



Stray-Gasing

Dr. Ivanka Höhlein-Atanasova

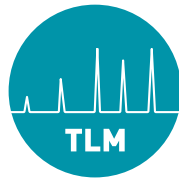
Siemens AG



Ivanka Atanasova-Höhlein ist Leiterin des chemisch-physikalischen Siemens Prüflabors in Nürnberg.

Sie ist aktiv in den nationalen und internationalen Gremien, die sich mit Materialien in der Elektrotechnik beschäftigen, z. B. Cigre D1 und IEC TC 10.





Stray-Gasing

Transformer Life Management Tagung 2015 mit angeschlossener Fachausstellung

(21. September bis 22. September im Radisson Blu Hotel, Oberaltenburg 4, 06217 Merseburg)

STRAYGASSING VON ISOLIERFLÜSSIGKEITEN Ivanka Atanasova-Höhlein

Einführung

Die Gasentwicklung in Isolierflüssigkeiten ist ein wichtiges Kriterium für die Betriebssicherheit, da elektrische und thermische Fehler über bestimmte Gasungsmuster zuverlässig erkannt werden können. Vor ca. 50 Jahren wurde das heute weit angewandte Verfahren Gas-in-Öl Analyse (DGA) geboren. Das Prinzip und die Interpretationsschemata sind in verschiedenen Standards und Leitfäden beschrieben.

Das Phänomen der Gasentwicklung aus Isolierflüssigkeiten bei moderaten Temperaturen, das nur von deren Zusammensetzung abhängt und keinesfalls mit einem Fehler im elektrischen Equipment verbunden ist, wird mit dem Begriff „Straygassing“ beschrieben. Das „Straygassing“ ist keinesfalls eine neue Erscheinung, nichtdestotrotz scheint es stärker bei modernen Ölen ausgeprägt zu sein. Insbesondere die Anwendung von manchen Additiven, hauptsächlich Passivatoren, kann stark die „Straygassing“ Aktivität beschleunigen [1- 3].

Das „Straygassing“ ist nicht ein immer gleiches Phänomen und es hängt von vielen Faktoren ab. „Straygassing“ ist nicht nur bei Mineralölen, sondern auch bei synthetischen oder natürlichen Estern feststellbar.

„Straygassing“ bei Mineralölen

Mineralöle können verschiedenen Ursprungs sein und sind unterschiedlich gegenüber Oxidation anfällig.

Interessant ist es, dass hauptsächlich nicht inhibierte oder niedrig raffinierte Isolieröle Spaltgase bilden bei thermischer Beanspruchung. Diese Spaltgase können unterschiedlicher Natur sein – Wasserstoff, Methan, Ethan oder Kohlenmonoxid. Die Anwesenheit von Additiven kann das „Straygassing“ Verhalten von Isolierölen auch stark beschleunigen.

Inhibierte Öle, die aber einer Oxidationswirkung ausgesetzt sind, wie z. B. Isolieröle im Stufenschalter oder Hochtemperaturanwendungen, bilden hauptsächlich moderate Mengen an Wasserstoff und Methan. Bei freiatmenden Transformatoren werden die Bildungsraten von den Leckraten

kompensiert, deshalb bildet sich ein konstanter Pegel. Diese Art von moderatem „Straygassing“ ist absolut normal und kein Hinweis auf Fehler.

Kohlenmonoxid ist auch eine Komponente, die direkt mit der thermischen Ölbeanspruchung zu tun hat. Dies führt oft zu Missverständnissen, da bis jetzt immer noch die Meinung herrscht, dass Kohlenmonoxid ausschließlich aus dem Abbau der festen Isolierung stammt.

„Straygassing“ bei Esterflüssigkeiten

Natürliche Ester können höhere Mengen an Wasserstoff und Ethan abspalten. Dieser Prozess kann sowohl temperatur- als auch oxidationsabhängig sein.

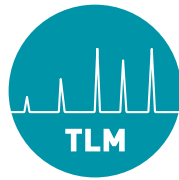
„Straygassing“ ist eine temperatur- und Ölsortenabhängige Spaltgasabspaltung, die durch regelmäßiges Monitoring oder gezielte Laboruntersuchung festgestellt und richtig interpretiert werden kann.

Hauptparameter, die das „Straygassing“ beeinflussen

Rolle des Sauerstoffs

Sauerstoff aus der Luft kann im Öl bis zu 3,5% in gelöster Form vorliegen. Sogar in Transformatoren mit Abschlussystemen sind immer noch signifikante Mengen Sauerstoff im Öl und der festen Isolierung gelöst. Die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs steigt mit der Temperatur. Sauerstoff reagiert mit reaktiven organischen Molekülen in der Gegenwart von elektrischem Feld und Temperatur mit der Bildung von Peroxiden und somit löst Oxidations-Kettenreaktionen aus. Diese Peroxide können mit weiteren Substanzen reagieren oder Umlagerungen eingehen, die die Bildung von stabileren Verbindungen erlauben. Es gibt einige Methoden, die eine Abschätzung des „Straygassing“ unter Einfluss von Sauerstoff erlauben – dies sind z. B. ASTM D7150 oder die Cigre Broschüre 296 (2006) [4].

Typische „Straygassing“ Produkte sind Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ethan und Methan. Normalerweise steigen diese Konzentrationen stark am Anfang des Betriebs und erreichen später eine konstante Konzentration im Gleichgewicht, manche können sogar absinken.



TRANSFORMER-LIFE-MANAGEMENT CONFERENCE

Stray-Gasing

Transformer Life Management Tagung 2015 mit angeschlossener Fachausstellung

(21. September bis 22. September im Radisson Blu Hotel, Oberaltenburg 4, 06217 Merseburg)

Fall 1. 20 MVA freitrunder Ofentransformator, Herstellungsjahr 1955 mit gealtertem Öl (tangensdelta bei 90°C 0,418).

Die Gas-in-Öl Analyse zeigte einen hohen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Bewertung nach den geläufigen Bewertungskriterien würde einen Hotspot < 300°C vermuten (**Tabelle 1**).

Tabelle 1 Gas-in-Öl Analyse aus dem Transformator (**Fall 1**) vor Regenerierung

Gas		ppm (v/v)
H ₂	Wasserstoff	51
CH ₄	Methan	270
C ₂ H ₆	Ethan	2186
C ₂ H ₄	Ethylen	99
C ₂ H ₂	Acetylen	< 1
C ₃ H ₈	Propan	973
C ₃ H ₆	Propylen	74
CO	Kohlenmonoxid	239
CO ₂	Kohlendioxid	6399
O ₂	Sauerstoff	4546
N ₂	Stickstoff	66258

Um dieses Verhalten im Labor nachzubilden, wurde eine Ölaufbereitung unter Vakuum mit anschließender Lagerung in Headspace vials bei 80°C und 120°C durchgeführt. **Bild 1** zeigt die Methanentwicklung bei diesen Temperaturen. Ähnliches Verhalten zeigt auch Ethan.

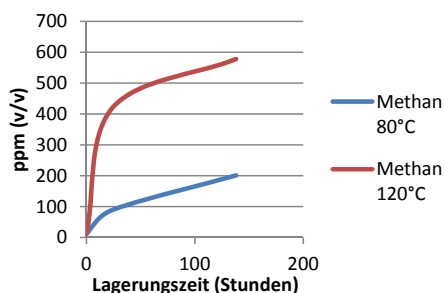


Bild 1. Methan-Entwicklung während der Lagerung für Straygasing bei 80°C und 120°C über 135 Stunden.

Um die Ölkennzahlen wiederherzustellen (nicht nur tangensdelta, sondern auch die Neutralisationszahl war erhöht) wurde dieses Öl regeneriert und inhiert. Danach wurde kein Straygasing mehr festgestellt. Die Gas-in-Öl Werte acht Jahre nach der Regenerierung sind in **Tabelle 2** dargestellt.

Tabelle 2 Gas-in-Öl Analyse des Öls aus dem Transformator (**Fall 1**) acht Jahre nach der Regenerierung.

Gas		ppm (v/v)
H ₂	Wasserstoff	< 1
CH ₄	Methan	< 1
C ₂ H ₆	Ethan	5
C ₂ H ₄	Ethylen	1
C ₂ H ₂	Acetylen	< 1
C ₃ H ₈	Propan	12
C ₃ H ₆	Propylen	5
CO	Kohlenmonoxid	77
CO ₂	Kohlendioxid	1105
O ₂	Sauerstoff	30895
N ₂	Stickstoff	56835

Fall 2. 40 MVA freitrunder Transformator, Herstellungsjahr 2011, nicht inhiertes Isolieröl.

Die Entwicklung der gelösten Spaltgase Methan, Ethan und Sauerstoff im Betrieb ist auf dem **Bild 2** dargestellt.

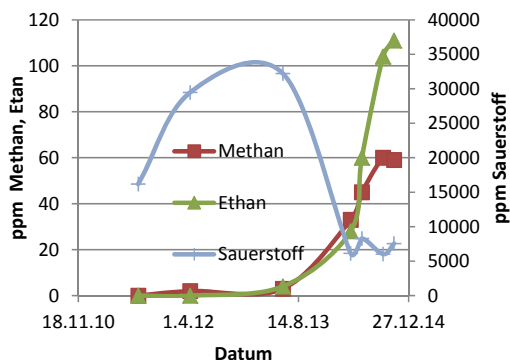
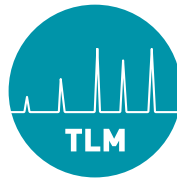


Bild 2. Entwicklung von Methan, Ethan und Sauerstoff in einem 40 MVA Transformator im Betrieb.

Interessant ist zu vermerken, dass das Straygasing erst nach einer gewissen Betriebsdauer in Erscheinung trat. Die Entwicklung des Straygasing folgt der Sauerstoffabnahme. Es ist zu vermuten, dass das oxidierte Isolieröl die Ursache fürs Straygasing ist. Diese Schlussfolgerung wird auch durch den steigenden Verlustfaktor bekräftigt (**Bild 3**). Die Entwicklung im Verlustfaktor korreliert mit der Straygasing-Entwicklung.



Stray-Gasing

Transformer Life Management Tagung 2015 mit angeschlossener Fachausstellung

(21. September bis 22. September im Radisson Blu Hotel, Oberaltenburg 4, 06217 Merseburg)

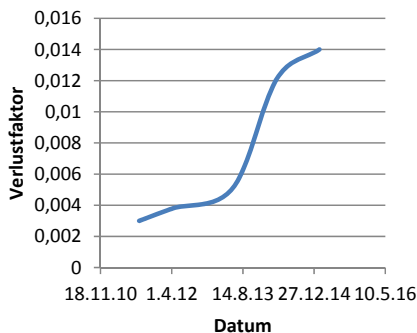


Bild 3. Entwicklung des Verlustfaktors im Öl (gemessen bei 90°C) in einem 40 MVA Transformator (Fall 2) im Betrieb.

Rolle der Additive

Passivatoren, die Amino-Gruppen enthalten, finden weite Verbreitung als vorbeugende Maßnahme gegen korrosiven Schwefel. Substanzen wie z. B. Irgamet 39 oder Abbauprodukte davon können als Oxidationsbeschleuniger wirken und „Straygassing“ verursachen (Bild 4).

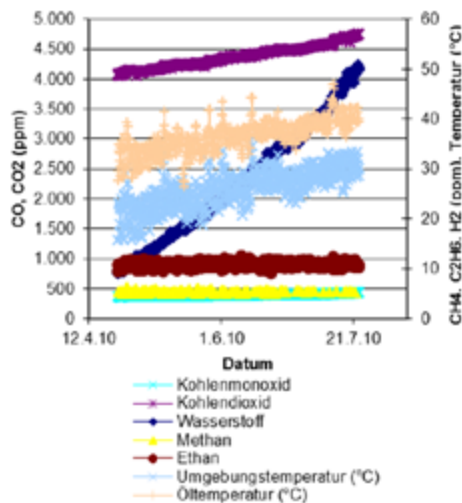


Bild 4. Entwicklung von Wasserstoff als Straygas nach Zugabe von Passivator infolge von Oxidationsprozessen

Besondere Fälle von „Straygassing“ mit Entwicklung von Ethylen

Beispiel: 112 Mvar, 315 kV Drossel, gefüllt mit nicht inhibiertem naphthenischen Öl

- das Öl wurde 2001 passiviert, allerdings hatte es zu diesem Zeitpunkt schon einen messbaren Säuregehalt und erhöhten Verlustfaktor.
- Nach der Passivierung wurde eine anhaltende Entwicklung von Ethylen, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid beobachtet. Dieser gab einen Verdacht auf Hotspot mit möglichem Abbau von fester Isolierung.
- Der Gehalt an Furfurol war niedrig (0,050 mg/kg)
- Das Originalöl wurde teilweise entgast und bei 100°C gelagert, um die Entwicklung von Ethylen, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu verfolgen (Bild 5)
- Der Passivator wurde gemäß der Prozedur beschrieben in IEC 60296 entfernt und das Öl wurde erneut bei 100°C gelagert (Bild 6).

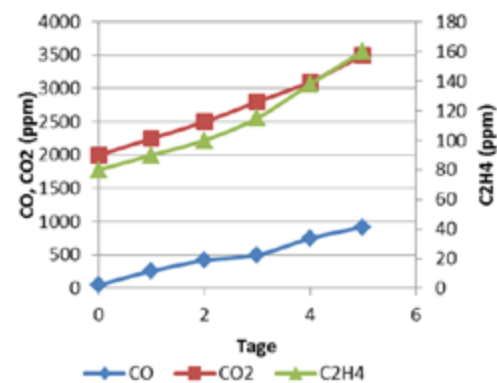


Bild 5. Bildung von Spaltgasen bei der Lagerung bei 100°C von teilentgastem Originalöl (mit Passivator)

Stray-Gasing

Transformer Life Management Tagung 2015 mit angeschlossener Fachausstellung

(21. September bis 22. September im Radisson Blu Hotel, Oberaltenburg 4, 06217 Merseburg)

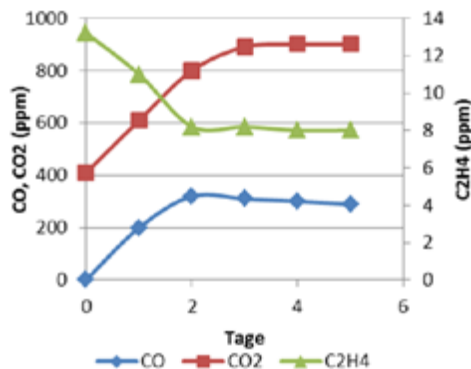


Bild 6. Bildung von Spaltgasen bei der Lagerung bei 100°C von mit Chromabond behandeltem Originalöl (Passivator entfernt)

Nach Entfernung des Passivators wurde keine weitere Entwicklung von Ethylen beobachtet.

„Straygassing“ synthetischer Ester auf Pentaerythritbasis

Synthetische Ester auf Pentaerythritbasis entwickeln einen hohen Anteil an Ethylen bei Lagerung bei 150°C ohne Anwesenheit von weiteren Trafomaterialien unter Laborbedingungen, **Bild 7**. Die Zugabe von Kupfer führt zu völligem Verschwinden dieser Art von Gasen, möglicherweise durch Bildung von Komplexen [5, 6].

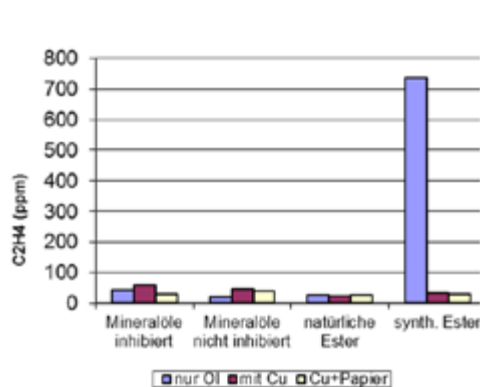


Bild 7. Bildung von Ethylen aus synthetischem Ester beim Erhitzen bei 150°C ohne weitere Transformatormaterialien.

„Straygassing“ von natürlichen Estern

Natürliche Ester entwickeln höhere Anteile an Wasserstoff und Ethan im Vergleich zu Mineralöl, **Bild 8**. Die Ethanentwicklung scheint von der Oxidationsstabilität des Fluids abhängig zu sein. [5,7].

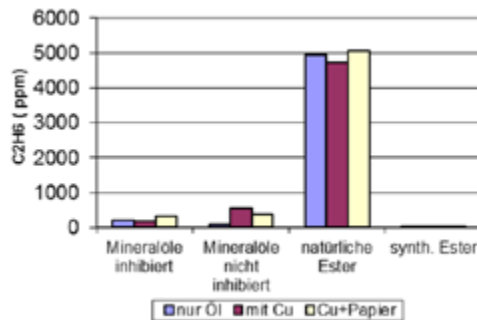


Bild 8. Bildung von Ethan aus natürlichem Ester bei Lagerung bei 150°C mit und ohne weitere Transformatormaterialien.

Die Tendenz zu Stray Gassing, d.h. zu einer Gasbildung, die nur aus dem Öl kommt, ist höher. Bei natürlichen Estern ist z. B. die Bildung von Ethan und z. T. von Wasserstoff normal und hängt mit Oxidationsprozessen zusammen. Je höher der Anteil an mehrfach ungesättigten Verbindungen ist, desto höher ist der Ethangehalt – **Tabelle 3** [5]. Bei der Interpretation von Kohlendioxid muss berücksichtigt werden, dass dieser auch aus der Esterflüssigkeit stammen kann.

	0,2	0,2	7	53
Anteil mehrfach ungesättigter Säuren (%)	0,2	0,2	7	53
Wasserstoff (ppm)	357	282	316	708
Ethan (ppm)	4	26	563	2371

Tabelle 3. „Stray Gassing“ in natürlichen Estern, abhängig vom Anteil der mehrfach ungesättigten Säuren [9].

Bild 9 zeigt einen üblichen Verlauf der Gas-in-Öl Werte in einem estergefüllten Transformator im Betrieb [5].



TRANSFORMER-LIFE-MANAGEMENT CONFERENCE

Stray-Gasing

Transformer Life Management Tagung 2015 mit angeschlossener Fachausstellung

(21. September bis 22. September im Radisson Blu Hotel, Oberaltenburg 4, 06217 Merseburg)

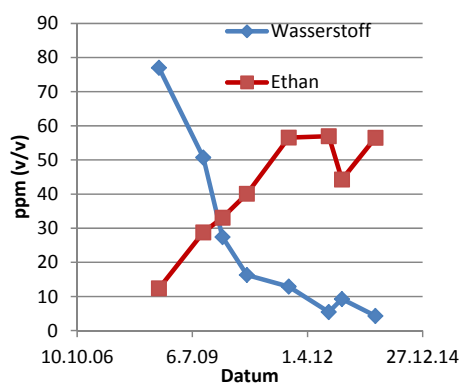


Bild 9 Wasserstoff- und Ethankonzentration im Betrieb eines estergefüllten Transformators

Der Einfluss des „Straygassing“ auf die Interpretation von Gas-in-Öl Analysen

„Straygassing“ kann in manchen Fällen ein Fehlerbild gemäß der allgemeinen Interpretationsschemata der Gas-in-Öl-Analyse vortäuschen oder solches überlagern. Um dies auseinander zu halten, müssen die Interpretationsregeln konsequent angewendet werden. Da die Gas-in-Öl-Analyse eine komplexe Interpretation der Gaswerte, Gasquotienten und Gasanstiegsraten ist, sollte Folgendes beachtet werden:

- es sollten die Anstiegsraten nicht nur von einem Einzelgas, sondern von allen Spaltgasen bewertet werden
- Bildung von Gasquotienten, die für Teil-, elektrische Entladungen oder thermisches Problem signifikant sind, z. B. diese beschrieben in der IEC 60599
- Monitoring der Entwicklung der absoluten Werte und Spaltgasverhältnisse
- Die absoluten Werte an Kohlendioxid als auch der Quotient $\text{CO}_2/\text{CO} > 10$ hat eine hohe Aussagekraft in Bezug auf Zelluloseabbau im Falle von mineralölprägnierten Zelluloseisolationen. Weitere diagnostische Merkmale, z. B. Furanwerte zeigen eine bessere Korrelation mit Kohlendioxid als mit Kohlenmonoxid [10].

Wie kann „Straygassing“ verhindert werden?

Verwendung von „high-grade“ inhibierten Ölen

Die Verwendung von inhibierten „high-grade“ Mineralölen vermindert die Tendenz zu „Straygassing“. Grundsätzlich zeigen

Isolierflüssigkeiten mit höherer Oxidationsstabilität weniger „Straygassing“.

Verminderung/Entfernung von Sauerstoff

Da die Oxidationsbeständigkeit eng mit dem „Straygassing“-Verhalten zusammenhängt [9], wirkt sich die Reduzierung der Sauerstoffkonzentration positiv aus. Der Sauerstoffgehalt kann durch Verwendung vom Gummisack im Ausdehner oder aber durch innovative Sauerstoffabschlussysteme, die Stickstoff aus der Luft generieren, reduziert werden [11].

Optimisierung der Kühlung

Die Reduzierung der Betriebstemperatur wird die Oxidationsrate und dadurch die Tendenz zu „Straygassing“ reduzieren.

Ölregenerierung

Die Ölregenerierung mit Fullererden mit nachfolgender Inhibierung reduziert das „Straygassing“ und die Sauerstoffdepression.

Literaturhinweise

- [1] Atanasova-Höhlein I., „Unusual Cases of Gassing of Transformers in Service“, IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 22, Nr. 1, 22–25, 2006.
- [2] Atanasova-Höhlein I., Frotscher R., „Carbon Oxides in the Interpretation of Dissolved Gas Analysis in Transformers and Tap Changers“, IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 26, Nr. 6, 22–26, 2010.
- [3] Cigre Brochure 526 „Oxidation Stability of insulating fluids“, 2013.
- [4] Cigre Brochure 296, Recent Developments in DGA interpretation, D1.01/A2.11 JWG, 2006
- [5] Atanasova-Hoehlein I., Schaefer M., Hammer Th., „Diagnostic Markers for Oxidation Condition of Mineral Oil and Ester Insulating Fluids“, Cigre D1_203, Cigre Session Paris 2010.
- [6] Martins M. A., Gomes, A. R. „Comparative Study of the Thermal Degradation of Synthetic and Natural Esters and Mineral Oil: Effect of Oil Type in the Thermal Degradation of Insulating Kraft Paper“, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 28, Nr. 2, 23-28, 2012.
- [7] Schaefer M., Atanasova-Hoehlein I., Fritsche R., Schmidt C. „Einsatz natürlicher Ester in Leistungstransformatoren – Betriebserfahrungen und Stand der Technik, Stuttgarter Hochspannungssymposium 2014.“



TRANSFORMER-LIFE-MANAGEMENT CONFERENCE

Stray-Gasing

Transformer Life Management Tagung 2015 mit angeschlossener Fachausstellung

(21. September bis 22. September im Radisson Blu Hotel, Oberaltenburg 4, 06217 Merseburg)

- [8] Sundermann, Erfahrungen aus dem Betrieb und der Überwachung von Leistungstransformatoren, 4. ETG-Fachtagung "Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen", Dresden, 2013
- [9] R. Martin, Fluid Maintenance and DGA for Ester Based Transformer Liquids, Verbund Workshop, Graz, 2014
- [10] Pahlavanpour B., Sterner M., Weesmaa J. and Nunes J. "Mineral insulating oil Straygassing and its effect on DGA Laboratory study", Trafotech 2014.
- [11] Rimmele U., Atanasova-Höhlein I. "Reduzierte Alterung durch neuartige Abschlusssysteme", ETG Tagung 2012, Fulda.

Autorenanschrift

Siemens AG
Energy Management Division
Transformers
Life Cycle Management
EM TR TLM ML
Katzwanger Str. 150
90461 Nuernberg, Germany
Tel.: +49 911 434-2324
Fax: +49 911 434-2329
Mobile: +49 170 3358909
<mailto:ivanka.hoehlein-atanasova@siemens.com>

Zusammenfassung

Das Phänomen der Gasentwicklung aus Isolierflüssigkeiten bei moderaten Temperaturen, das nur von deren Zusammensetzung abhängt und keinesfalls mit einem Fehler im elektrischen Equipment verbunden ist, wird mit dem Begriff „Straygassing“ beschrieben. Das „Straygassing“ ist keinesfalls eine neue Erscheinung, nichtdestotrotz scheint es stärker bei modernen Ölen ausgeprägt zu sein. Insbesondere die Anwendung von manchen Additiven, hauptsächlich Passivatoren, kann stark die „Straygassing“ Aktivität beschleunigen. In diesem Beitrag werden folgende Sachverhalte behandelt:

- Einflussfaktoren auf das „Straygassing“
- Typische und untypische „Straygassing“ Muster im Mineralöl und synthetischen und natürlichen Estern
- Möglicher Einfluß des „Straygassing“ auf die Gas-in-Öl Analyse
- Möglichkeiten, das „Straygassing“ zu reduzieren

