

六氟化硫气体分析技术

朱芳菲
孟玉婵
郑 铨

编著

SF₆

兵器工业出版社

六氟化硫气体分析技术

朱芳菲

孟玉婵 编著

郑 铉

兵器工业出版社

内容简介

本书共分七章,以六氟化硫气体分析检测技术为主要内容,主要包括六氟化硫气体的实验室检测技术和六氟化硫气体绝缘电气设备的现场检测技术两大部分,还包括检测技术人员需要的有关基础知识:关于六氟化硫气体的基本特性、分析化学的基础知识、检测误差分析和数据处理知识。此外还阐述了六氟化硫电气设备故障诊断的气体分析技术,六氟化硫新气、运行气和电气设备的监督管理及监管体制。本书可供从事六氟化硫电气设备运行、试验及检修工作的技术人员,管理人员自学和培训使用。

图书在版编目(CIP)数据

六氟化硫气体分析技术/朱芳菲等编著. —北京:兵器工业出版社, 1998. 4
ISBN 7-80132-450-1

I. 六… II. 朱… III. 六氟化硫-气体绝缘材料-气体分析 N. TM213-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 10540 号

*

责任编辑:朱丽均

封面设计:李帆

*

兵器工业出版社 出版发行

(邮编:100081 北京海淀区车道沟10号)

各地新华书店经销

北京密云县印刷厂印装

*

开本:787×1092 1/16 印张:10 字数:250千字

1998年4月第1版 1998年4月第1次印刷

印数:1~1500 定价:20.00元

前 言

六氟化硫是一种无毒、不燃烧、具有优异绝缘和灭弧性能的气体，由于这种绝缘介质在高压电器中的应用，推动了电网技术的进步，加快了电力建设的发展速度。

随着电力工业的迅速发展和技术装备水平的提高，六氟化硫电气设备大量投运，相应需要完善和加强对气体绝缘设备的技术监督。过去几年中，各电网分别组建了“六氟化硫监督检测中心”，负责六氟化硫电气设备气体质量分析、监督和管理。近年来，随着电网的发展，基层单位也开始逐步建立、健全六氟化硫气体监督检测机构。为进一步提高六氟化硫气体监督检测工作的水平、提高从事六氟化硫气体分析工作人员的技术素质，原电力工业部部属科研院所，各大网局都曾进行过多次六氟化硫气体监督检测技术培训工作。在专业技术培训工作中，大家深感需要一本科学、实用、系统的六氟化硫气体分析技术读物。为此，国家电力公司安全运行与发输电部，委托原电力部热工研究院、华北电力科学研究院收集有关资料、编写出版了此书。

本书共分七章，以六氟化硫气体分析检测技术为主要内容，主要包括六氟化硫气体的实验室检测技术（第三章）和六氟化硫电气设备的现场检测技术（第四章）两大部分，还包括检测技术人员需要的有关基础知识：关于六氟化硫气体的基本特性知识（第一章）；分析化学的基础知识（第二章）；检测误差分析和数据处理知识（第六章），此外还阐述了六氟化硫电气设备故障诊断的气体分析技术（第五章）；六氟化硫新气、运行气和电气设备的监督管理及监管体制（第七章）。作者力图将多年来电力系统对六氟化硫电气设备在运行、监督、管理、气体质量分析方面所做的大量工作、积累的实践经验和研究成果加以总结，奉献给读者。

本书作者（按所写章节出现顺序排列）为朱芳菲（编写绪论、第一、二、四、七章）、孟玉婵（编写第三、五、六章）；全书由郑铨编定，由北京市劳动保护研究所岳辅鹏负责审阅。

由于编写人员水平所限、时间仓促，书中错误在所难免，恳请读者批评指正。

在本书编写过程中，曾得到有关同志的支持与帮助，在此一并表示感谢。

编者

1998. 2. 27

目 录

前 言

绪 论	1
-----	---

第一章 六氟化硫气体的基本性质	7
-----------------	---

第一节 六氟化硫气体的物理化学特性	7
第二节 六氟化硫气体的电气性能	10
第三节 六氟化硫气体的状态参数	13
第四节 六氟化硫气体在电弧作用下的分解	16

第二章 分析化学基础	19
------------	----

第一节 溶液的浓度及配制	19
第二节 酸碱滴定及常用指示剂	24
第三节 分析化学的基本操作	30
第四节 化验室管理	35

第三章 六氟化硫气体实验室检测技术	38
-------------------	----

第一节 六氟化硫新气密度测定	38
第二节 六氟化硫气体中酸度的测定	43
第三节 六氟化硫气体中可水解氟化物含量的测定	55
第四节 六氟化硫气体中矿物油含量的测定	60
第五节 六氟化硫气体中空气、四氟化碳等含量的测定	65
第六节 六氟化硫气体湿度的重量法测定	68
第七节 六氟化硫气体毒性生物试验	71

第四章 六氟化硫气体绝缘电气设备现场检测技术	74
------------------------	----

第一节 六氟化硫气体绝缘高压电器	74
第二节 气体湿度测量的基础	78
第三节 气体湿度的常用检测方法	81
第四节 六氟化硫气体湿度现场检测	85
第五节 六氟化硫气体泄漏检测原理	95
第六节 六氟化硫气体绝缘电气设备气体泄漏现场检测	98
第七节 六氟化硫气体检测用仪器的校验	104

第五章 六氟化硫气体绝缘电气设备故障诊断的气体分析技术	113
-----------------------------	-----

第一节 六氟化硫气体绝缘电气设备不同放电类型的六氟化硫分解产物	113
第二节 分析检测技术	116

第六章 误差和数据处理	123
-------------	-----

第一节 误差与偏差	123
第二节 精密度和准确度	125
第三节 分析数据的处理	126

第七章 六氟化硫气体的质量监督和管理	130
--------------------	-----

第一节 六氟化硫新气的质量监督	130
第二节 六氟化硫运行气体的监督和管理	132
第三节 六氟化硫气体绝缘电气设备运行和解体时的安全防护管理	137
第四节 六氟化硫气体质量监督管理体制	138
附录:	140
一、六氟化硫气体分析专用仪器设备和厂商名录	140
二、气体压力法定计量单位与非法定计量单位的换算	145
三、GIS 内部故障定位技术	145
四、饱和水蒸气压	145
五、六氟化硫断路器检测接口	153

绪 论

一、电力事业的发展寻求新的绝缘介质

由于社会经济的发展,人们对电能的依赖和需求量日益增加,促使巨型火电站、水电站和原子能电站加速建设。这些巨型电站为了就近取得能源或由于环境保护的要求,往往都远离负荷中心,因而促使电力输送系统向大容量、长距离、超高压方向发展。为此,对电气设备提出了新要求。而新的电气设备的发展又依赖于优异的绝缘介质和灭弧介质。只有不断引用新的绝缘介质和灭弧介质,才能圆满地解决电力网高电压等级各个发展阶段的技术难题。

电气设备传统的绝缘介质和灭弧介质是绝缘油。这是由于绝缘油具有比空气强度高得多的绝缘特性,其比热容比空气大一倍,液态受热后具有对流特性,使它在电气设备中既作绝缘介质又兼冷却介质。在油断路器中,开断电流时,绝缘油为电弧高温所分解,形成以氢为主体的高温气体,积贮压力,达到一定值后形成气吹,由于氢的导热率极高,使弧道冷却去游离,导致电弧在电流过零时熄灭,使断口间获得良好的绝缘恢复特性,保证了大电流的开断。因此绝缘油在断路器内既是良好的绝缘介质又是优异的灭弧介质。可见油断路器在高压断路器的发展史上长期占支配地位是有其原因的。但绝缘油最大的弱点是可燃性,而电气设备一旦发生损坏短路,都有可能出现电弧,电弧高温可将绝缘油引燃形成大火。这个问题在城市电网中更为突出。城市对电力依赖性大,要求供电功率大,连续性强,因此在城市电网建设中一系列的供电技术问题(如防火、防过电压、环保等)都需要认真考虑。这就迫使人们改变以油介质为主的绝缘构成,寻求不燃烧、抗老化的新型的绝缘介质和灭弧介质。

在19世纪末,六氟化硫(化学分子式 SF_6)对于大多数人还是陌生的,人们在自然界中未发现它的存在。1900年法国人首次用元素硫和氟气直接反应合成出六氟化硫气体,并对其物理化学性质进行了初步研究,发现六氟化硫是一种可以与氮气和其他隋性气体相比拟的化学性质极稳定的物质。随着科学技术的发展,六氟化硫气体日益引起人们的兴趣和关注。由于六氟化硫气体具有不燃烧的特性,并具有优异的绝缘性能和灭弧性能,逐步被人们作为新型介质应用于高压电器。1937年,法国首先将六氟化硫用于高压绝缘电气设备,1955年,美国西屋电气公司制造了世界上第一台六氟化硫断路器。进入60年代,六氟化硫绝缘电气设备的优越性已为世人所公认,各发达国家竞相研制开发该类设备。我国从60年代开始研制六氟化硫绝缘电气设备,目前在我国63~500kV电压等级中,六氟化硫断路器和六氟化硫全封闭组合电器(GIS)的应用已相当普遍。

二、六氟化硫气体质量监督的必要性

六氟化硫气体除因相对密度大(约为空气的5倍),可能在下部空间积聚引起缺氧窒息外,其纯气是无毒无害的。但是在其生产过程中或者在高能因子的作用下,则会分解

产生若干有毒甚至剧毒、强腐蚀性有害杂质，当体系中存在水分、空气（氧）、电极材料、设备材料等，则会导致分解过程的复杂化，致使分解产物的数量和种类明显增加，其危害也显著加大。

六氟化硫气体杂质的危害主要表现在它的分解产物的毒性和腐蚀性。六氟化硫气体中的杂质及分解产物中酸性物质特别是 HF、SO₂ 等可引起设备材质的腐蚀；水分的存在，在一定条件下可能导致电气性能劣化，甚至造成严重设备事故；而六氟化硫中存在的诸如 SF₄、SOF₂、SF₂、SO₂F₂、HF 等均为毒性和腐蚀性极强的化合物，对人体危害极大，并有可能引起恶性人身事故。因此对六氟化硫气体施行严格的质量监督与安全管理是确保设备可靠运行和人身健康安全的重要保证。表 0—1 中所列是各国的六氟化硫气体质量标准。

表 0—1 六氟化硫气体质量标准

杂质名称	IEC 标准	日本旭硝子公司标准	西德 Katio Chemie 标准
空气（氮、氧）	<0.05% 0.25%（体积分数）	<0.05%	<0.02%
四氯化碳	<0.05% 0.1%（体积分数）	<0.05%	10×10^{-6}
水分	$<15 \times 10^{-6}$	$<8 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$
游离酸 （用 HF 表示）	$<0.8 \times 10^{-6}$	$<0.3 \times 10^{-6}$	$<0.1 \times 10^{-6}$
可水解氟化物 （用 HF 表示）	$<1.0 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$	$<0.3 \times 10^{-6}$
矿物油	$<10 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$
六氟化硫纯度	—	>99.8%	>99.9%
杂质名称	前苏联 МЭК 标准	意大利标准	美国 ASTM 标准
空气（氮、氧）	<0.05%	$<31 \times 10^{-6}$	<0.05%
四氯化碳	<0.05%~0.04%	0.02%~0.04%	—
水分	<0.0015%	露点 -55°C	露点 -50°C（-58°F）
游离酸 （用 HF 表示）	0.03×10^{-6}	—	$<0.3 \times 10^{-6}$
可水解氟化物 （用 HF 表示）	—	—	—
矿物油	0.010%	—	$<5 \times 10^{-6}$
六氟化硫纯度	—	99.9864%	99.8%

注：表中的百分数，除注明为体积分数以外，皆为质量分数。

三、六氟化硫气体的质量监督内容

实现六氟化硫气体质量控制的技术基础和前提是，建立准确可靠的分析检测方法和技术，用以监督检验六氟化硫中的杂质组分和含量。为此国际电工委员会（IEC）于 1971 年和 1974 年颁布了六氟化硫气体质量标准和六氟化硫新气及电气设备中六氟化硫气体的标准分析方法。我国国家标准 GB 12022—89“工业六氟化硫”，GB 8905—1996“六氟化硫电气设备中气体管理和检测导则”，我国行业标准 DL/T 596—1996“电力设备预防

性试验规程”，也分别对六氟化硫气体的分析检测方法和技术、六氟化硫高压电气设备的监督与管理作了相应的规定。

按现行国家标准，为了控制六氟化硫新气质量，对六氟化硫新气要求做生物毒性测定，密度、酸度测定，杂质组分（如可水解氟化物、空气、四氟化碳、矿物油等）的测定，以及六氟化硫气体纯度的测定。我国规定的六氟化硫气体质量标准见表 0—2。

表 0—2 六氟化硫气体质量标准

指标名称	指标
四氟化碳 (CF ₄)	≤0.05%
空气 (N ₂ +O ₂)	≤0.05%
湿度 (H ₂ O)	≤8×10 ⁻⁶
酸度 (以 HF 计)	≤0.3×10 ⁻⁶
可水解氟化物 (以 HF 计)	≤1.0×10 ⁻⁶
矿物油	≤10×10 ⁻⁶
纯度 (SF ₆)	≥99.8%
毒 性	生物试验无毒

注：表中百分数为质量分数。

对于六氟化硫电气设备中气体的质量监督和管理，以往我们在实际工作中只注重气体湿度、纯度和电气设备气体洩漏的检测。行业标准 DL/T 596—1996“电力设备预防性试验规程”的颁布，对运行中六氟化硫气体的试验项目、周期提出了新的要求，将六氟化硫电气设备中气体质量监督的范围扩大了。具体要求与标准见表 0—3。

表 0—3 运行中六氟化硫气体的试验项目、周期和要求

序号	项 目	周 期	要 求	说 明
1	湿度 (20℃ 体 积 分 数/ 10 ⁻⁶)	1) 1~3 年 (35kV 以上) 2) 大修后 3) 必要时	1) 断路器灭弧室气室 大修后不大于 150 运行中不大于 300 2) 其它气室 大修后不大于 250 运行中不大于 500	1) 按 GB12022、SD306《六氟化硫气体中水分含量测定法 (电解法)》和 DL506—92《现场 SF ₆ 气体水分测定方法》进行； 2) 新装及大修后 1 年内复测 1 次，如湿度符合要求，则正常运行中 1~3 年 1 次； 3) 周期中的“必要时”是指新装及大修后 1 年内复测湿度不符合要求或年漏气率超过 1% 和设备异常时，按实际情况增加的检测。
2	密度 (标准状 态下) / (kg/m ³)	必要时	6.16	按 SD308《六氟化硫新气中密度测定法》进行。
3	毒性	必要时	无毒	按 SD312《六氟化硫气体毒性生物试验方法》进行。
4	酸度 (质 量 分 数/ 10 ⁻⁶)	1) 大修后 2) 必要时	≤0.3	按 SD307《六氟化硫新气中酸度测定法》或用检测管进行测量。

(续表)

序号	项 目	周 期	要 求	说 明
5	四氯化碳(质量分数,%)	1) 大修后 2) 必要时	1) 大修后 ≤ 0.05 2) 运行中 ≤ 0.1	按 SD311《六氟化硫新气中空气、四氯化碳的气相色谱测定法》进行。
6	空气(质量分数,%)	1) 大修后 2) 必要时	1) 大修后 ≤ 0.05 2) 运行中 ≤ 0.2	见序号 5
7	可水解氟化物(质量分数, 10^{-6})	1) 大修后 2) 必要时	≤ 1.0	按 SD309《六氟化硫气体中可水解氟化物含量测定法》进行。
8	矿物油(质量分数, 10^{-6})	1) 大修后 2) 必要时	≤ 10	按 SD310《六氟化硫气体中矿物油含量测定法(红外光谱法)》进行。

表 0—4 简要介绍了六氟化硫气体检测项目、分析方法、仪器设备。在六氟化硫气体杂质中,气体含水量极受关注。气体湿度的检测是气体质量监督的一项重要内容。气体湿度检测方法很多,主要应用的方法有重量法、露点法、阻容法、电解法。湿度检测的对象不仅针对六氟化硫新气,还包括六氟化硫电气设备中正在使用的六氟化硫气体。在诸多的湿度检测方法中,重量法为国际电工委员会(IEC)推荐的仲裁方法。电解法、露点法、阻容法为日常测量方法。表 0—5 所列为气体中微量水分定量测定的主要方法。

表 0—4 六氟化硫气体检测项目、方法、仪器设备

序号	项 目	方 法	仪器设备
1.	六氟化硫气体泄漏检测	可以采用局部包扎法或压力降法检测六氟化硫电气设备在一定时间间隔内的漏气量,并根据设备的充气量换算年漏气率。	检漏仪,仪器原理可以是:真空电离、电子捕获、紫外电离等。
2.	气体湿度检测	可以采用重量法、露点法、阻容法、电解法测量气体湿度。	微量水分测试仪
3.	气体密度检测	精确称量一定体积的六氟化硫气体的质量并将其换算到 20°C、101325 Pa 时的质量,根据已知气体的体积计算其密度。	球形玻璃容器瓶,天平,流量计等。
4.	生物毒性检测	模拟大气中氧气和氮气的比例,以 79% 体积的六氟化硫和 21% 体积的氧气混和,小白鼠在此环境中染毒 24h,观察 72h。	染毒缸
5.	气体酸度检测	一定体积的六氟化硫气体以一定的流速通过内有氢氧化钠的吸收瓶,气体中的酸被过量的碱吸收,用硫酸标准液反滴定吸收液,根据消耗硫酸标准液的体积、浓度和一定吸收体积的气体计算酸度。	砂芯洗气瓶 微量滴定管

(续表)

序号	项 目	方 法	仪器设备
6.	空气和四氯化碳检测	用气相色谱法检测,用癸二酸二异辛脂等柱填料分离气体组分,用 TCD、FPD 检测器检测。	气相色谱仪
7.	可水解氟化物检测	六氟化硫气体在密封的玻璃吸收瓶中与稀碱进行水解,产生的氟离子用比色法和氟离子选择电极法测定。	氟离子选择电极,离子活度计,分光光度计等。
8.	矿物油含量测定	将定量的六氟化硫气体按一定流速通过两个内有一定体积的四氯化碳的洗气瓶,使六氟化硫气体中的矿物油被完全吸收,然后用红外分光光度计测定吸收液在 2930cm^{-1} 处的吸收峰的吸光度,从标准曲线上查找矿物油的浓度。	红外分光光度计
9.	气体纯度检测	气相色谱法等。	气相色谱仪,纯度仪。
10.	电弧裂解产物检测	气相色谱法检测,或用专用型检气管检测。	气相色谱仪,检气管。

表 0—5 气体中微量水分定量测定主要方法

方 法 名 称	检 测 原 理	主 要 特 点
重 量 法	样品气体定量通过吸湿剂 (P_2O_5 、 MgClO_4 等) 后精确称量。	为经典水分基准分析方法,作仲裁用,但实验条件及操作要求严格,测定时间长,耗气量大。
电 解 法	样品气体通过电解池,被 P_2O_5 膜层吸附,同时被电解,将此电解电流放大检出。	操作较简便稳定,适于连续在线分析,但测定灵敏度较低(一般需 $>10\times 10^{-6}$),间歇测定时达到稳定操作需要时间长。
露 点 法	当测试系统温度略低于样品气体中的水蒸气饱和温度(露点)时,水蒸气结露,通过光电转换输出信号。	操作较为简单、可靠,适于间歇测定,测量范围较宽,下限可在 10^{-6} 级,但装置较复杂,需致冷,测量精度与仪器质量关系很大。
吸附量热法	利用吸附剂 (Al_2O_3 硅胶等) 吸附与脱附水分时产生的热反应,通过热敏电阻变化而检出。	测量范围较宽,灵敏度、准确度均较高,但对敏感元件要求高,不适于测定化学活泼气体。
吸附电测法	将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制成吸湿敏感元件。利用容抗变化测定水分含量。	装置简便,灵敏度高,用气量少,但敏感元件制作复杂。
气相色谱法	选择适当色谱柱进行水分分离测定。	通用性强,用气少,响应快,但操作条件苛刻,至今未能实用化。
压电石英振荡法	压电石英晶体因吸湿引起质量变化产生差频 (Δf), 将其调制、放大检出。	灵敏度高,响应快,连续和间歇测定均可,但装置较复杂,价格昂贵。

六氟化硫气体在电弧作用下的分解产物分析检测也是六氟化硫气体绝缘电气设备监督的内容。由于六氟化硫气体分解产物组分复杂、含量较低,增加了分析检测的难度。随着分析技术的不断发展,分析手段也不断增加。表 0—6 简要介绍了常用的分析仪器、工作原理和测定物质。

表 0-6 六氟化硫气体在电弧作用下的分解产物分析检测

仪器名称	工 作 原 理	测定物质
离子选择性电极	根据电化学原理,在特定电极体系中某离子浓度与输出电位间存在线性关系。由此确定该物质的含量。灵敏度可达 $5 \times 10^{-7} \text{mol/L}$, 选择性强。	可水解氟化物。及其他可在溶液中转化为氟离子的含氟化合物。
紫外—可见光分光光度计	化合物分子对特定波长的紫外光或可见光具有选择吸收的能力。利用光电转化将其定性、定量确认,选择性强、应用面宽。	可水解氟化物及其他可在溶液中转化为氟离子的含氟化合物。
气相色谱仪	多组份的气体首先在特定色谱柱上分离,利用热导(TCD)和火焰光度(FPD)检测器检定。样品用量少,灵敏度高。	可实现十几种六氟化硫分解产物的分离与测定。
气相色谱—质谱联用仪	利用色谱的分离技术和质谱确定化合物的成份、结构的定性作用,(荷质比 M/e 不同)有效地实现多组份样品的定性分析。	六氟化硫气体中各类分解产物的定性分析。
红外分光光度计	利用各种物质的分子及其官能团所具有的特征红外吸收,定性定量测定未知物。可分析多种化合物组成与结构。	多种六氟化硫气体中杂质组分的测定。
气体检测管	被测气体通过气体检测管,根据管中特定化学显色物质的变化,确定待测组份的含量。	可测定 HF 、 SO_2 等特定的物质。
核磁共振波谱仪	^{19}F 磁共振频率由高分辨的核磁共振波谱仪检出,由于各种基体中 ^{19}F 的化学位移不同,从而检出各种含氟化合物。灵敏度高,扫描速度快。	可测定多种电弧分解产物。
X 射线衍射。	采用 X 射线通过被试晶体物质,记录 X 射线衍射图像,以分析被试物质晶体结构来确定其组分。	常用来测定固态分解产物。

第一章 六氟化硫气体的基本性质

第一节 六氟化硫气体的物理化学特性

金属和非金属的六氟化物是含氟化合物中的一个庞大的和引人注目的群体。尽管大多数的六氟化物在本世纪初即已发现,但对这些物质的认真研究却仅始于 40 年代。目前已知的 18 种六氟化物,按照它们的化学性质可分为二组,即非金属化合物和金属化合物。第一组以其稳定性著称,第二组在氟化或水解能力上则有很高的活力。六氟化硫属非金属氟化物,经对其物理化学性质的研究,发现六氟化硫具有与氮气和其他隋性气体相比拟的极稳定的化学性质。

一、基本特性

六氟化硫由卤族元素中最活泼的氟原子与硫原子结合而成。分子结构是六个氟原子处于顶点位置而硫原子处于中心位置的正八面体(见图 1-1),S 与 F 原子以共价键联结,键距是 $1.58 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

六氟化硫在常温常压下具有高稳定性,在通常状态下六氟化硫是一种无色、无味、无毒、不燃的气体。其分子等值直径是 $4.58 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

六氟化硫气体的相对分子质量是 146.07,空气相对分子质量是 28.8。六氟化硫气体的密度是 6.16 g/L (20°C , 101325 Pa 时),约为空气密度 (1.29 g/L) 的五倍。由于六氟化硫气体密度比空气密度大得多,因此,空气中的六氟化硫易于自然下沉,致使下部空间的六氟化硫气体浓度升高,且不易扩散稀释。

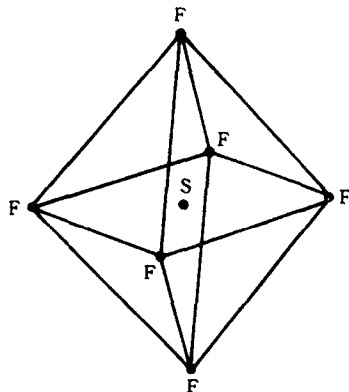


图 1-1 六氟化硫分子结构示意图

二、物理化学性质

在标准状态下六氟化硫是一种无色气体,其密度接近理论值。当冷却到 -63°C 时变成无色的固体物质,加压时可熔化,其三相点参数为: $t = -50.8^\circ\text{C}$, $p = 0.23\text{MPa}$ 。

1. 溶解度

六氟化硫在极性和非极性溶剂中的溶解度如表 1-1。最早测得六氟化硫在水中的溶解度比氦(He)、氖(Ne)、氙(Xe)、氩(Ar)等隋性气体在水中的溶解度低得多,见表 1-2。

2. 热稳定性

六氟化硫气体的化学性质极为稳定,在常温和较高的温度下一般不会发生分解反应,其热分解温度为 500°C 。六氟化硫在室温条件下与大多数化学物质不发生作用。在温度低于 800°C 时,六氟化硫为隋性气体,不燃烧。在赤热的温度下,它与氧气、氢气、铝以及

其他许多物质不发生作用。但在高温下则与许多金属发生反应,而且与碱金属在 200°C 左右即可反应。使用条件在 150~200°C 时,要慎重选用与六氟化硫接触的材料。

表 1-1 六氟化硫在极性和非极性溶剂中的溶解度 (摩尔分数)

溶剂	溶解度	溶剂	溶解度	溶剂	溶解度	溶剂	溶解度
H ₂ O	0.05×10^{-4}	n-C ₇ H ₁₆	100.55×10^{-4}	C ₇ H ₁₆	224.4×10^{-4}	(C ₄ F ₉) ₃ N	731×10^{-4}
HF	1.3×10^{-4}	i-C ₈ H ₁₈	153.5×10^{-4}	CCl ₄	65.54×10^{-4}	N ₂ H ₃ CH ₃	2.11×10^{-4}
C ₆ H ₆	26.4×10^{-4}	C ₆ H ₅ CH ₃	33.95×10^{-4}	C ₂ Cl ₃ F ₃	278.6×10^{-4}	N ₂ O ₄	93.48×10^{-4}
C ₆ H ₁₂	53.91×10^{-4}	C ₆ H ₁₁ CH ₃	70.15×10^{-4}	CS ₂	9.245×10^{-4}	CH ₃ NO ₂	10.0×10^{-4}

$t=25^{\circ}\text{C}$, $p=0.1\text{MPa}$

表 1-2 六氟化硫与氟、氯、氙、氪在水中的溶解度 (体积分数)

物质	溶剂	溶解度
六氟化硫	H ₂ O	5.5×10^{-3}
氟	H ₂ O	9×10^{-3}
氯	H ₂ O	16×10^{-3}
氙	H ₂ O	118×10^{-3}
氪	H ₂ O	34×10^{-3}

3. 热传导性

表 1-3 表示六氟化硫气体与空气传热性能的比较。

表 1-3 六氟化硫气体与空气传热性能的比较

性能	单位	SF ₆	空气	比值
导热系数	W/(m·K)	0.0141	0.0241	0.66
摩尔定压热容	J/(mol·K)	97.1	28.7	3.4
表面传热系数	W/(m ² ·K)	15	6	2.5

由于任何物质的传热过程包括热传导、热对流、热辐射,所以评价传热性能的优劣应综合分析。对于气体介质而言,它的传热效应往往不是单纯的传导作用,还要考虑自然的对流传热、分子扩散运动携带的能量,以及气体与热固体表面接触膨胀扩散传热等。因此综合考虑六氟化硫气体的导热系数、摩尔定压热容和表面传热系数,可以看到六氟化硫气体的热传导性能虽较差,导热系数只有空气的 2/3,但它的摩尔质量定压热容是空气的 3.4 倍。其对流散热能力比空气大。此外六氟化硫气体的表面传热系数比空气和氢气大。表面传热系数大,表示热物体在单位表面积、单位温差下的散热效果好,因此六氟化硫气体的实际散热能力比空气好。

4. 临界常数

在一定温度下,实际气体压力与体积的关系曲线称为实际气体的等温线。实际气体的等温线平直部分正好缩成一点时的温度称为临界温度。临界温度表示气体可以被液化的最高温度。在临界温度时使气体液化所需的最小压力称为临界压力。六氟化硫的临界压力和临界温度都很高,临界压力 3.9 MPa,临界温度为 45.6°C。在临界压力和临界温度下六氟化硫气体的密度是 7.3 g/L。

一般的气体其临界温度越低越好，如氮气，临界温度 -146.8°C ，表明氮气只有在低于 -146.8°C 时才可以液化。六氟化硫则不然，只有在温度高于 45.6°C 才能恒定地保持气态，通常条件下很容易液化，所以六氟化硫气体不适于在低温、高压下使用。

六氟化硫气体的升华点为 -63.8°C ，在此温度下， 0.1 MPa 的压力可使六氟化硫气体直接转变为固体。六氟化硫气体的熔点为 -50.8°C ，在此温度下，六氟化硫液态转变为固态，在 0.23 MPa 压力下，六氟化硫气体也可以直接转变成固体。

5. 负电性

六氟化硫是负电性气体。负电性是指分子（原子）吸收自由电子形成负离子的特性。六氟化硫气体的这一性质主要是由氟元素确定的。氟元素在周期表上是第七族卤族元素，它的最外层有七个电子，很容易吸收一个电子形成稳定的电子层（八个电子）。元素的负电性可由电子亲和能来评价。当分子或原子与电子结合时会释放出能量，该能量称为电子亲和能。卤族元素均具有负电性，氟具首位。

若干元素的电子亲和能值见表1-4。当氟与硫结合后，仍将保留此特性。六氟化硫的电子亲和能是 3.4 eV 。

表 1-4 若干元素的电子亲和能值

元素	F	Cl	Br	I	O	S	N	SF ₆
电子亲和能/eV	4.10	3.78	3.43	3.20	3.80	2.06	0.04	3.4
周期族	Ⅶ	Ⅶ	Ⅶ	Ⅶ	Ⅵ	Ⅵ	V	

六氟化硫气体的基本性质与其他气体的比较见表1-5。

表 1-5 六氟化硫气体的基本性质与其他气体的比较

性质	单位	SF ₆	空气	H ₂	N ₂	备注
密度 (0°C)	g/L	6.7	1.29	0.089	1.25	
相对分子质量	1	146	28.9	2.0	28	
汽化温度	$^{\circ}\text{C}$	-63.8	-194.0	-252.8	-195.8	
导热系数	W/(m·K)	0.0141	0.0214			
摩尔定压热容	J/(mol·K)	97.1	28.7			
表面传热系数	W/(m ² ·K)	15	6			
音速 (30°C)	m/s	138.5	33.0	1200	330	
介电常数	1	1.002	1.0005			
临界温度	$^{\circ}\text{C}$	45.6		-239.7	-146.8	
临界压力	MPa	3.72		1.28	3.35	
熔 点	$^{\circ}\text{C}$	-50.8			-210	
原子的电子亲和能	eV	3.4 (F 为 4.10)			0.04 (N)	

第二节 六氟化硫气体的电气性能

一、绝缘性能

1. 氟原子的高负电性与六氟化硫的优异的电气性能

电力系统和电气设备中常用气体作为绝缘介质。气体在正常状态下是良好的绝缘介质。但当电极间电压超过一定临界值时,气体介质会突然失去绝缘能力而发生放电现象。此现象称为击穿,可以表现为火花放电、电弧放电、间隙击穿、电晕、沿面放电等。气体间隙之所以会击穿而产生火花放电通道,是由于在强电场下产生了强烈的游离,并发展到自持放电的结果。气体放电的过程实际上是游离复合的过程。

六氟化硫气体是一种高电气强度的气体介质。在均匀电场下它的电气强度为同一气压下空气的2.5~3倍。在0.3MPa气压下六氟化硫气体的电气强度与绝缘油相同。图1-2所示为六氟化硫气体和空气、变压器油在工频电压下击穿电压的比较。

六氟化硫气体的这一特性主要是由六氟化硫的负电性所决定的。由于气体击穿遵循碰撞游离的规律。六氟化硫气体在强电场下电离,生成六氟化硫正离子和自由电子。由于六氟化硫分子结构以硫原子为中心、氟原子位于正八面体的顶端,氟原子是负电性极强的元素,六氟化硫有6个氟原子,电子捕获截面大,六氟化硫电子亲和能达到了3.4eV,所以六氟化硫气体可以捕捉自由电子形成

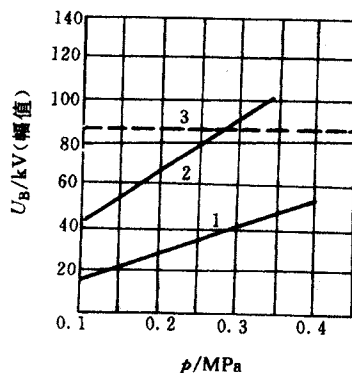


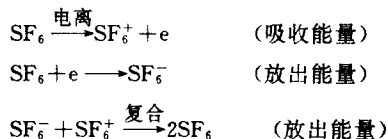
图1-2 六氟化硫气体和空气、变压器油在工频电压下击穿电压的比较
1-空气 2-六氟化硫 3-变压器油

负离子。这样,一方面使游离能力很强的电子数目大为减少,削弱了游离因素;另一方面,离子的自由行程比电子短,两次碰撞间获得的动能小,同时在发生弹性碰撞时又容易失去动能,因此离子本身产生碰撞游离的可能性小,所以在气体放电时,负离子起到阻碍放电形成与发展的作用。

此外,六氟化硫分子直径大,使得电子在六氟化硫气体中的平均自由行程相对缩短,不容易在电场中积累能量,从而减少了电子的碰撞游离能力。

同时六氟化硫相对分子质量是空气相对分子质量的5倍。六氟化硫离子在电场中运动速度比空气(氧、氮)更小,正、负离子更容易复合使气体中带电质点减少。

游离-复合过程可用反应式表示如下:(e代表电子)



2. 六氟化硫气体绝缘的特点

六氟化硫气体绝缘的特点是:电场均匀性对击穿电压的影响,在0.1MPa气压下远比空气的为小,而在高压下和空气的击穿特性相近。六氟化硫气体与空气相比,他们

中的电子等带电质点随电场强度加大而增长的速度，以前者的为大，而电晕的自屏蔽效应以前者的为弱，故六氟化硫在极不均匀电场中的击穿电压比均匀电场中的要低得更多，即电场的均匀程度对六氟化硫击穿电压的影响要比对空气的击穿电压的影响大。

极性对六氟化硫气体击穿电压的影响和空气相似，也和电场均匀程度有关。由于充六氟化硫气体的绝缘结构其电场都是稍不均匀电场，因此它的负极性击穿电压比正极性击穿电压低，六氟化硫气体绝缘的电气设备的绝缘水平决定于负极性。

充六氟化硫气体的电气设备的冲击击穿特性是：放电时延长，冲击系数大，击穿电压随冲击波波头时间的增加而减少，负极性击穿电压比正极性低。若与常规的电气设备变压器相比，其伏秒特性比较平缓，冲击系数又低得多，因而一般认为充六氟化硫的电气设备的绝缘水平主要决定于雷电冲击水平，且是负极性下的雷电冲击。

在均匀、稍不均匀电场中，在 0.1MPa 压力下，空气的击穿电压和电极的表面状态及材料的关系不大。而在高压下，击穿电压与电极表面状态有很大关系。六氟化硫气体绝缘同样具有高压下空气绝缘的特性。电极表面粗糙度对六氟化硫气体绝缘的击穿电压的影响，和气压、电压波形、极性等因素有关。在六氟化硫气体中导电粒子的存在也会显著地降低击穿电压，成为充六氟化硫气体绝缘的电气设备的一个故障因素。

表 1—6 六氟化硫气体绝缘与空气绝缘比较

类 别	空 气 绝 缘	六氟化硫气体绝缘
1. 电场结构	长间隙不均匀电场	短间隙稍不均匀电场
2. 极性效应	正极性击穿电压低	负极性击穿电压低
3. 冲击特性		
①冲击系数	约 1.0~1.1	约 1.1~1.3
②放电时延		同样电场结构下，放电时延比空气长
③波 形	操作冲击波下，随着波头时间的改变，击穿电压有极小值	击穿电压随波头时间增加而减小
4. 气体压力	击穿电压随气压增大而增加，但有饱和的趋势	同空气
5. 电极表面状况与导电粒子	无影响	有影响

二、灭弧特性

1. 电弧现象概述

电弧是一种气体导电现象，其特点是：温度很高，中心温度达 10⁴K，电流密度很大，平均电流密度为 10³A/cm²。

在正常状态下气体的分子是不导电的。所以常温下气体是良好的绝缘介质，但当温度升高到几千度时，气体的分子（原子）大量产生游离，而离解成为正离子和自由电子，这些带电粒子在电极间（触头间）电场的作用下产生定向运动而造成气体导电现象。

气体导电具有负的伏安特性和负电阻温度特性。即当电流增加时其电压降下降，当弧柱的温度增大时其电阻减小。

电弧电压降由三部分组成，靠近两个电极的近极区压降和中间等离子区的压降。等