Potenziell korrosiver Schwefel in Isolierölen

Autor(en): **Knab, Hans-Josef**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin.ch : Fachzeitschrift und Verbandsinformationen von Electrosuisse, VSE = revue spécialisée et informations des associations Electrosuisse, AES**

Band (Jahr): **105 (2014)**

Heft 12

PDF erstellt am: **31.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-856341

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Potenziell korrosiver Schwefel in Isolierölen

Entstehung der Schwefelproblematik und Abhilfemassnahmen

Selten hat in der letzten Zeit ein Problem im Bereich der Hochspannungstransformatoren die Gemüter mehr erregt als die Präsenz von potenziell korrosivem Schwefel in Isolierölen. Obwohl die ersten Anzeichen dazu schon vor 20 Jahren auftauchten, gibt es immer noch viele Unklarheiten über die Ursachen, die Auswirkungen und das Vorgehen in den betroffenen Fällen. Zahlreiche Erfahrungen wurden aber bereits gesammelt und Abhilfemassnahmen definiert. Eine Übersicht.

Hans-Josef Knab

Als sich vor 10 bis 15 Jahren die Probleme mit Windungskurzschlüssen in Hochspannungstransformatoren weltweit häuften, stiess man bei den Ursachenabklärungen oft auf das Vorhandensein von Kupfersulfiden (CuxSy) mit halbleitenden Eigenschaften in den Zellulose-Feststoffisolationen, die zu Wicklungskurzschlüssen führten **(Bilder 1 und 3)**. Aber wie gelangten diese Kupfersulfide in die Isolationssysteme?

In den 1990er-Jahren versiegten allmählich die naphtenbasischen Erdölquellen vor allem in Venezuela, die als Hauptlieferanten der meisten Isolierölhersteller dienten, und man musste andere Erdölquellen finden. Die neuen Öle wiesen jedoch oft Schwefelverbindungen auf, bei denen die herkömmlichen Tests bezüglich potenziell korrosiven Schwefels (z.B. der «Silberstreifen-Test» gemäss DIN 51353 oder der «Kupferstreifen-Test» gemäss ASTM D1275) keine bedenklichen Situationen anzeigten.

Bald stellte sich allerdings heraus, dass aufgrund der schlechteren Basisöle und wahrscheinlich auch wegen veränderter Raffinierungsmethoden natürliche Schwefelprodukte in den Isolierölen zurückblieben, die potenziell korrosive Eigenschaften besassen. Potenziell korrosiver Schwefel ist nicht an sich korrosiv, kann aber unter bestimmten Voraussetzungen korrosiv werden.

Andererseits erwiesen sich aber die Öle, die dann entsprechend stark raffiniert («Hydrocracking») wurden – vor allem, um die karzinogenen, polyzyklischen Aromaten zu entfernen –, als nicht besonders alterungsstabil. Denn die starken Raffinierungsprozesse entfernten auch die «guten» Schwefel- und andere Basisölkomponenten, die sogenannten natürlichen Inhibitoren. Das Resultat: Der Oxidationsstabilitätstest nach IEC 61125 bescheinigte den Ölen ungenügende Alterungsqualitäten.

Um die Alterung zu verzögern, besann man sich auf die synthetische Schwefelverbindung Dibenzyldisulfid (DBDS). Als lebensdauerverlängerndes Additiv verrichtete sie bei Schmierölen gute Dienste. Im Isolieröl konnte sie aber zu katastrophalen Folgen führen – vor allem, da herkömmliche Schwefeltests nicht darauf ansprachen.

Versuche gemäss IEC 61125 wurden jeweils in Anwesenheit von reinen Kupferdrähten, also ohne die in den Transformatorwicklungen vorhandene Feststoffisolation, durchgeführt. Die sich während eines solchen Tests bildenden Kupfersulfide konnten sich dort nicht ablagern, sondern blieben im Öl gelöst. Da das Öl bei einem solchen Oxidationsstabilitätstest permanent mit Sauerstoff durchströmt wird, bilden sich Kupfersulfit ($CuSO_3$) und Kupfersulfat ($CuSO_4$), die im Öl gelöst bleiben und bei Abwesenheit von Wasser elektrisch sehr schlecht leiten. Deshalb konnte auf diese Weise die schadhafte Wirkung von DBDS und anderen potenziell korrosiven Schwefelverbindungen im Isolieröl nicht erkannt werden.

Da die Auswirkungen nicht bekannt waren, wurden ab Beginn der 1990er-Jahre diverse Transformatoren mit DBDS-additivierten Isolierölen befüllt. Erst im Laufe der Zeit konnten sich Kupfersulfide bilden und auf und in den Feststoffisolationen ablagern – bis es schliesslich zu einer elektrischen Verbindung zwischen Wicklungen kommen konnte.

Nachweis in Isolieröl

Die Tatsache der Kupferkorrosion in Transformatoren mit potenziell korrosiven schwefelhaltigen Isolierölen wurde eigentlich erst zu einem Problem, weil

zVg

Bild 1 Anfangsstadium eines Wicklungsdefekts, verursacht durch potenziell korrosiven Schwefel im Isolieröl.[1]

die herkömmlichen Metallstreifen-Tests nicht auf bestimmte Schwefelarten angesprochen haben. Die Cigré Working Group A2.32 [1] hat sich deshalb von 2005 bis 2009 mit dem Problem des Nachweises des «potenziell korrosiven Schwefels in Isolierölen» beschäftigt und ist zur Erkenntnis gekommen, dass mit den reinen Metallstreifen-Tests nach DIN und ASTM ein Nachweis dieses problematischen Schwefels nicht möglich ist. Stattdessen kommt man mit einem Kupferstreifen, umhüllt mit Isolierpapier, wie er bei den Transformatoren in den Wicklungen vorhanden ist, zu wesentlich besseren Ergebnissen.

Dieser Nachweistest ist nun im IEC-Standard 62535 «Test method for detection of potentially corrosive sulphur in used and unused insulating oil» Edition 1.0 2008-10 dokumentiert: Ein rund 3 cm langes Stück Kupferleitung, umwickelt mit einer Lage Isolierpapier, wird in das zu prüfende Isolieröl gelegt und während 72 h bei 150 °C in einem verschlossenen Glasbehälter aufbewahrt. Anschliessend wird das Kupfer auf Verfärbungen untersucht **(Bild 2)** sowie das Isolierpapier auf die Präsenz von Kupfersulfiden geprüft.

Für letztere Prüfung wird im erwähnten IEC-Standard der Gebrauch einer SEM-EDX-Prüfanlage (Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie) vorgeschlagen. Dies ist aber eine sehr aufwendige Messung mit einer teuren Messeinrichtung. In der Praxis können mit einem Ohmmeter bereits streckenweise halbleitende Abscheidungen an der Papieroberfläche festgestellt werden: Wenn sich elektrisch leitendes Cu_xS_y auf dem Isolierpapier abgelagert hat, kann mit einem Multimeter eine elektrische Oberflächenleitfähigkeit nachgewiesen werden.

Begünstigende Faktoren

Die Präsenz von Schwefel ist nicht immer kritisch, denn die Erfahrung hat gezeigt, dass sich potenziell korrosiver Schwefel im Isolieröl eines Transformators unterschiedlich auswirken kann. Die massgeblichen Faktoren sind:

Betriebstemperatur des Transformators

Die lastabhängige Betriebstemperatur des Transformators spielt eine grosse Rolle, besonders die Temperatur an den Kupferoberflächen, da hier die chemische Reaktion stattfindet und eine höhere Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Die Wicklungen des Transformators

Bei Wicklungen aus lackierten Kupferdrähten ist eine chemische Reaktion des potenziell korrosiven Schwefels mit dem Kupfer nicht möglich. Es kann deshalb nicht zur Bildung von Kupfersulfiden kommen.

Luftabschluss des Ölsystems

Wenn ausreichend Sauerstoff im Isolieröl gelöst ist, was bei den meisten sogenannten «frei-atmenden» Transformatoren der Fall ist, so bilden sich vorwiegend Kupfersulfit und Kupfersulfat, die keinen oder wesentlich weniger negativen Einfluss auf die dielektrische Festigkeit der Feststoffisolationen haben. Bei hermetisch abgeschlossenen Isolationssystemen ist das Risiko der Kupfersulfidbildung deshalb deutlich grösser als bei frei atmenden Systemen.

Entfernung von potenziell korrosivem Schwefel

Versuche haben gezeigt, dass es durchaus möglich ist, Isolieröle von potenziell korrosivem Schwefel zu reinigen. So berichtet ABB [2] über die erfolgreiche Entfernung von solchen Schwefelverbindungen mittels einer Ölregenerieranlage mit reaktivierbarer Fullererde als Absorptionsmaterial. Der Reinigungsprozess lässt sich zudem optimieren, wenn der Fullererde noch Additive hinzugefügt werden. [3] Da bei einer solchen Isolierölbehandlung jedoch nicht nur die schadhaften Schwefelverbindungen aus dem Isolieröl entfernt werden, sondern auch die natürlichen Inhibitoren, ist es unbedingt notwendig, ein so behandeltes Isolieröl zu inhibieren – etwa mit dem bewährten DBPC – um eine ausreichende Oxidationsstabilität des gereinigten Öls zu gewährleisten. Ausserdem empfiehlt sich eine Zugabe von Irgamet 39 als Passivator, denn mit einer Ölbehandlung ist es in einem vertretbaren Zeitaufwand praktisch nicht möglich, sämtliche schadhaften Schwefelverbindungen, die auch in der Feststoffisolation absorbiert sind, zu entfernen.

Bild 2 Beispiele von Testergebnissen gemäss IEC 62535: Kupfersulfidablagerung auf Test-Kupferstreifen und Papierisolation: a) keine Ablagerung, b) leichte Ablagerungen, c) starke Ablagerungen

zVg

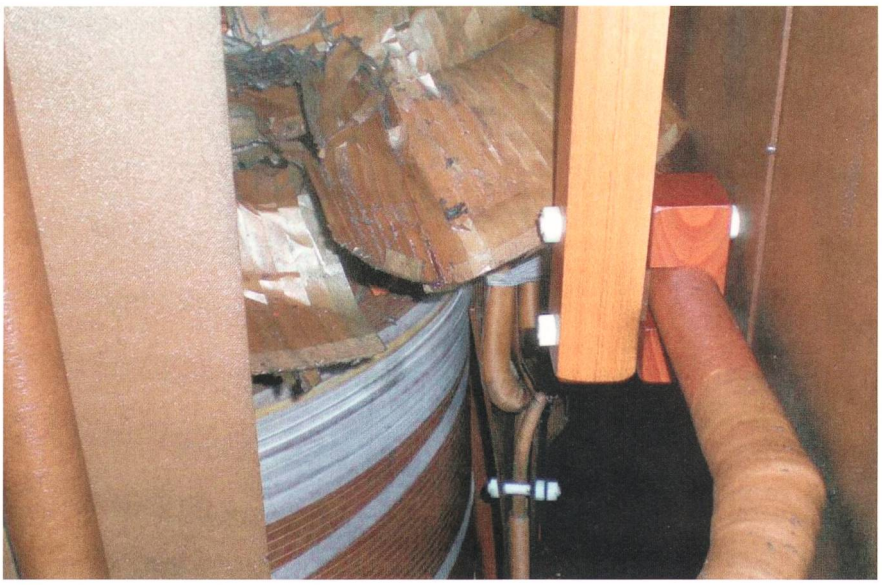

Bild 3 Transformator mit deutlichen Kupfersulfidablagerungen auf der Feststoffisolation.

Dieses Vorgehen hat gegenüber einem Ölwechsel den Vorteil, dass bei einer Isolierölaufbereitung im Umlaufverfahren die Flüssigkeit permanent gereinigt wird, also auch die Feststoffisolation mehr oder weniger ausgespült wird, und dass kein Bodensatz zurückbleibt. Zudem bleibt die Isolierflüssigkeit die gleiche, was das Risiko von Materialverträglichkeitsproblemen stark reduziert.

Passivierung

Mit dem Metallpassivator auf Benzotriazolbasis, Irgamet 39 von Ciba, kann man die Kupferkorrosion verhindern, denn er reagiert mit der Kupferoberfläche und überzieht sie mit einem dünnen passiven Film. Allgemein werden dem Isolieröl 100 ppm (mg/kg) zugefügt, ohne dass dabei die dielektrisch-chemischen Eigenschaften des Isolieröls verändert werden. Dieses Vorgehen ist relativ einfach und preisgünstig. Der Nachteil dabei ist jedoch, dass nur die Einwirkung des Schwefels verhindert wird, dieser selbst aber weiterhin im Isolieröl bleibt. Korrodiertes Kupfer und kontaminiertes Isolierpapier können nicht in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden.

Da der Passivator im Betrieb verbraucht wird, ist eine Überwachung des Passivatorgehaltes notwendig. Die gegenwärtige Praxis sieht eine Nachpassivierung vor, wenn der Gehalt die Konzentration von 50 ppm (mg/kg) unterschritten hat. Die Erfahrung zeigt zudem, dass der Passivatorgehalt bei gealterten Ölen schneller abnimmt als bei Neuölen. Daher ist es sinnvoll, ein mit potenziell korrosivem Schwefel verunreinigtes Öl vor einer Passivierung zuerst mit Fullererde zu regenerieren. [3]

Als Nebeneffekt der Passivierung mit Irgamet 39 wird verschiedentlich von einer erhöhten Wasserstoffbildung im Isolieröl («stray gassing») berichtet [1], was bei der Interpretation der Gasanalysenresultate zu beachten ist.

Ölwechsel

Auch ein Wechsel der Ölfüllung ist möglich, ist jedoch im Vergleich zu einer Behandlung mit Fullererde teurer und technisch nachteilhaft, denn die ursprüngliche Ölfüllung muss entsorgt werden, eine Ausspülung der Feststoffisolation findet nicht statt und es bleiben immer noch Reste des verunreinigten Isolieröls zurück. Auch hier ist eine Passivierung nötig.

Empfehlung

Obwohl heute etliche Transformatoren mit potenziell korrosiven schwefelhaltigen Isolierölen in der Schweiz in Betrieb sind, hat sich nach dem aktuellen Kenntnisstand des Autors noch kein Schadensfall aufgrund eines solchen Isolieröls ereignet. Wahrscheinlich weil hier nur wenige Transformatoren mit einem luftabgeschlossenen Isolierölsystem ausgestattet sind und viele der neuen Geräte mit lackierten Wicklungen versehen sind. Das bedeutet nicht, dass mögliche Probleme bei Transformatoren mit potenziell korrosivem schwefelhaltigem Isolieröl ignoriert werden sollten. Der Transformatorenbetreiber sollte unter Einbezug der Empfehlungen des Transformatorherstellers, des Isolieröllieferanten, evtl. auch eines Isolierölaufbereiters, abwägen, welche Massnahmen einen betriebssicheren Zustand am besten erhalten können.

Referenzen

[1] «Copper sulphide in transformer insulation», Cigré Technical Brochure 378 (WG A2.32) April 2009, ISBN: 978-2-85873-065-0.
[2] «Effects of on-line reclaiming on the corrosive sulphur content of transformer oil», ABB (Cigré 2009, 6th Southern Africa Regional Conference, Paper C109).
[3] P. Köstinger, Retranol GmbH, private Kommunikation.

Autor

Dr. **Hans-Josef Knab**, dipl. Physiker, hat bis zu seiner Pensionierung das Labor für Isolierölanalysen der Fachkommission für Hochspannungsfragen geleitet.
8044 Zürich, Voltastrasse 9, knab@fkh.ch

Der Autor richtet seinen Dank an Reinhold Bräunlich und Maik Koch (beide FKH) und an Paul Köstinger (Retranol GmbH), welche anhand zahlreicher Diskussionen und Informationen zum Gelingen dieses Artikels beigetragen haben.

Résumé

Du soufre potentiellement corrosif dans les huiles isolantes

Tests et mesures visant à éliminer les substances nocives

Après le tarissement dans les années 1990 des sources de pétrole naphténique nécessaires à la fabrication d'huiles isolantes, ces dernières ont été produites à partir d'huiles issues d'autres sources. Ces huiles contenaient toutefois des composés de soufre qui ne pouvaient pas être décelés par des tests ordinaires. De plus, les exigences en matière d'huiles isolantes n'ont cessé d'augmenter en ce qui concerne les composés aromatiques polycycliques cancérigènes. C'est la raison pour laquelle les huiles de base ont fait l'objet d'un raffinage plus poussé au cours duquel les « inhibiteurs naturels » ont également été supprimés. Le comportement au vieillissement de ces huiles isolantes s'est par conséquent détérioré. L'ajout du composé de soufre DBDS, qui avait permis de réaliser une expérience positive en termes d'amélioration du comportement au vieillissement des huiles lubrifiantes, a constitué une mesure funeste, celui-ci ne pouvant également pas être décelé par des tests ordinaires. Particulièrement dans les cas de températures de service élevées ou de systèmes hermétiques à l'air, des sulfures de cuivre peuvent se former et se déposer à la surface et à l'intérieur des isolations solides, et ce, jusqu'à ce qu'une liaison conductrice soit établie entre deux enroulements avec toutes les conséquences qu'un tel phénomène peut entraîner. Il est possible d'y remédier à l'aide d'une installation de régénération de l'huile avec de la terre à foulon en tant que matériau absorbant, une vidange ou une passivation, une régénération continue de l'huile constituant bien souvent la meilleure méthode à employer. No