

贵州电网有限责任公司科技创新系列丛书

基于光学的SF₆气体检测 技术研究及应用

贵州电网有限责任公司 组织编写
张英 主 编
张潮海 牧 灏 副 主 编



贵州电网有限责任公司科技创新系列丛书

基于光学的SF₆气体检测 技术研究及应用

贵州电网有限责任公司 组织编写
张英 主 编
张潮海 牧 灏 副 主 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书对光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分相关物质、SF₆ 电气设备中水分和纯度检测方法、SF₆ 电气设备气体综合检测技术、充装 SF₆/N₂ 混合气体电气设备情况等进行了简单介绍。重点阐述了光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分技术研究, 光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分、水分和纯度综合技术研究, SF₆/N₂ 混合气体扩散特性研究, 光谱法监测 SF₆/N₂ 电气设备中特征组分 H₂S 和纯度技术的研究。

本书适合电网和电厂化学从业人员以及相关电力、化学等专业的师生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

基于光学的 SF₆ 气体检测技术研究及应用/贵州电网
有限责任公司组织编写; 张英主编. —北京: 化学工业
出版社, 2018. 12

(贵州电网有限责任公司科技创新系列丛书)

ISBN 978-7-122-33605-7

I. ①基… II. ①贵… ②张… III. ①六氟化硫气体-
检测-研究 IV. ①TM561.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 288728 号

责任编辑: 张 艳 刘 军
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京新华印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 12¼ 字数 255 千字 2019 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究



前言

电力是国民经济的能源基础，电气设备的安全运行直接影响到电力系统的稳定，关乎国计民生。随着 SF₆ 电气设备在电力行业的广泛应用，电网公司曾多次发生因 SF₆ 电气设备故障引发的事故（件）。在现场预防性试验和检修性试验中，开展 SF₆ 设备气体组分检测可发现设备的潜伏性故障，避免设备故障停电造成的经济损失。然而，目前使用的现场电化学方法分解物检测仪存在不可逆衰减，组分间相互干扰、需经常标定，使用寿命短问题；露点检测仪则存在受环境温度影响大，温度过高和过低时检测水分均不准确的问题；色谱法的纯度仪需带气瓶操作，存在仪器笨重、操作不便等问题。以上仪器均是独立检测，不利于现场同时检测上述气体指标，且检测完毕排出的 SF₆ 尾气（强温室效应气体）不能进行回收。

针对以上问题，贵州电网有限责任公司电力科学研究院和国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司开展了一系列的研究工作，并组织编写了本书。本书主要包括两方面内容：一方面为紫外和红外光学方法对 SF₆ 设备中气体组分（包含三种特征分解物、水分和纯度）的集成测量技术，光学方法灵敏度高，无交叉干扰，使用寿命长，实现上述气体指标集成检测，有利于现场准确判断 SF₆ 电气设备多种潜伏性故障，保证 SF₆ 设备的安全运行，配套研制现场检测尾气回收装置，回收检测后的 SF₆ 气体，具有环保效益；另一方面为针对 SF₆/N₂ 混合气体电气设备泄漏扩散特性研究，提出混合气体泄漏后的补气建议，并介绍了基于红外和光腔衰荡法光学方法的装置在线监测混合气体 GIL 设备，为混气设备的安全运行提出了指导意见。

本书由张英任主编，张潮海、牧灏任副主编。参加编写的人员还有刘晓波、宋天斌、刘喆、吴国卿。在本书编写过程中，得到了贵州电网有限责任公司科技信息部的大力支持，在此表示衷心的感谢！

虽然笔者力求全面、科学地阐述基于光学的 SF₆ 气体检测技术研究及应用的相关内容，但限于时间和水平，书中难免存在疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正！

编者

2018 年 10 月

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪论	001
1.1 光谱法检测 SF ₆ 电气设备中特征组分相关物质简介	002
1.1.1 光谱法检测 SF ₆ 电气设备中特征组分相关物质现状	002
1.1.2 光谱法检测 SF ₆ 电气设备中特征组分的研究意义	003
1.2 SF ₆ 电气设备中水分和纯度检测方法简介	003
1.2.1 SF ₆ 电气设备中水分和纯度检测方法现状	003
1.2.2 光谱法检测 SF ₆ 电气设备中水分和纯度的研究意义	005
1.3 SF ₆ 电气设备气体综合检测技术简介	006
1.3.1 SF ₆ 电气设备气体综合检测技术现状	006
1.3.2 基于多光谱方法的 SF ₆ 气体综合检测技术的研究意义	006
1.3.3 环保型 SF ₆ 气体现场检测回收技术的研究意义	006
1.4 充装 SF ₆ /N ₂ 混合气体电气设备情况简介	007
1.4.1 SF ₆ /N ₂ 混合气体扩散特性的研究意义	007
1.4.2 光谱法监测 SF ₆ /N ₂ 电气设备中特征组分 H ₂ S 和纯度技术的 研究意义	007
本章小结	008

第 2 章 光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分技术研究 ...	009
2.1 紫外光谱检测特征组分 H ₂ S 和 SO ₂ 技术研究	009
2.1.1 紫外光谱检测理论依据	009
2.1.2 特征组分 H ₂ S 和 SO ₂ 的紫外吸收特性研究	016
2.2 可调谐激光红外光谱检测特征组分 CO 技术研究	023
2.2.1 可调谐激光红外光谱检测理论依据	023
2.2.2 特征组分 CO 的红外吸收特性研究	028

2.3 基于红外和紫外光谱检测特征组分模块设计	029
2.3.1 硬件设计	030
2.3.2 软件设计	041
2.3.3 检测模块测试	042
本章小结	055

第3章 光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分、水分和 纯度综合技术研究

057

3.1 基于多光谱方法的 SF ₆ 气体综合检测研究	057
3.1.1 基于多光谱方法的 SF ₆ 气体综合检测装置设计	057
3.1.2 SF ₆ 纯度检测模块	057
3.1.3 水分检测模块	060
3.1.4 SF ₆ 气体综合检测装置（激光型）样机和第三方检测	064
3.1.5 应用示例	065
3.2 SF ₆ 检测气体尾气回收技术研究	067
3.2.1 尾气回收装置原理	068
3.2.2 尾气回收装置设计	069
3.2.3 尾气回收装置应用示例	072
本章小结	073

第4章 SF₆/N₂ 混合气体扩散特性研究

074

4.1 SF ₆ /N ₂ 混合气体扩散特性仿真试验研究	074
4.1.1 基于分子动力学的气体扩散特性	074
4.1.2 SF ₆ /N ₂ 混合气体扩散特性力场选择	076
4.1.3 SF ₆ /N ₂ 混合气体压力场扩散特性分析	078
4.1.4 常温下不同配比的 SF ₆ /N ₂ 混合气体泄漏研究	095
4.2 SF ₆ /N ₂ 混合气体扩散特性试验研究	115
4.2.1 快速试验平台的搭建	115
4.2.2 基于快速试验平台的扩散试验	115
4.2.3 SF ₆ /N ₂ 混合气体泄漏试验	124
本章小结	126

第 5 章 光谱法监测 SF₆/N₂ 电气设备中特征组分 H₂S 和纯度技术的研究	128
5.1 光腔衰荡光谱检测 SF ₆ /N ₂ 混合气体中特征组分 H ₂ S 技术研究	128
5.1.1 光腔衰荡光谱技术原理	128
5.1.2 衰荡腔模式理论	146
5.1.3 基于光腔衰荡光谱的 SF ₆ /N ₂ 混合气体特征分解产物检测模块设计	149
5.1.4 基于光腔衰荡光谱的 H ₂ S 检测模块测试	174
5.2 SF ₆ 浓度检测模块和环保型在线监测气路设计	178
5.2.1 SF ₆ 浓度检测模块	178
5.2.2 环保型 GIL 在线监测气路设计	179
5.3 光谱法监测 SF ₆ /N ₂ 电气设备中特征组分 H ₂ S 和纯度装置设计 and 应用	180
5.3.1 光谱法监测 SF ₆ /N ₂ 电气设备中特征组分 H ₂ S 和纯度装置结构	180
5.3.2 监测系统应用示例	181
本章小结	182
第 6 章 结语	184
参考文献	187

第1章

绪论

纯净的 SF_6 气体具有稳定的绝缘性能，广泛应用在中高压电气设备中。随着运行时间的延长， SF_6 电气设备在运行电压、热、力等作用下的内绝缘时效老化和在生产、运输、调试装配、运行和检修过程产生或留下的各种潜伏性缺陷，会逐渐扩展导致设备故障，严重威胁电力系统安全。 SF_6 电气设备缺陷的电检测法受电磁波干扰明显，开展 SF_6 特征分解组分（ SF_6 分解组分中 SO_2 含量越高，表征设备内局部放电越严重； H_2S 可有效反映设备内部出现的高能放电情况； CO 能够很好地表征故障是否涉及环氧树脂等有机材料）检测则能有效发现 SF_6 设备的潜伏性放电和过热缺陷，开展水分检测能有效发现 SF_6 设备的受潮缺陷，开展 SF_6 气体纯度检测能有效发现 SF_6 设备的泄漏缺陷。

目前采用的离线检测仪器（电化学传感器法检测分解物、露点法检测水分）在开展三年一次的预防性试验时曾发现过一些设备的缺陷，提前进行设备的计划性检修，避免因设备缺陷发展导致停电事故（事件）的发生。然而，电化学传感器方法有其固有局限性，主要是寿命短（传感器不可逆衰减，最多 2~3 年）、需频繁标定、响应慢、交叉干扰严重（ SF_6 运行设备中气体种类多，在检测关键气体时易受其他气体干扰，造成误报），色谱法测试分解组分精度高，但不适宜于现场检测。此外，目前采用的露点法测试水分受环境温度和湿度影响较大，环境温度低于 5°C 和高于 35°C 均不能测试设备中水分，且测试时间长，同一设备冬天和夏天测试水分含量差异大。寻找新的检测方法迫在眉睫，光学方法检测灵敏度高、选择性好、响应快、寿命长、无须经常标定，因此，开展多光谱方法检测 SF_6 设备中特征分解物、水分和 SF_6 纯度研究，十分必要，可以在预防性试验和检修性试验中及时准确地发现 SF_6 电气设备潜伏性故障。

1.1 光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分相关物质简介

1.1.1 光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分相关物质现状

(1) 紫外光谱国内外研究现状

国外：早在 1964 年，有学者就对 SO₂ 在紫外光谱段的吸收度进行了研究，发现 SO₂ 在紫外波段有很好的吸收；1980 年在研究大气污染物（SO₂、NO₂ 等）时，用紫外光谱法进行研究，对 SO₂ 与 NO₂ 混合物的检测浓度下限可以达到 ng/L。

国内：1953 年，有学者提出用分光光度法对有机物质进行鉴定并测定含量，在 1965 年，用紫外分光光度法对微量汞进行了测量；1974 年有学者首次提出 SO₂ 紫外吸收光度测定法，实现了 SO₂ 的快速、准确、灵敏的测定；2007 年，有学者用差分吸收面积拟合法代替最小二乘法，用于环境监测，从而避免了光谱不同分辨率，光谱漂移、拉伸或压缩等因素对测量结果造成的误差；2009 年，有学者分析了用紫外差分吸收光谱监测 SO₂、NO₂、NH₃ 等气体浓度时的准周期特性，提出应用傅里叶滤波算法，有效地减少了重叠差分吸收光谱对反演结果的影响；2012 年，有学者开展了针对 SO₂、NO 和 NO₂ 三种气体的吸收光谱分析和在线监测方法研究，量程漂移和测量误差都在 1% 之内。

目前国内外对紫外光谱法的研究多集中于大气污染物或烟气分析等方面，将其应用于 SF₆ 分解组分定量检测的研究的相关报道较少。

(2) 红外光谱研究现状

中红外区段早在 1800 年就被发现，受当时光谱仪性能和信息提取技术条件的限制，红外技术并没有得到广泛的应用。随着计算机技术的高度和化学计量学科的诞生，中红外与之结合并产生了现代中红外光谱分析技术。近年来，尤其是近 10 年，中红外在仪器、软件和应用技术上获得了高度发展，以高效、快速的特点异军突起，曾被誉分析巨人。与传统分析方法相比，中红外光谱仪具有耗量少，耗时短，不消耗任何试剂、标准物质和设备零件，极为经济等优点。

国外：20 世纪 80 年代 FTIR（傅里叶变换红外光谱）在气体检测方面大量应用，并开始使用基质隔离 FTIR，提出用红外来监测空气质量。1985 年，已经实现了用 InGaAs 材料 LED 作为光源去对准甲烷在 1665.4nm 处的谐波吸收峰，采用同样的系统，由于 1665.4nm 处的谐波吸收峰吸收强度较 1331.2nm 处大一倍，因此系统最小探测灵敏度提高了一倍。1988 年，用 1.33μm 的 InGaAsP 多模激光器测量甲烷气体浓度，采用波长差分吸收法，室温下测量的最小灵敏度可达 1000ppm（1ppm=10⁻⁶μL/L）。1998 年，则有学者研制了一套利用空分复用

方式工作的多点光纤气体传感系统,相当于多套光纤气体传感系统共享一个光源。 CS_2 在 200nm 附近存在明显的吸收峰,且具有丰富的窄带信息,适合使用紫外吸收光谱法对其进行检测。

国内:20 世纪 70 年代,我国开始从国外引进傅里叶变换红外光谱仪,20 世纪 80 年代开始大量引进,现在已经开始自己生产。红外吸收技术被大量地应用于未知物质的鉴定,主要涉足生物医学、化工、石油等行业,近年来开始涉足大气污染物和汽车尾气监测,主要用于大气污染状况的评估、瓦斯监测、 SF_6 分解产物的组分分析等领域。

国内关于 SF_6 分解产物的研究起步较晚,20 世纪 90 年代,有学者对 SF_6 放电分解产物进行了初步定性研究,设计了 SF_6 放电分解模拟装置并用气相色谱法对 SF_6 放电分解产物进行了研究,得出 SF_6 放电分解产物有 SO_2 和 SOF_2 等产物。有学者通过比较 SF_6 在局部放电下的众多分解产物,综合考虑分解产物的稳定性、易检测性及对绝缘缺陷表征的有效性,选取 SO_2 、 SO_2F_2 、 SOF_2 、 CF_4 和 CO_2 等组分作为 SF_6 在 PD (局部放电) 下的特征分解组分,建立了 PD 识别的决策树,取得了良好的识别效果。在此基础上,进一步开展了 SF_6 特征分解组分的红外光谱和紫外光谱检测研究,取得了一系列研究成果。

1.1.2 光谱法检测 SF_6 电气设备中特征组分的研究意义

综上所述,目前该方法在用于大气监测中已取得显著成效,但是用于 SF_6 分解后气体检测方面的相关研究较少,且能将理论结合实际研发能应用于生产实际的光谱法检测 SF_6 设备中特征气体组分的报道几乎没有。因此,为了满足电力行业检测需求,保证长期有效检测设备中特征分解组分,有必要开展 SO_2 、 H_2S 和 CO 典型缺陷组分的痕量光谱检测技术研究,研制化学组分光谱定量检测装置,为 SF_6 电气设备绝缘劣化状态光谱检测与故障诊断技术奠定理论和实用基础。

1.2 SF_6 电气设备中水分和纯度检测方法简介

1.2.1 SF_6 电气设备中水分和纯度检测方法现状

1.2.1.1 SF_6 电气设备中纯度检测方法现状

目前电力行业用来测量 SF_6 纯度的方法主要有:高压负电晕放电检测法、超声波测量法、热导分析法、气相色谱法、红外吸收光谱法。

① 高压负电晕放电检测法的原理是基于 SF_6 气体具有绝缘特性这一性质而设计的。不同纯度的 SF_6 气体在高压电极放电情况下产生的电流是不同的,可以

检测电流的大小来分析 SF₆ 气体的纯度。这种方法原理简单、成本低廉，但是制作出的 SF₆ 传感器的寿命不长，并且放电电流的大小会出现不稳定的现象。

② 超声波测量法的测量原理是介质的差异会导致声音传播速度的不同，如声音在空气或 N₂ 中传播速度约为 330m/s，而在 SF₆ 气体中传播速度为 130m/s。将测量的声速通过微处理器进行声速补偿并转化成 SF₆ 含量，国外有些人已使用这种方法，国内目前不多，主要是因为提高精度较为困难。

③ 热导分析法针对不同气体会存在热导率的差异，通过测量混合气体的热导率来计算被测组分气体的含量。但是这种方法一般适用的对象是已知组分的混合气体，在 SF₆ 气体中混合有各种分解气体而且部分不稳定，在计算 SF₆ 纯度时有时会有多样结果。另外，根据理想气体定律，温度对气体的体积有影响，在设计分析仪的时候为保障精度必须建立恒温环境，这就导致仪器的体积会增大，不适合现场便携使用。

④ 气相色谱法是利用气体作流动相的色层分离分析方法，气体试样被载气带入色谱柱中，通过柱中的固定相与试样中各组分分子间作用力不同，从色谱柱中流出时间不同，组分彼此分离，根据出峰时间和峰高或峰面积进行定性和定量分析。气相色谱法检测 SF₆ 纯度准确性和精密度高，但是测量方法较为繁琐，价格昂贵，且需要携带载气作为流动相，现场应用十分不便。

⑤ 红外吸收光谱法是利用气体对特定波长红外光选择性吸收的特点建立起来的一种气体检测方法。红外吸收光谱的原理如图 1-1 所示，此类传感器的设计是建立在敏感的光学器件和光路设计的基础之上的。红外光谱吸收方法具有使用寿命长、结构紧凑、便于微型化的优点。

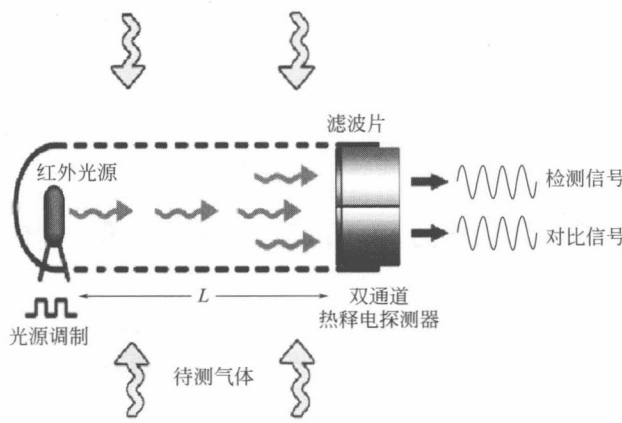


图 1-1 红外收光谱法

1.2.1.2 SF₆ 电气设备中水分检测方法现状

SF₆ 电气设备中的水分检测方法主要包含露点法、阻容法、电解法和重

量法。

① 露点法（冷镜法）是测量气体所含水分的凝露及湿度。被测气体通过一个密封池中的金属镜面，用人工控制或借助光电池监控镜面湿度，以保持稳定的水分凝结量。当测试系统温度略低于被试品气体中水蒸气饱和温度（露点）时，蒸汽结露。通过热电偶测得的镜面温度为露点。由露点和气体水分含量的换算公式或对照表，即可得到气体中水分含量。露点法具有测量精度高、测量时间短、操作方便、适宜现场测量等优点。但是，露点法也存在一定的问题。例如若六氟化硫气体中有以蒸气形式存在的烃类或电弧分解产物，这些物质在水分凝露之前就要凝露，从而影响测量结果。此外，受环境温度影响大，仅适用于环境温度 $5\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，冬夏测试检测时间长，很难保证数据的准确性，甚至不能测试。

② 阻容法是选用金属铝作为测量探头，通过电化学方法在金属铝表面形成一层氧化膜，进而在膜上沉积一薄层金属。这样探头芯的金属铝和探头表面的金属膜就构成了一个电容器。使六氟化硫气体与测量探头充分接触，其中的水分被多孔性的氧化铝层吸附，使电容器的阻抗发生改变。其改变量与水蒸气浓度成一定关系，经过标定就可以定量测量六氟化硫气体中的水分含量。阻容法的优点是在低湿度时线性佳、灵敏度高、适用于连续性监测；缺点是氧化铝探头所用氧化铝一般为 α 晶体， α 晶体为不稳定晶型，存在衰变，且金属镀膜在长期使用后可能出现脱落现象、由电化学腐蚀等原因造成的不可逆衰减现象。

③ 电解法是气样流经一个具有特殊结构的电解池时，其中的水蒸气被池内作为吸湿剂的 P_2O_5 膜层吸收、电解。当吸收和电解过程达到平衡时，电解电流正比于气样中的水蒸气含量，这样可通过测量电解电流得到气样的含水量。电解法的优点是价格较低、维修方便，缺点是现场测量前，测量系统本身并不干燥，往往有本底值，这使测量结果不够精确。

④ 重量法是将一定体积的待测六氟化硫气体通过装有无水高氯酸镁作干燥剂的U形管，由管的增重计算该体积气体的含水量。该方法相对于其他方法是有效的绝对方法，可以用来校核其他方法，在有疑问或争议的情况下是测量气体水分含量的仲裁方法。但是重量法需要玻璃、U形管、气量计、过滤器、精密天平等仪器，而且测量过程较复杂。因此重量法不适宜在现场应用，但可以在实验室校验其他方法的准确性。

1.2.2 光谱法检测 SF_6 电气设备中水分和纯度的研究意义

检测 SF_6 气体纯度的方法中红外光谱吸收法优点突出，基本能克服其他检测方法的缺点，检测精度高，容易实现便携式测试，且具有较好的经济性，因此选择红外光谱吸收法检测 SF_6 设备中纯度最为合适。

现有的检测 SF₆ 气体水分的方法各有优点和缺点，目前现场便携式检测 SF₆ 设备中水分使用最多的就是露点法，其次为阻容法。然而，露点法受环境温度干扰大，阻容法长期使用存在不可逆衰减。光谱法在测量气体组分方面具有其他方法不可比拟的优势，通过气体分子对光的吸收，检测数据准确，检测时间快，消耗气量少，且不易受电磁环境的干扰，光学方法不受环境温度的影响，冬夏均可测试，水分在红外光谱吸收波段有明显吸收峰，因此，选择红外光谱法检测 SF₆ 设备中水分非常有必要。

1.3 SF₆ 电气设备气体综合检测技术简介

1.3.1 SF₆ 电气设备气体综合检测技术现状

随着电力行业检测技术的发展，在预防性试验规程和检修性试验规程中均要求按周期检测水分含量和特征分解组分，同时 SF₆ 纯度检测作为必要试验项目在电力企业中也经常开展。原来单一测试水分的仪器、单一测试 SF₆ 纯度的仪器和近几年发展起来的单一测试 SF₆ 特征分解组分的仪器逐渐不能满足生产需要。

目前，部分仪器生产企业推出了基于电化学传感器测试特征分解组分和基于阻容式传感器测试水分或露点法测试水分集成一体的 SF₆ 气体综合分析仪，在电力企业实现了部分应用，在预防性试验中提供了一些便利，避免了反复登高换仪器测试作业和减少了测试消耗的气量。然而，电化学传感器法测试特征分解组分存在不可逆衰减和气体组分干扰的问题，阻容式传感器测试水分虽然具有连续监测的优点，但同样存在衰减的问题，露点法测试水分则受环境制约严重。

1.3.2 基于多光谱方法的 SF₆ 气体综合检测技术的研究意义

为了满足新的生产需求，跟随标准和规程的变化，研发既能满足多种化学组分数据的准确性检测需要又能满足一体式检测的 SF₆ 气体综合分析仪确有必要。由于光学方法检测精度高，无交叉干扰，规程上需检测 SF₆ 设备的气体组分在光谱图上均可找到对应吸收峰，且较易实现模块微型化、实现一体式检测，因此研究多光谱方法的 SF₆ 气体综合检测技术具有重要意义。

1.3.3 环保型 SF₆ 气体现场检测回收技术的研究意义

由于 SF₆ 气体的强温室效应，其温室效应是二氧化碳的 23900 倍，且能在大气中停留 3200 年，对环境的影响巨大。电网对于 SF₆ 电气设备大修技改等产生的大量 SF₆ 气体均按照标准要求进行了回收，实现大修技改项目 SF₆ 气体零排放。

然而,现场试验会外排少量的 SF_6 气体,由于 SF_6 设备总量大,外排的 SF_6 气体同样会对环境造成不利影响,因此,研发一种适用于现场 SF_6 电气设备气体检测用小型尾气回收装置,实现 SF_6 气体检测零排放非常有必要。

1.4 充装 SF_6/N_2 混合气体电气设备情况简介

1.4.1 SF_6/N_2 混合气体扩散特性的研究意义

由于 SF_6 气体的强温室效应,且 SF_6 在实际使用时一般在高压 [$3\sim 6\text{atm}$ ($1\text{atm}=101325\text{Pa}$,下同)]下,而其在高压下易液化(工作压强下液化温度为 -40°C),使得 SF_6 在温度较低的区域不能很好地发挥绝缘灭弧作用。因此,国家电网有限公司在冬天温度很低的部分省份尝试了 SF_6/N_2 的混合气体充入设备替代 SF_6 气体,一方面可以稀释 SF_6 ,减少 SF_6 的使用和排放,既能解决部分温室效应问题又能降低成本;另一方面可以改变绝缘气体的液化温度,从而解决严寒地区单一 SF_6 气体介质容易液化的问题。

对于 SF_6/N_2 混合气体,在实际应用时可能存在一些问题,如不同比例混合气体扩散特性问题,不同比例下 SF_6/N_2 的泄漏情况,设备出现泄漏后如何补充泄漏的混合气体保持设备绝缘灭弧性能等。

研究不同比例混合气体的形貌、扩散问题,采用经典分子动力学计算方法对不同比例的混合气体和两种单组分气体在不同温度、压强下的分子运动进行仿真模拟,通过对轨迹的统计分析获取气体凝聚情况、分子扩散系数等信息,并依据研究结果对于在生产中混合气体的比例选择、气体补充维护形成正确的指导意见非常有必要。

1.4.2 光谱法监测 SF_6/N_2 电气设备中特征组分 H_2S 和纯度技术的研究意义

在充装 SF_6/N_2 混合气体的电气设备中,由于充装的是混合气体,通过红外光谱法监测气体纯度可以发现设备的泄漏缺陷,需及时补充气体,避免设备绝缘性能下降,因此监测气体纯度十分重要。此外,根据文献报道, SF_6/N_2 混合气体中含有大量的 N_2 ,研究表明 SF_6 气体放电后出现的新谱线质荷数分别为 67、52、48 及 34,所对应的成分是 SOF^+ 、 S^+F^+ 、 SO^+ 及 S^{*+} (*表示同位素),而 SF_6/N_2 放电后的质谱图则主要增加了一条质荷数为 28 的谱线,即 N_2^+ 。同时,采用红外吸收光谱测试结果表明, SF_6/N_2 放电前后的红外吸收谱图与纯 SF_6 相比,基本一致,未发现其他吸收峰。因为,混合气体放电后的主要特征分

解组分和纯 SF₆ 基本一致, H₂S 气体是当设备过热点温度达到 500℃ 以上时, SF₆ 气体和环氧树脂开始分解时得到的主要特征分解产物之一, 光谱法准确监测该分解物有利于发现设备的潜伏性故障, 因此监测混合气体中的 H₂S 含量同样重要, 本文主要采用光腔衰荡光谱监测痕量 H₂S, 提高监测数据的准确性。

本章小结

本章首先对 SF₆ 电气设备中特征组分相关物质的光谱检测技术现状进行了简述, 阐述了研究采用光谱方法检测 SF₆ 特征分解组分具有重要意义。随后简介了 SF₆ 电气设备中水分和纯度现有的检测方法, 并对研究光谱方法检测水分和纯度的必要性进行了描述。再后面简要介绍了现有的 SF₆ 电气设备气体综合检测技术, 说明了随着科学技术的发展, 开展光谱检测 SF₆ 气体综合技术研究并配套研制环保型检测气体尾气回收装置具有重要意义。最后描述了充装 SF₆/N₂ 混合气体电气设备的气体扩散特性研究的意义和 SF₆/N₂ 电气设备中特征组分 H₂S 和纯度光谱监测技术研究的必要性。

第 2 章

光谱法检测 SF₆ 电气设备中特征组分技术研究

2.1 紫外光谱检测特征组分 H₂S 和 SO₂ 技术研究

2.1.1 紫外光谱检测理论依据

2.1.1.1 气体分子的光谱吸收理论

分子光谱是分子受激发时所吸收的光子或者退激过程中所发射出的光子进行分光后所得到的光谱，它是识别与鉴定分子的重要实验手段。按波长范围进行分类，可将分子光谱分为远红外光谱、中红外光谱、近红外光谱以及紫外-可见光谱。由于分子的平动能级间隔大约只有 10~18eV，所以分子光谱中的谱线非常密集，以至于一般的光谱仪器不能将其完全分开，从而分子光谱常被认为是连续的光谱带，因此又将分子光谱称为带光谱。图 2-1 是分子光谱的示意图：I 为分

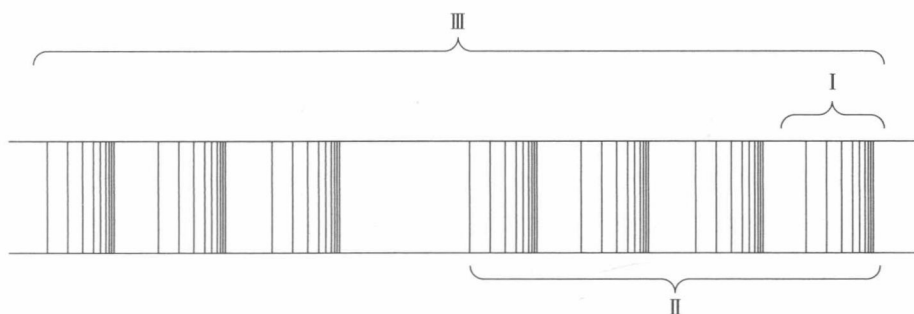


图 2-1 分子光谱示意图

开的各光谱线构成的光谱带，Ⅱ为若干个光谱带构成的光谱带组，Ⅲ为若干个光谱带组构成的分子光谱。

分子光谱与内部分子的运动有直接关系，分子运动包括分子转动、分子中的原子振动以及分子中的电子运动，然而分子的转动、原子振动以及分子中的电子运动的能量都是可以量化的。因此，分子运动的能量 E 可表示为这三种运动能量之和：

$$E = E_r + E_v + E_e \quad (2-1)$$

式中， E_r 、 E_v 、 E_e 分别表示分子转动能、原子振动能以及电子运动能。

(1) 转动

分子绕其质心的运动称为分子转动，转动所需的能级差较小，引起分子转动的相邻能级差大约为 $10^{-4} \sim 0.05\text{eV}$ ，当分子由一种转动状态跃迁至另一种转动状态或者由一种转动状态退激到平衡状态时，将吸收或者发射出相应能级差能量的光子。由于这种光子的波长处于远红外或微波区，故称为远红外光谱或微波谱。

(2) 振动

分子中的原子在小范围内偏离其平衡位置的运动称为原子振动，引起原子振动的相邻能级差大约为 $0.05 \sim 1\text{eV}$ ，因此在发生分子中原子振动时，往往伴随分子的转动。而振动吸收或者发射的光子波长在近红外和中红外区内，所以因振动发射或吸收的光谱为包含振动光谱和转动光谱在内的红外光谱。

(3) 电子运动

分子中的电子在分子范围内的运动称为电子运动，引起电子运动的相邻能级差大约为 $1 \sim 20\text{eV}$ ，该能级范围对应光子波长处于紫外-可见波段。当电子由一种分子轨道跃迁至另一种轨道或退激到平衡态时，将吸收或者发出相应能级的紫外光子。并且在发生分子的电子能级跃迁时，往往伴随着分子振动能级和分子转动能级的跃迁，如图 2-2 所示，分子的电子跃迁能级差、分子振动能级差和分子转动能级差是层层包含的。原本看似单一的能级跃迁实际上包含了许多小的能级跃迁，因而形成了连续的带状紫外-可见光谱。

当气体分子被紫外-可见光照射时，将吸收光子中对应能级差的紫外-可见光，使得气体分子由低能级往高能级跃迁，宏观上表现为紫外-可见光强的减小，这一现象称为紫外-可见光谱吸收。吸收光谱又称吸收曲线，将一束泛波长光通过一定浓度和厚度的气体分子时测出的该气体对各种波长光的吸收程度（用吸光度 A 表示）曲线，即为该气体的吸收光谱（如图 2-3 所示）。不同的气体有不同的紫外吸收谱带，不同浓度的同种气体对同一吸收峰的吸收强度也不同。通过分析吸收光谱的峰位置、峰形状、峰值等信息，即可对气体组分进行定性和定量的检测分析。