

Feuchtebestimmung in Isoliermedien - ein Erfahrungsbericht

Dr. O. Kleboth-Lugova, Dipl. Ing. B. Buerschaper, Prof. Dr. Ing. T. Leibfried
Universität (TH) Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland

Dr. Michael Hahn, Elektrochemie Halle/Saale, Halle/Saale, Deutschland

Kurzfassung

In vielen Bereichen der elektrischen Isoliertechnik stellt die direkte Feuchtebestimmung in Flüssigkeiten und Feststoffen ein wichtiges Qualitätsmonitoring dar. Durch die Bestimmung der Feuchte im Isoliermedium können Rückschlüsse auf den Alterungszustand und die Spannungsfestigkeit des Isolierstoffes gezogen werden. Der vorliegende Artikel ist ein Erfahrungsbericht zur Feuchtebestimmung in Transformatorboard und Isolierölen mittels Karl-Fischer-Titration. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Optimierung der Messparameter auf Grundlage der Empfehlungen in der IEC-Norm 60814 sowie eine Analyse der Messgenauigkeit der in der Norm beschriebenen Messverfahren.

1 Direkte Feuchtebestimmung in Isoliermedien der Hochspannungstechnik durch Karl-Fischer-Titration

Isolieröle und Transformatorboard (TB) sind bewährte Isolierstoffe in der Hochspannungstechnik und werden als Mischdielektrika meist gemeinsam eingesetzt. Transformatorboard dient als Feststoffbarriere zur Isolation Hochspannung führender Teile und zur Feldsteuerung. Isolieröle besitzen neben einem ausgezeichneten Isolationsverhalten die Eigenschaft einer guten Wärmeleitfähigkeit, und sind somit als „isolierendes“ Kühlmittel bestens geeignet.

Beide Isoliermedien –TB und Isolieröl- haben eine stark hygroskopische Wirkung. Ohne an dieser Stelle auf die Ursachen näher einzugehen, verändert sich der Wassergehalt im TB von 0,4% im Neuzustand bis ca. 5% in gealterten TB. Das hat Auswirkungen auf die Isolationsfestigkeit sowohl im TB als auch im Isolieröl.

Derzeit wird intensiv an Diagnoseverfahren geforscht, die eine Bestimmung des Wassergehaltes des im Transformator eingebauten TB's gestatten. Da eine direkte Messung der Feuchte im TB ausscheidet, kommen nur indirekte Messverfahren in Betracht z.B. PDC- und FDS-Methode [1],[2]. Die direkte Feuchtebestimmung von Materialproben spielt vor allem im Qualitätscontrolling des Herstellungsprozesses eine Rolle. Aber auch für Wissenschaftler und Techniker, die in der Forschung arbeiten, ist die direkte Feuchtebestimmung im TB und Isolieröl ein wichtiges Hilfsmittel in der Forschungsarbeit.

1.1 Feuchtebestimmung in Transformatorboard

1.1.1 Messverfahren nach Karl-Fischer

Ein anerkanntes und weit verbreitetes Verfahren zur direkten Feuchtebestimmung in TB ist die Karl-Fischer-Titration. Auf die physikalisch-chemischen Abläufe bei der Karl-Fischer-Titration soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

In der IEC 60814 werden drei Messverfahren, die auf der KF-Titration beruhen, beschrieben.

- direkte Titration
- Methanolextraktion
- Verdampfungsverfahren
(in diesem Artikel *Ausheizverfahren* genannt)

Die Feuchtebestimmung in Feststoffen wird mittels Methanolextraktion oder Ausheizverfahren vorgenommen.

1.1.2 Methanolextraktion

Bei der Methanolextraktion wird das TB in einer separaten Methanollösung 2 Stunden bei 20°C extrahiert. Dabei entzieht das Methanol der TB-Probe die Feuchte. Der Feuchtegehalt der Methanollösung wird anschließend mittels direkter Titration bestimmt.

1.1.3 Ausheizverfahren

Hier erfolgt die Feuchteextraktion durch Erwärmen der Probe in einem luftdicht verschlossenen Gefäß (Glasvial). Die Norm IEC 60814 [5] empfiehlt eine Ausheiztemperatur von 130°C. Die Ausheizzeit wird mit 20 Minuten „in den meisten Fällen“ als ausreichend angesehen. Ein Gasträgerstrom nimmt das verdunstete bzw. verdampfte Wasser auf und leitet es in die Messzelle des Karl-Fischer-Titrators, wo die Feuchte gemessen wird.

1.1.4 Methanolextraktion vs. Ausheizmethode

Ein qualitativer Vergleich beider Meßmethoden (nach IEC 60814) mit ölprägnierten TB-Materialproben T IV unterschiedlicher Feuchte ergab abweichende Messergebnisse (Bild 1). Die aufgetretenen Meßdifferenzen sind hier nicht mehr vernachlässigbar.

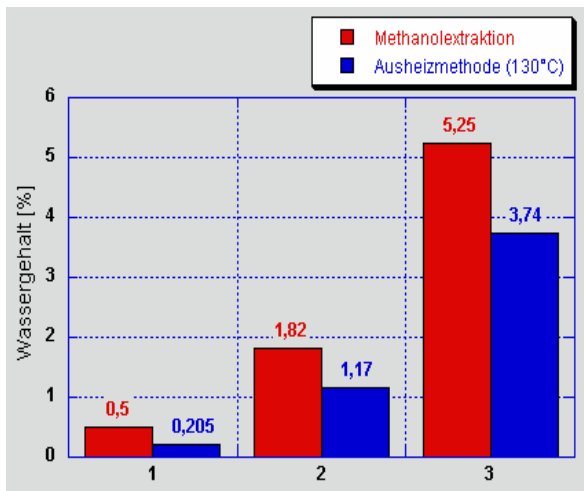


Bild 1 Vergleich der Messmethoden für drei unterschiedliche TB-Chargen (1, 2, 3)

Es stellt sich also zwangsläufig die Frage, mit welcher der beiden Messmethoden der exaktere Feuchtegehalt gemessen werden kann. Um das zu klären, wurde die Ausheizcharakteristik der Transformerboardprobe bestimmt. Dazu wird die Probe annähernd gleichmäßig von 30°C bis auf 220°C erwärmt und dabei der Feuchtestrom gemessen (Bild 2).

Aus dem Ausheizverhalten der TB-Probe lassen sich drei Sachverhalte ableiten:

1. bei niedrigen Temperaturen wird das so genannte Oberflächenwasser freigesetzt
2. bei einer Temperatur zwischen 70°C-200°C extrahiert das chem. gebundene Wasser

3. es werden Ausheiztemperaturen von ca. 190°C benötigt, damit der gemessene Wassergehalt den 98%-Endwert erreicht.

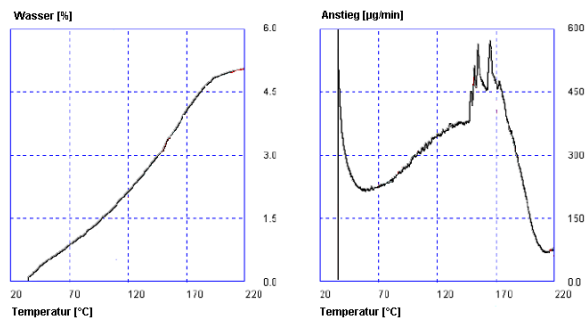


Bild 2 Ausheizcharakteristik des TB (Ausheiztemperatur 30-220°C)

Für den praktischen Einsatz ist es sinnvoll, die Ausheizung bei konstanter Temperatur vorzunehmen. Daher muß als nächstes der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluß die Ausheizzeit bei isothermer Ausheizung hat. Dazu wurde der Versuch mit einer konstanten Ausheiztemperatur von 130°C wiederholt (Bild 3).

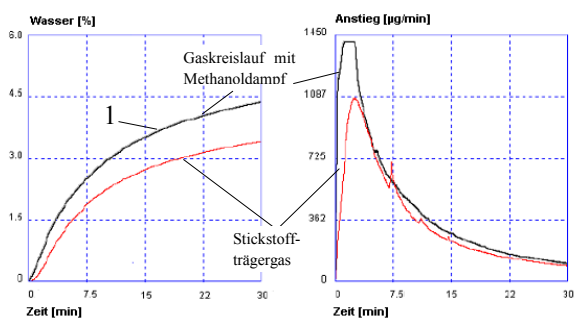


Bild 3 Isotherme Ausheizung bei 130°C

Aus dem isothermen (130°C) Ausheizverhalten ist ein deutlich verzögerter Wasseraustrieb erkennbar (Kurve 1), der nach 30 Minuten nur ca. 80-90% des tatsächlichen Messendwertes erreicht. Der Vergleich mit einer isothermen Ausheiztemperatur von 220°C zeigt, dass hier der 98%-Messwert bereits nach 10 Min. Messzeit erreicht wird (Bild 4).

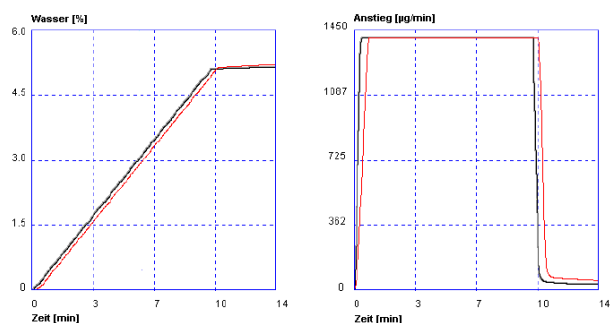


Bild 4 Isotherme Ausheizung bei 220°C

Ein neuerlicher Vergleich der Messwerte der Methanolextraktion und der isothermen Ausheizmethode, diesmal bei 220°C Ausheiztemperatur, erbrachte nahezu gleiche Messergebnisse (Bild 5). Beide Messverfahren liefern also nur dann vergleichbare Ergebnisse, wenn die Ausheiztemperatur wesentlich höher als 130°C gewählt wird.

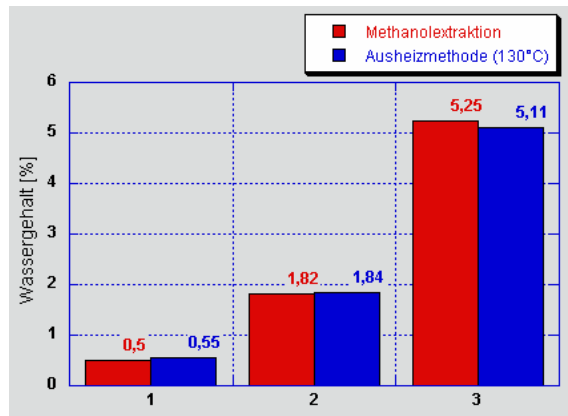


Bild 5 Vergleich der Meßmethoden bei 220°C Ausheiztemperatur (3 TB-Chargen)

1.1.5 Stickstoff vs. Methanolgas

Als Trägergas wird gemäß IEC 60814 meist Stickstoff verwendet. Das Aqua 40.00, mit dem die Untersuchungen vorgenommen wurden, arbeitet mit Methanol als Trägergas. Dabei wird das Methanolgas aus der in der Messzelle befindlichen Methanollösung generiert. Ein Vergleich beider Verfahren ist in Bild 3 und 4 dargestellt. Bei einer Ausheiztemperatur nach Normempfehlung (130°C) werden die Vorteile des Methanolgases als Trägergas erkennbar. Der gemessene Feuchtwert ist bei der Methanolgasmessung deutlich höher. Dagegen sind bei höheren Ausheiztemperaturen die Unterschiede nicht mehr signifikant.

1.2 Feuchtebestimmung in gebrauchten Isolierölen – die Problematik

Die Feuchtebestimmung in gebrauchten Isolierölen bilden einen weiteren Schwerpunkt der Untersuchungen.

Der technische Einsatz von Isolierölen wird durch einen thermischen und chemischen Alterungsprozeß begleitet. Durch Beimengung synthetischer Schutzstoffe (z.B. Oxidationsinhibitoren und Metallpassivatoren) wird dieser Alterungsprozeß verlangsamt bzw. die Alterungsstabilität des Isolieröls verbessert. Außerdem verbessern dem Öl beigegebene Additive die chemischen Eigenschaften. Die komplexe chemische Zusammensetzung der Öle hat zur Folge, daß sich Probleme bei der direkten Wasserbestimmung nach

ergeben können. Dies betrifft insbesondere stark gealterte Isolieröle oder Öle, die einer starken elektrischen Beanspruchung unterliegen, etwa Schalteröle. [3], [4] Im Öl vorhandene Aldehyde und Ketone können mit dem Methanol des Karl-Fischer-Reagenzes infolge Acetal- oder Ketalbildung unter langsamer Wasserfreisetzung reagieren. Andererseits kann, durch die von Aldehyden verursachte Bisulfitaddition, Wasser verbraucht werden. Schwefelverbindungen, z.B. Mercaptane können mit Jod reagieren und täuschen einen erhöhten Wassergehalt der Probe vor. Gleichmaßen können Phenole durch das im Karl-Fischer Reagenz befindliche Jod oxidiert werden. Durch eine Belegung der Generatorelektrode können Phenole auch direkt anodisch oxidieren, wodurch ebenfalls die Titrationseffizienz beeinflusst wird.

Zur Messung der Ölfeuchte unterscheidet die IEC 60814 zwei Messmethoden:

- direkte Titration (niedrigviskose Öle)
- Ausheizmethode (hochviskose Öle)

Bereits aus dieser Unterscheidung wird deutlich, dass die Ausheizmethode für bestimmte Einsatzfälle Vorteile bietet.

Die durchgeführten Untersuchungen zielen darauf ab, durch Vergleich beider Messmethoden mit gealterten Transformatorölen die Genauigkeit der Messmethoden zu verifizieren. Hierfür wurden gebrauchte Transformatoröle im Alter zwischen 2 und 50 Jahren untersucht.

1.2.1 Voruntersuchungen- Probenbehandlung

Das Handling zur Feuchtebestimmung mittels direkter Titration ist relativ unproblematisch und soll an dieser Stelle nicht näher dokumentiert werden. Dagegen stellt die Feuchtemessung mittels Ausheizmethode erhöhte Anforderungen.

Zunächst muß der Blindwert des Messgefäßes (Glasvial) bestimmt werden. Im Hinblick auf die niedrigen Feuchtwerte von Isolierölen (ppm-Bereich) ist ein geringer Ausgangsblindwert und dessen exakte Blindwertbestimmung wichtig. Folgende Methode hat sich hier besonders bewährt. Zunächst wird das Glasvial (Messgefäß) verschlossen und erwärmt (130°C). Danach wird es an den Titrationskreislauf angeschlossen, wodurch die Feuchte aus dem Glasvial befördert wird. Dieser Vorgang sollte einmal wiederholt werden. Wenn der gemessene Blindwert nahe 0µg ist, kann das Öl mit einer Spritze in das heiße Glasvial injiziert werden. Es sollte aber darauf geachtet werden, dass sich das Glasvial bei dieser Prozedur nicht

stark abkühlt. Jetzt erfolgt die eigentliche Ölfeuchtemessung.

1.2.2 Einfluß der Ausheizparameter

In Analogie zu den Untersuchungen mit Transformerboard wurde auch hier zunächst für die Ausheizmethode die optimale Ausheiztemperatur und Ausheizzeit ermittelt. Die Experimente erfolgten mit folgenden Parametereinstellungen.

| Ausheiztemperatur | Ausheizzeit |
|-------------------|-------------|
| 100°C | 20 Sekunden |
| 130°C | 2 Minuten |
| 180°C | 5 Minuten |
| 220°C | 10 Minuten |
| | 15 Minuten |

Die gemessene Ausheizcharakteristik hat gezeigt, dass bei einer Ausheiztemperatur von 130°C und einer Ausheizzeit von 10 min die gesamte im Öl gelöste Wassermenge ausgetrieben wird. Anders als bei den TB-Untersuchungen hat eine Erhöhung der Ausheiztemperatur über 130°C hinaus keinen Einfluß auf die Messgenauigkeit. Diese Messparameter entsprechen auch den Empfehlungen der Norm.

Weiterführende Untersuchungen zur Feuchtebestimmung in niedrig- und hochviskosen Isolierölen verschiedener Alterungsgrade mittels direkter Titration sowie durch Ausheizmethode sind zum Abgabetermin dieses Beitrages noch nicht abgeschlossen.

2 Zusammenfassung

Aus den vorliegenden Untersuchungen lassen sich einige wichtige Folgerungen ableiten.

So wurde deutlich, dass bei Ausheiztemperaturen für Transformerboard- Proben zwischen 190-220°C die genauesten Ergebnisse erzielt werden, die auch in Einklang mit den Ergebnissen der direkten Titration stehen. Nur in diesem Temperaturbereich ist es möglich, das im TB chemisch gebundene Wasser zu extrahieren. Dabei ist eine Extraktionszeit von 10-15 Minuten als völlig ausreichend anzusehen. Bei dieser Extraktionszeit konnte eine Neubildung von Wasser durch Zersetzung der Zellulosefasern infolge der hohen Ausheiztemperatur von 220°C nicht beobachtet werden. Insofern kann überlegt werden, ob die Empfehlungen der IEC-Norm 60814, die eine Ausheiztemperatur von 130-140°C und eine Extraktionszeit von 20 Minuten in den meisten Fällen als ausreichend ansehen, einer Überprüfung unterzogen werden sollten.

Weiterhin wurde die Messproblematik zur Feuchtemessung von Isolierölen dargestellt. Durch chemische Additive im Isolieröl, sowie normale thermische und chemische Alterungsprozesse besteht die Möglichkeit, daß die chemischen Abläufe bei der Karl-Fischer Titration beeinflusst werden, was zu Messunsicherheiten führen kann. Die Untersuchungen sind hier jedoch noch nicht abgeschlossen bzw. bedürfen weiterer Bestätigungen.

3 Literatur

- [1] Der Houhanessian, V.: Measurement and Analysis of Dielectric Response in Oil-Paper Insulation Systems“. Ph.D. dissertation, ETH No. 12832 Zurich, 1998
- [2] P. Werelius: „Development and application of high voltage dielectric spectroscopy for diagnosis of medium voltage XLPE cables, Ph. D. Thesis, Department of Electrical Engineering, Royal Institut of Technology (KTH) Stockholm, Sweden, 2001, ISSN 1650-674x
- [3] A.Philipp, P.Hartung, M.Hahn
Wasserbestimmung in Ölen
LaborPraxis (4) 1997, S. 54-58
- [4] M.Hahn, P.Hartung, R.Dunkel
Neue Einsatzgebiete für die Karl-Fischer-Titration
CLB Chemien in Labor und Biotechnik (47) 1996, S. 388-392
- [5] IEC 60814: 1999 bzw. VDE0370 Teil 20
„Ölimprägniertes Papier und ölimprägnierter Pressspan, Bestimmung von Wasser mit automatischer Karl-Fischer Titration