12):3948-3954.
- ZHANG X X, ZHOU L, QIU Y J, et al. Correlation characteristics between partial discharge and air decomposition components in needle board defect switchgear[J]. *High Voltage Engineering*,2016,42(12):3948-3954.
- [17] 任明,彭华东,陈晓清,等. 采用暂态对地电压法综合检测开关柜局部放电[J]. 高电压技术,2010,36(10):2460-2465.
- REN M, PENG H D, CHEN X Q, et al. Comprehensive detection of partial discharge in switchgear using TEV[J]. *High Voltage Engineering*,2010,36(10):2460-2465.
- [18] CAVALLINI A, MONTANARI G C, TOZZI M, et al. Experience on measuring partial discharges in paper/oil medium-voltage distribution transformers[C]//2010 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. San Diego, USA: IEEE, 2010: 1-5.
- [19] 刘钊,李晓溪,弓艳朋,等. 基于声光联合法发现的GIS内部绝缘子裂纹引起的局部放电缺陷[J]. 广东电力,2023,36(9):100-106.
- LIU Z, LI X X, GONG Y P, et al. Partial discharge defects caused by insulator cracks in GIS based on combined acousto-optic method[J]. *Guangdong Electric Power*,2023,36(9):100-106.
- [20] 张晓星,姚尧,唐炬,等. SF₆放电分解气体组分分析的现状和发展[J]. 高电压技术,2008,34(4):664-669.
- ZHANG X X, YAO Y, TANG J, et al. Actuality and perspective of proximate analysis of SF₆ decomposed products under partial discharge[J]. *High Voltage Engineering*,2008,34(4):664-669.
- [21] ZHANG X X, CHEN Q, HU W, et al. A DFT study of SF₆ decomposed gas adsorption on an anatase (101) surface[J]. *Apply Surface Science*,2013,286:47-53.
- [22] RABIE M, FRANCK C M. An assessment of eco-friendly gases for electrical insulation to replace the most potent industrial greenhouse gas SF₆[J]. *Environmental Science & Technology*,

- 2018,52(2):369-380.
- [23] 李予全,吴司颖,董曼,等. SF₆气体绝缘设备局部放电分解特征组分三角形诊断法[J]. 绝缘材料,2022,55(11):86-92.
LI Y Q, WU S Y, DONG M, et al. Partial discharge decomposition characteristic component triangle diagnosis method for SF₆ gas insulated equipment[J]. Insulating Materials, 2022, 55(11): 86-92.
- [24] BELARBI A, PRADAYROL C, CASANOVAS J, et al. Influence of discharge production conditions, gas pressure, current intensity and voltage type, on SF₆ dissociation under point-plane corona discharges[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(4): 1398-1406.
- [25] 查玲玲,王薇,谢宇,等. 利用便携式FTIR光谱仪研究环境大气中CO₂浓度变化[J]. 光谱学与光谱分析,2022,42(4):1036-1043.
ZHA L L, WANG W, XIE Y, et al. Observation of variations of ambient CO₂ using portable FTIR spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2022,42(4):1036-1043.
- [26] 张施令,姚强,苗玉龙,等. 高压组合电器中SF₆分解产物SO₂F₂红外吸收特性及其检测传感装置研究[J]. 高压电器,2021,57(10):25-35.
ZHANG S L, YAO Q, MIAO Y L, et al. Study on infrared absorption properties of SF₆ gas-decomposition product SO₂F₂ in GIS and its detection and sensing device[J]. High Voltage Apparatus,2021,57(10):25-35.
- [27] SAKIYAMA Y, GRAVES D B, CHANG H W, et al. Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2012,45(42):425201.
- [28] XI W, WANG W, LIU Z, et al. Mode transition of air surface micro-discharge and its effect on the water activation and antibacterial activity[J]. Plasma Sources Science and Technology,2020,29(9):095013.
- [29] LIU J L, NIE L L, LIU D W, et al. Plasma for nitrogen fixation by using N₂/O₂ mixture: reaction pathway, energy flow, and plasma reactor[J]. Plasma Processes and Polymers, 2024, 21(2): 2300153.
- [30] KOGELSCHATZ U. Atmospheric-pressure plasma technology [J]. Plasma Physics and Controlled Fusion,2004,46(12B):B63.
- [31] ZHANG S, ZONG L, ZENG X, et al. Sustainable nitrogen fixation with nanosecond pulsed spark discharges: insights into free-radical-chain reactions[J]. Green Chemistry, 2022, 24(4): 1534-1544.
- [32] PENG P, SCHIAPPACASSE C, ZHOU N, et al. Sustainable non-thermal plasma-assisted nitrogen fixation - synergistic catalysis [J]. ChemSusChem,2019,12(16):3702-3712.
- [33] KELLY S, BOGAERTS A. Nitrogen fixation in an electrode-free microwave plasma[J]. Joule,2021,5(11):3006-3030.

收稿日期:2024-08-31;修回日期:2024-10-29。

作者简介:

董翔(1989-),男(汉族),北京人,高级工程师,博士,主要从事变电一次设备及电力电缆状态监测技术与故障诊断的应用研究;

通信作者:裴学凯(1986-),男(汉族),安徽阜阳人,教授,博士,主要从事高电压放电及等离子体应用等相关研究。