



Doctoral Thesis

Basic studies on SF₆ decomposition

Author(s):

Piemontesi, Marco

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001992427> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 12786

BASIC STUDIES ON SF₆ DECOMPOSITION

A thesis submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
MARCO PIEMONTESE
dipl. El.-Ing. ETH
born October 5, 1966
at Bodio (TI)

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr.-Ing. K. Fröhlich
Dr. T. H. Teich
Dr. L. Niemeyer

Prof. W. S. Zaengl
(initiator and supervisor of the dissertation work)

Zürich 1998

Abstract

SF₆ has been used as a gaseous insulation and current-interruption medium in electrical power engineering equipment for about 35 years. The quantification of toxic and/or corrosive SF₆ decomposition products generated inside medium and high voltage Gas Insulated Equipment (*GIE*) is an essential element for quantifying the associated health risk for personnel. Since the beginning of SF₆ technology safety regulations are in operation. These regulations have been effective such that only very few health-related incidents attributable to the exposure to SF₆ decomposition products have been reported in the literature, which in all cases were due to the fact that the safety regulations had not been observed. A new health hazard issue was put into discussion in the 1990's by the Cooperative Research and Development Agreement (*CRADA*) established in 1991 to investigate the role of the highly toxic S₂F₁₀. During the studies on S₂F₁₀ further products were found among which S₂O₂F₁₀ is suspected to have a toxicity of the same order of magnitude as S₂F₁₀.

The purpose of this work is to provide, from different laboratory experiments, the data which are needed to quantify formation of SF₆ decomposition products in electrical discharges, their decomposition at surfaces and the specific sorption efficiency of adsorber substances, which are used to remove SF₆ decomposition products in equipment. This work will mainly concentrate on those gases which are or are presumed to be highly toxic like S₂F₁₀ and S₂O₂F₁₀.

A custom made stainless steel cell mounted in the light path of a Fourier Transform Infrared (*FTIR*) spectrometer offers the opportunity to measure the moisture and the SF₆ decomposition product concentrations directly during the experiment (electrical discharge, decomposition and sorption), without the need to extract a gas sample for analysis. The gas mixtures from different experiments can also be analysed with better sensitivity in a commercially available Foxboro multipass gas cell. The detection limits obtained for the different SF₆ decomposition products (CF₄, SF₄, SOF₂, SO₂, SOF₄, SO₂F₂, S₂F₁₀, S₂OF₁₀ and S₂O₂F₁₀) varied from below 1 ppm_v to several ppm_v. These limits are higher for several of the decomposition products with particularly "dirty" SF₆ because of overlapping of the absorption spectra.

The experiments to determine the *formation* of decomposition products by electrical discharges were limited to two discharge types, namely, negative point to plane corone and sparks. The decomposition by power arcs was not studied because of the irrelevant contribution of the highly toxic decomposition products to the integral toxicity. The production rates in both discharges studied show an important influence of water and oxygen. The most abundant long-lived by-products are SOF₂ and SOF₄. The very toxic S₂F₁₀ is produced both in corona and

in spark discharges. Water or oxygen contamination reduces dramatically the S_2F_{10} formation and increases the production of $S_2O_2F_{10}$ and S_2OF_{10} , respectively, in negative corona and spark discharges.

The *decomposition* of the reactive SF_6 decomposition products was studied in the gas phase and also at various technical surfaces, namely, stainless steel, aluminium (*GIS* enclosure), and glass. Several of the decomposition products, such as CF_4 , SO_2 , SO_2F_2 , and S_2OF_{10} are found to be stable or rather long-lived in the SF_6 environment. Other products, such as S_2F_{10} , $S_2O_2F_{10}$, SF_4 , SOF_2 , SOF_4 , SiF_4 , COF_2 and HF are observed to decay; the decay time depends on the material of the enclosure and its surface state and the presence of reactive contaminants in the gas phase and at the surface, e. g. H_2O .

The *sorption* efficiencies of two typical adsorber materials, namely, activated alumina and molecular sieve type 13X (synthetic zeolite), for SF_4 , SOF_2 , SO_2 , SO_2F_2 , SOF_4 , S_2F_{10} , $S_2O_2F_{10}$ and SF_6 were determined. Both adsorber materials were found to be effective in removing the decomposition products studied, S_2F_{10} and $S_2O_2F_{10}$ included. "Precharging" the adsorber with humidity has been shown to lower the adsorption capability.

The data obtained from the laboratory experiments can be generalized in the form of simple scaling laws which can then be applied to arbitrary gas insulation systems. A method based on a formation-decomposition balance is given for the estimation of the concentrations of the SF_6 decomposition products in *GIE*. As an example the possible accumulation of $S_2O_2F_{10}$ in a *GIS* compartment with an insulation defect was estimated by making a cumulation of worst case assumptions. It is found that the failure of the insulation system does not lead to the accumulation of risk relevant quantities of $S_2O_2F_{10}$ in *GIS*.

The quantitative estimates obtained in this work are confirmed by field measurements on gas insulated equipment in service and after failure. Even in the latter case the concentrations of highly toxic decomposition products are much lower than the risk relevant levels.

Kurzfassung

Seit etwa 35 Jahren wird SF_6 als Isolier- und Löschgas in elektrischen Schaltanlagen eingesetzt. Die Quantifizierung toxischer und/oder korrosiver SF_6 -Zersetzungsprodukte, wie sie im Inneren von gasisolierten Schaltanlagen entstehen, ist ein essentielles Element, um das Gesundheitsrisiko für Personen abzuschätzen. Mit der Einführung der SF_6 -Technologie wurden Sicherheitsbestimmungen erlassen. Diese waren so grosszügig formuliert, dass in der Literatur nur über sehr wenige Unfälle im Zusammenhang mit SF_6 -Zersetzungsprodukten berichtet wird. Alle diese Unfälle waren eine Folge von Nichtbeachtung der Sicherheitsbestimmungen. In den neunziger Jahren wurde eine neue Gesundheitsgefährdung durch die Cooperative Research and Development Agreement (**CRADA**) in die Diskussion eingebracht. **CRADA** wurde 1991 gegründet, um die Bedeutung des hochtoxischen S_2F_{10} zu untersuchen. Während dieser Studien wurden neben S_2F_{10} weitere Zersetzungsprodukte gefunden, unter diesen $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$. Von diesem Gas wird vermutet, eine ähnliche Toxizität wie S_2F_{10} zu haben.

Zweck dieser Arbeit ist es, Daten verschiedener Laborexperimente zu sammeln, aus welchen die Bildung von SF_6 -Zersetzungsprodukten bei elektrischen Entladungen, deren Reaktionen an Oberflächen sowie die spezifische Wirksamkeit verschiedener Adsorptionsmaterialien quantitativ hervorgeht. Diese Arbeit konzentriert sich vor allem auf das bekanntermassen hochtoxische S_2F_{10} und auf $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$, dessen Toxizität zwar bekannt, aber noch wenig untersucht ist.

Eine in den Strahlengang eines Fourier Transform Infra Red (**FTIR**) Spektrometers eingebaute, selbstgefertigte Edelstahl-Zelle erlaubt es, Feuchtigkeit und SF_6 Zersetzungsprodukte direkt während eines Experimentes (Entladung, Reaktionen an Oberflächen, Adsorption) in situ zu messen. Zur Analyse mit verbesserter Auflösung können die in der Experimentierkammer untersuchten Gasmischungen direkt einer Foxboro Mehrweg-Gaszelle zugeführt werden. Die erreichbare Auflösungsgrenze für die verschiedenen Zersetzungsprodukte (CF_4 , SF_4 , SOF_2 , SO_2 , SOF_4 , SO_2F_2 , S_2F_{10} , S_2OF_{10} und $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$) liegt zwischen einem und einigen ppm_v. Bedingt durch hohen "Verschmutzungsgrad" des SF_6 und die daraus resultierende Überlappung der Adsorptionsspektren, können diese Grenzen für einige der Zersetzungsprodukte höher liegen.

Zu **Erzeugung** der Zersetzungsprodukte wurden eine negative Spitze-Platte Korona sowie Funkenentladungen eingesetzt. Die Zersetzung von SF_6 in Lichtbogenentladungen wurde nicht untersucht, weil der dort erzeugbare Anteil hochtoxischer Zersetzungsprodukten minimal ist und für die integrale Toxizität

bedeutungslos bleibt. Die Produktionsrate an Zersetzungsprodukten hängt sowohl für Korona-, als auch für Funkenentladungen stark vom Feuchtigkeits- und Sauerstoffgehalt ab. Als häufigste, langlebigste Zersetzungsprodukte wurden SOF_2 und SOF_4 identifiziert. Das sehr toxische S_2F_{10} wurde im Experiment sowohl unter Korona- als auch bei Funkenentladungen erzeugt. Wasser und Sauerstoff als Verunreinigungen senken die Bildung von S_2F_{10} dramatisch und erhöhen unter Korona die Produktionsrate von $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$ sowie bei Funkenentladungen die Rate für S_2OF_{10} .

Der **Abbau** reaktiver SF_6 -Zersetzungsprodukte im Gas und auf technischen Oberflächen aus Edelstahl, Aluminium (**GIS**) und Glas wurde untersucht. Neben sehr stabilen und langlebigen Zersetzungsprodukten wie CF_4 , SO_2 , SO_2F_2 und S_2OF_{10} zerfallen S_2F_{10} , $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$, SF_4 , SOF_2 , SOF_4 , SiF_4 , COF_2 und HF . Hierbei hängt deren Reaktionszeit vom Material, dessen Oberflächenzustand sowie der Anwesenheit weiterer reaktiver Verunreinigungen in der Gasphase beziehungsweise auf Oberflächen (z. B. H_2O) ab.

Die **Adsorptionseffizienz** zweier typischer Adsorbentmaterialien, nämlich aktivierter Tonerde und des Molekularsiebs Typ 13 X (synthetische Zeolite), wurde für SF_4 , SOF_2 , SO_2 , SO_2F_2 , SOF_4 , S_2F_{10} , $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$ und SF_6 bestimmt. Es konnte festgestellt werden, dass beide Adsorber geeignet erscheinen, diese Zersetzungsprodukte, inbegriffen S_2F_{10} und $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$, sicher abzufangen. Das "Vorladen" eines Adsorbers mit Wasser reduziert dessen Adsorptionsfähigkeit.

Die Messergebnisse lassen sich einfach verallgemeinern und massstäblich auf beliebige gasisolierte Systeme übertragen. Eine Methode für die Schätzung der Konzentrationen von SF_6 -Spaltprodukten in gasisolierten Anlagen, basierend auf der Bilanzierung von Bildungs/Zersetzungsprozessen, wird beschrieben. Als Beispiel wird die Kumulierung von $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$ für eine **GIS**-Anlage mit Isolationsdefekten unter mehreren ungünstigen Randbedingungen abgeschätzt. Es wird gezeigt, dass das Versagen des Isolationssystems in jedem Falle nicht zum Erreichen von gefährlichen Konzentrationen von $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$ führt.

Die quantitativen Abschätzungen dieser Arbeit wurden durch Messungen im Feld an Anlagen sowohl während ihres Betriebs als auch nach ihrem elektrischen Versagen bestätigt. Dabei blieben die gefundenen Konzentrationen hochtoxischer Zersetzungsprodukten in jedem Fall erheblich unterhalb der Gefahrengrenzen.