

文章编号: 1672 - 058X(2009)01 - 0022 - 05

六氟化硫气体的危害与预防

杨师斌

(河南城建学院 建设系, 河南 平顶山 467044)

摘要:六氟化硫 (SF_6) 具有优异的绝缘和灭弧性能, 被广泛应用于高压电器设备的生产和使用中, 但由于各种原因, 导致 SF_6 气体及其在高温电弧作用下产生的有毒分解物排放到大气中, 这不仅污染环境, 同时也给电器设备的正常运行和人们的身体健康带来了不利影响。探讨了减小或消除这种危害的合理措施。

关键词: SF_6 气体; 毒性; 危害; 预防

中图分类号: X 70

文献标识码: A

因 SF_6 气体的物理和化学性能稳定, 同时具有良好的绝缘和灭弧性能, 因而被广泛地应用于电力设备的生产和使用中。随着我国国民经济的迅速发展, SF_6 气体的使用量逐年增加, 但由于管理和使用不当或没有按正确的方法对其进行回收和再生处理, 导致 SF_6 气体及其在高温电弧作用下产生的有毒分解物排放到大气中, 这不仅污染环境, 同时也给电器设备的正常运行和人们的身体健康带来了不利影响。因此, 正确的使用和管理 SF_6 气体, 保护环境和人民生命安全显得尤其重要。

纯净的 SF_6 气体是一种无色、无臭、基本无毒、不可燃的卤素化合物。其相对密度在气态时为 6.16 g/cm^3 (20 °C, 0.1 MPa 时), 在液态时为 1.400 g/cm^3 (20 °C 时); 在相同状态下约是空气密度的 5 倍。为便于运输和贮存, SF_6 通常以液态形式存在在钢瓶中。

SF_6 气体的化学性质非常稳定, 在空气中不燃烧, 不助燃, 与水、强碱、氨、盐酸、硫酸等不反应; 在低于 150 °C 时, SF_6 气体呈化学惰性, 极少溶于水, 微溶于醇。与电器设备中常用的金属及其他有机材料不发生化学作用。但 SF_6 气体在高温下能分解和游离出多种产物, 主要是 SF_4 和 SF_2 , 以及少量的 S_2 、 F_2 、 S 、 F 等。通常是在温度为 $-40 \text{ }^\circ\text{C} \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 $P < 0.8 \text{ MPa}$ 的条件下使用 SF_6 。在这个范围内 SF_6 主要以气态形式存在。

1 SF_6 气体使用中毒性的来源

SF_6 气体的毒性主要来自 5 个方面:

(1) SF_6 气体不纯, 出厂时即含有高毒性的低氟化硫、氟化氢等有毒气体。目前化工行业制造 SF_6 气体的方法主要是采用单质硫黄与过量气态氟直接化合反应而成; 即 $\text{S} + 3\text{F}_2 = \text{SF}_6 + \text{Q}$ (放热), 在合成的粗品中含有多种杂质。其杂质的组成和含量因原材料的纯度、生产设备的材质、工艺条件等因素的影响而有很大差异。杂质的成分主要是硫氟化合物 S_2 、 F_2 、 SF_2 、 SF_4 、 S_2F_{10} 等和硫氟氧化合物 SO_2F_2 、 SO_2F_2 、 SO_2F_4 、 $\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}$ 等以及原料中带入的杂质 HF 、 OF_2 、 CF_4 、 N_2 、 O_2 等。杂质总含量可达 5%。为了净化粗品中的杂质, 合成后的 SF_6 气体还需要经过水洗、碱洗、热解 (去除剧毒的十氟化合物)、干燥、吸附、冷冻、蒸馏提纯等一系列净化处理过程, 最终才能得到纯度在 99.8% 以上的产品。然后再用压缩机加压, 降温至 $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右充入钢瓶中, 以液态形式贮存。在使用时减压放出, 呈气态充入电气设备中。

除在上面的合成过程中产生的杂质外, 在气体的充装过程中还可能混入少量的空气、水分和矿物油等杂

收稿日期: 2008 - 07 - 02; 修回日期: 2008 - 09 - 05。

作者简介: 杨师斌 (1966 -), 男, 湖北京山人, 副教授, 从事建筑设备和计算机辅助设计研究。

质。这些物质均带有或会产生一定的毒性物质。因此,为保证 SF₆气体的纯度和质量,国际电工委员会(IEC)及许多国家均对出厂的 SF₆气体制定了质量标准(表 1),并要求生产厂家在供货时提供生物试验无毒证明书。

(2) 电器设备内的 SF₆气体在与高温电弧发生作用时产生某些有毒产物。

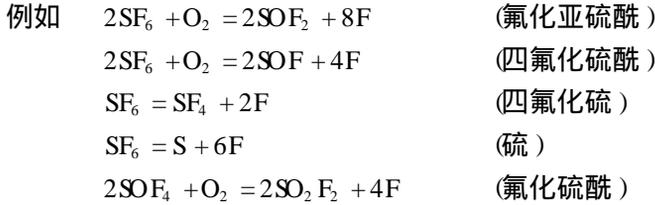
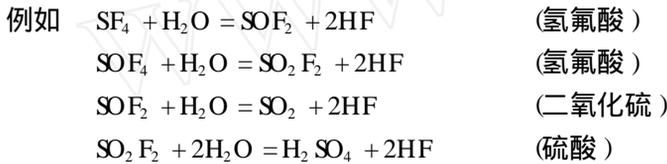


表 1 SF₆新气体的质量标准

序号	杂质名称	IEC60376 - 1971	GB12022 - 89	美国 ASTM P2472 - 71	德国 Kalichemie
1	空气 (O ₂ , N ₂)	0.5% (质量分数)	0.05% (质量分数)	0.5% (质量分数)	0.2% (质量分数)
2	四氯化碳 (CF ₄)	0.5% (质量分数)	0.05% (质量分数)	0.05% (质量分数)	<10
3	湿度 (H ₂ O)	<15	8	露点 - 50 (见注解)	<5
4	酸度 (以 HF 计)	<0.3	0.3	<0.3	<0.1
5	可水解氟化物 (以 HF 计)	<1.0	1.0	—	<0.3
6	矿物油	<10	10	<5	<1
7	纯度 (SF ₆)	—	99.8% (质量分数)	99.8% (质量分数)	99.9% (质量分数)
8	毒性	生物试验无毒	生物试验无毒	生物试验无毒	生物试验无毒

(3) 电器设备内的 SF₆气体分解物与其内的水分发生化学反应而生成某些有毒产物。



(4) 电气设备内的 SF₆气体及分解物与电极 (Cu - W 合金)及金属材料 (Al, Cu)反应而生成某些有毒产物。



(5) 电器设备内的 SF₆气体及分解物与绝缘材料反应而生成某些有毒产物。如与含有硅成分的环氧酚醛玻璃丝布板 (棒、管)等绝缘件;或以石英砂、玻璃作填料的环氧树脂浇注件、模压件、硅橡胶、硅脂等起化学作用,生成 SiF₄、Si(CH₃)₂F₂等产物。

2 SF₆气体的危害

长期以来,由于对 SF₆气体的使用、管理不善,而导致许多有毒的、具有腐蚀性的气体和固体分解物被排放到大气中,给环境造成了污染,甚至危及人们的身体健康。SF₆气体的电弧分解物及反应生成物的生理特性见表 2。

2.1 对人及动物的危害

从医学的角度来讲,各种分解气体及生成物对人体的影响程度不光取决于其毒性的大小,还与吸入到人体内量的大小和每个人的身体素质有关。作为客观的判断依据,日本将每一种物质的允许浓度设为 5 级,即 A——最低致命浓度;B——半致命浓度 (50%为死亡浓度);C——短时间停留极限,通常为 15 min;D——出

现毒性反应的最低浓度;E——为每天 8 h,一周 40 h会对健康有不良影响。

早在 1979年,原上海第一医学院和上海市化工局职业病防治所就对长期从事或接触 SF₆ 气体的人群进行了调查及动物实验。

表 2 SF₆ 气体的电弧分解物及反应生成物的生理特性

序号	化学成分	生理学特性
1	S ₂ F ₂	两只老鼠在 10 × 10 ³ μg/g 的浓度中,15 min 内均死亡,有刺激性。
2	SF ₄	在 19 μg/g 的浓度中,4 h 内动物的死亡率为 50%;在 10 μg/g 的浓度中停留 1 h,动物会出现呼吸困难的征兆。
3	S ₂ F ₁₀	老鼠在 0.1 μg/g 的浓度中停留 1 h 未发现有毒症状;在 1 μg/g 的浓度中刺激肺部;在 10 μg/g 的浓度中肺部发生腐烂。
4	SOF ₂	有刺激性。
5	SO ₂	有刺激性。
6	HF	有刺激性。
7	SiF ₄	有刺激性,从食物中摄取后对呼吸有危险。
8	WF ₆	有刺激性。

在对生产和使用 SF₆ 气体的两家企业的工人流行病学调查中,对年龄、性别、劳动强度、专业工龄、是否吸烟等相近的工人,进行分组对照、比较;发现对工人们健康状况未发现有明显的损害。但从统计的症状发生率来看,表现出乏力、记忆力差、咽痛、胸闷的人数较多。

在对动物进行染毒的试验中,因试验的动物数量有限,没有得出具有说服力的结论。

2.2 对环境的危害

近百年来,地球气候正经历一次以全球变暖为主要特征的显著变化。这种全球性的气候变暖是由自然的气候波动和人类活动所增强的温室效应共同引起的。减少温室气体排放、减缓气候变化是《联合国气候变化公约》和《京都议定书》的主要目标。我国虽然在减少温室气体方面做了很多和很大努力,但是任务仍然十分艰巨,所面临的国际压力越来越大。

目前,发现人类活动排放产生温室效应的气体有 6 种,它们是二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氢氟碳化合物、全氟化碳、六氟化硫,其中氟化物就有 3 种。其中 CO₂对温室效应影响最大,占 60%,而 SF₆气体的影响仅占 0.1%。也正因为如此,往往不重视 SF₆气体及其化合物对温室效应的影响。其实 SF₆气体及其化合物的危害远比 CO₂严重,这是因为 CO₂随着植物的呼吸作用是在不断消耗的,只要想办法控制其排放量和增大地球绿色植被面积是可以马上得到改善的。而 SF₆气体 1 个分子对温室效应的影响相当于 1 个 CO₂分子的 25 000 倍。同时,排放在大气中 SF₆气体及其化合物由于其化学性能稳定,寿命长,大约 3 400 a 才能消失。这种长久的危害才是人类最可怕的敌人。

3 SF₆ 气体的使用现状及存在的问题

现在全球每年生产的大约 8 500 t SF₆气体中,约有一半以上用于电力工业。而在电力设备中,高压开关设备约占用气量的 80%上。主要是用在 126 ~ 252 kV 的高压、330 ~ 800 kV 的超高压领域。因此,合理、正确的使用和管理 SF₆气体,减少排放量已到了十分急迫的地步。

从国内 SF₆气体回收装置的生产及需求数量上来看,每年仅 70 台左右。而销售量最大的还是简易的抽真空、充气装置。究其原因,一是由于 SF₆气体的回收装置价格昂贵,每台约在 1.5 × 10⁵ ~ 3 × 10⁵ 元人民币之间,使其普及受到限制;二是除电器制造行业外,该装置的利用率很低,一般只在设备安装或检修时使用,

闲置时间长。无论是在电力行业还是其他行业,很多中、小企业根本没有配备 SF₆ 气体回收装置。即使是在电力行业,35 kV 以下变电器在使用中也几乎没有 SF₆ 气体回收装置,条件好一点的地区也只是几个变电器共用一台 SF₆ 气体回收装置。

SF₆ 气体的回收处理更差,废气几乎都是一放了之或经过简单的过滤吸附而排放到大气中。因为目前国内还没有一家生产的 SF₆ 气体回收装置可对 SF₆ 气体进行再生处理。SF₆ 气体回收装置的功能均是对电器设备进行抽真空,将设备内的 SF₆ 气体回收至气腔压力为 -133 Pa,同时将废气压缩到储气罐中。而这些回收的“废气”一般用于电器设备中零部件检漏用,很少有送回生产厂家对其进行再生处理的。这样一来,所谓“回收”也就名存实亡了。

另外,由于生产工人或其管理者责任心不强、环境意识淡薄,造成在 SF₆ 气体的生产和使用中出现泄漏,甚至人为排放的现象也相当严重。

4 预防措施

4.1 加强监督管理,严格控制空气中 SF₆ 气体及其毒性分解产物的允许含量

我国在 GB/T8905-1996《六氟化硫电气设备中气体管理和检验导则》中等效采用了 IEC480:1974《新六氟化硫气体的规范和验收》,并明确规定,操作间空气中 SF₆ 气体浓度极限值为:空气中 SF₆ 气体的允许浓度不大于 10³ μL/L (6 g/m³) 或空气中氧含量大于 18%,短期接触,空气中 SF₆ 气体的允许浓度不大于 1.25 × 10³ μL/L (7.5 g/m³)。

但是,在生产和使用中并没有人对其进行行之有效的监督和约束,到底超标与否,没人去管,生产企业是否经常测量其 SF₆ 气体及其毒性分解产物的含量,完全靠管理者的环保意识。因此,提高管理者环保意识,加强监督和管理显得十分重要。

4.2 减少和控制 SF₆ 气体中的水分含量

对充以 SF₆ 气体作为绝缘或灭弧的电器设备,为减少和控制其内部的水分含量,在产品装配前,除要将零部件放在相应的烘干间内进行烘干处理外,同时还要求在其内部装设吸附剂。吸附剂应放置在气流通道或容器的上方,用量为 SF₆ 气体总重量的 10% 左右。正确的使用吸附剂,不但可吸收 SF₆ 气体中的水分及 SF₆ 气体分解物,减少 SF₆ 气体中的水分含量及分解物的产生与排放,还能提高电器设备的绝缘性能和开断性能,我国标准 GB/T8905-1996 规定了在 20℃ 时 SF₆ 电器设备中水分含量的允许值。

4.3 加强 SF₆ 气体及分解物的回收和处理

以 SF₆ 气体作为绝缘和灭弧的电器设备,在 4 种情况下必须对其内的 SF₆ 气体及分解物进行回收或中和处理:(1) 在新产品开发时,做过绝缘试验和开断试验的试品;(2) 检修运行过的电器设备时;(3) 处理发生故障的电器设备时;(4) 淘汰、更换掉的电器设备。

在对 SF₆ 气体及分解物进行回收或中和处理时,要严格按步骤进行:(1) 在打开设备前,必须先回收气体,并抽真空;(2) 对设备内部进行彻底通风;(3) 工作人员应戴防毒面具和橡皮手套;(4) 将金属氟化物粉尘集中起来,装入塑料袋并深埋。对电器设备内的吸附剂和回收装置吸附罐中的吸附剂,按 GB/T8905-1996《六氟化硫电气设备中气体管理和监测导则》的规定“由产生分解气体的设备中更换下来的吸附剂不要再生。由此可按方法进行处理:(1) 按 20 mL/g 的比例将吸附剂放入当量浓度为 1N 的氢氧化钠溶液中,搅拌后浸泡 24 h,将吸附剂内部可溶于水 and 可水解、碱解的 SF₆ 气体分解物转移到氢氧化钠溶液中;(2) 对浸泡过吸附剂的氢氧化钠溶液要用当量浓度为 0.1 N 的硫酸进行中和,在溶液呈中性时,方可排放;(3) 排放后剩余的吸附剂及固体物质经水洗后可作为普通垃圾处理或深埋。

4.4 提高产品设计水平,降低 SF₆ 气体泄漏率

(1) 应尽量不用 SF₆ 气体或减少 SF₆ 气体的使用量。通过改变产品结构,减少充气隔室或空间,开发空气绝缘、固体绝缘的电器设备,如环氧树脂绝缘的(干式)变压器、电压互感器、电流互感器。只将断路器的

灭弧室充以 SF_6 气体,绝缘拉杆部分采用空气绝缘。将采用罐式断路器地点尽量改为瓷柱式,多采用空气断路器、真空断路器;

(2) 在保证产品电气性能的前提下,尽量降低充气压力,这样不但有利于密封,还可减少漏气点;

(3) 在产品的密封结构及材料上下功夫,采用新材料、新工艺,减少 SF_6 气体的泄漏。如电器设备动力输入处的直动密封或转动密封采用波纹管结构,靠波纹管的蠕变来提供直动所需的行程或转动所需的转角。

4.5 采用其他替代气体或混合气体

目前,还未发现一种可完全替代纯 SF_6 气体的单一替代气体。从环保方面考虑,唯一有可能的替代气体是纯 N_2 气体。但要使纯 N_2 气体的绝缘强度与纯 SF_6 气体的绝缘强度等同,须将纯 N_2 气体的压力提高到纯 SF_6 气体的 3~4 倍。因此,从安全角度考虑,电器设备的容器刚度、强度及其使用成为问题。

鉴于使用纯 N_2 气体的难以操作性,国内外的研究人员将目标转向 N_2/SF_6 混合气体。在纯 N_2 气体中混入一定百分比的纯 SF_6 气体后,发现可显著地提高绝缘强度,并接近于纯 SF_6 气体的绝缘性能。关于使用 N_2/SF_6 混合气体来替代 SF_6 气体的研究很多,虽然可减少纯 SF_6 气体的使用量,但其应用范围受到限制。如在 GCB(断路器)和 GIS(封闭组合电器)中使用的绝缘介质,不但要求有绝缘性能,还要求有灭弧性能,而 N_2/SF_6 混合气体要想获得与原有设备同等的性能是极其困难的,要想直接使用是不可行的。如西门子公司为解决高寒地区(-40)断路器的使用问题,将 N_2/SF_6 混合气体的压力提高到 0.75 MPa(表压),同时也对灭弧室进行修改。在 GL(管道母线)中由于除故障时以外,均无电弧产生,且对绝缘气体没有灭弧要求,使采用 N_2/SF_6 混合气体成为可能性。在这方面,法国、德国已作了尝试。但由于 N_2/SF_6 混合气体的分离回收技术方面还有一些问题尚待解决,还难以保证 SF_6 气体不被排入大气中,因此,安全、可靠地进入实际应用阶段还需一个过程。

参考文献:

- [1] 徐禄文. 电力系统六氟化硫工种的职业危害 [J]. 中国职业医学, 2004(5): 67
- [2] 何毅东. 浅谈使用六氟化硫设备的注意事项 [J]. 广东水利水电, 2003(2): 38
- [3] 六国联手应对全球气候变化 [N]. 农化市场十日讯, 2006(6): 25
- [4] 牛虎明. 环境保护与高压电器制造业发展趋势探讨 [J]. 电器工业, 2007(8): 42
- [5] 胡红红, 姚堆建. 浅谈运行中六氟化硫全封闭组合电器的气体监督检测 [J]. 广东电力, 2007(10): 16
- [6] 杨彦, 李建. 六氟化硫特种气体及其发展前景 [J]. 低温与特气, 2006(2): 30
- [7] 谭玲玲. G2S变电站设计中若干问题的探讨 [J]. 山东电力高等专科学校学报, 2007(4): 28

The harm and prevention of sulfur hexafluoride gas

YANG Shi-bin

(Henan Chengjian Institute of Technology, Henan Pingdingshan 467044, China)

Abstract: Sulfur hexafluoride gas is widely used in the production and usage of high voltage device because of its excellent insulative and arc eliminating performance. For all kinds of reason, sulfur hexafluoride gas and its toxic disintegrant caused by electric arc at high temperatures are discharged into atmosphere, which pollute the environment and have harmful influence on the normal operation of electric device and people's health as well. The aim of this paper is to discuss the reasonable measure to decrease or eliminate the harmful effect.

Keywords: sulfur hexafluoride gas; toxicity; harm; prevention

责任编辑:李翠薇