



Zürich, 14. Juni 2006

Informationen zum Problem des korrosiven Schwefels in Isolierölen

Wie aus Publikationen einschlägiger Fachkreise zu vernehmen ist, traten in letzter Zeit in zunehmendem Masse Probleme mit korrosiven Schwefelverbindungen in Isolierölen auf. Infolge von Kupfersulfidablagerungen im Transformatoraktivteil kam es in einigen Fällen sogar zu Ausfällen durch Isolationsversagen. Unser Labor für Isolierölanalysen verfolgt diese Problematik des korrosiven Schwefels in Transformatorenölen, sammelt die Erkenntnisse und erarbeitet gemeinsam mit Fachleuten aus Industrie und EVU's Empfehlungen für die Verhütung von Schädigungen oder Ausfällen durch diesen Schadensmechanismus.

Zudem ist der Leiter unseres Öllabors Dr. H.-J. Knab offizieller Delegierter der *electrosuisse* im "study committee TC10 WG35" der IEC, welches den Auftrag hat, eine Prüfnorm zur Feststellung von korrosivem Schwefel in Isolierölen zu erarbeiten.

Entsprechend des heutigen Kenntnisstands liegen uns folgende Informationen vor:

1. Schadensmechanismus

Isolieröle enthalten in unterschiedlichem Ausmass Schwefelverbindungen, die auf Kupfer korrosiv wirken können, z.B. die bereits im Roherdöl vorkommenden Alkanthiole¹, bzw. Mercaptane. Diese schwefelhaltigen Stoffe sind in Isolierölen nicht generell unerwünscht und werden bei der Raffinierung bewusst nicht vollständig entfernt, weil sie auch als Oxidations-Inhibitoren wirken können.

Alkanthiole führen aber unter bestimmten Voraussetzungen in Kontakt mit unlackierten Kupferleitern zur chemischen Auflösung geringer Mengen des Kupfers und schliesslich zur Bildung von Kupfersulfid (Cu_2S). Diese Verbindung ist im Öl schwer löslich und lagert sich vornehmlich auf und in der Feststoffisolation aus Zellulose im Bereich der Transformatorenwicklungen ab. Offenbar führt dabei ein autokatalytischer Effekt zur Bildung zusammenhängender Ablagerungsinselfen. Da Kupfersulfid elektrisch leitet, kann somit ein Teil der Isolation entlang von Oberflächen oder Grenzflächen zwischen Isolationsschichten überbrückt werden. Dies führt zu Feldstärkeerhöhungen und Teilentladungen oder Kriechströmen an diesen Grenzflächen und kann schliesslich einen Gesamtdurchschlag der Isolation zur Folge haben.

Die Bildung des Kupfersulfids ist ausser vom Gehalt an korrosiven Schwefelverbindungen auch von anderen Einflussfaktoren, wie von der Betriebstemperatur, der Zeit und vom Vorhandensein anderer in Spuren vorhandener chemischer Stoffe (Verunreinigungen, insb. Stickstoffverbindungen) im Isolieröl abhängig. Ein normalerweise erwünschter niedriger Sauerstoffgehalt im Isolieröl fördert die Bildung von Kupfersulfid.

Gefährdet sind demnach insbesondere Transformatoren, die Isolieröle mit korrosivem Schwefel enthalten, unlackierte Kupferleiter besitzen, unter hoher Last betrieben werden und ein abgeschlossenes Ölkühlsystem besitzen.

1 Alkanthiole (kurz als Thiole bezeichnet) sind organische Verbindungen, die eine oder mehrere Thiolgruppen (SH-Gruppen) als funktionelle Gruppen tragen. Im Vergleich zu Alkoholen ist der Sauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht. Ähnlich wie sich die Alkohole vom Wasser (H_2O) ableiten lassen, sind die Alkanthiole formell Abkömmlinge des Schwefelwasserstoffs (H_2S)

2. Aktualität des Problems

Die Problematik ist nicht neu und anhand von Transformatorausfällen bereits schon früher bekannt geworden. Nachdem die Kupfersulfidablagerung aber lange Zeit als seltener Schadensmechanismus angesehen wurde, der nur unter ausserordentlich ungünstigen Bedingungen auftreten kann, wurde in den letzten Jahren im Ausland eine unerwartete Zunahme von Schadensfällen festgestellt. Diese Zunahme wurde in Zusammenhang mit der Qualität bestimmter Ölfabrikate gebracht.

Ein solches Produkt wurde auch in der Schweiz in einigen Transformatoren eingesetzt. Schadenfälle sind bis heute in der Schweiz allerdings noch nicht bekannt geworden. Eine eingehende Untersuchung der Gefährdung der betroffenen Apparate hat aber angesichts des noch unvollständigen Verständnisses der entscheidenden Faktoren noch nicht überall stattgefunden.

3. Feststellung der Gefährdung eines Transformators durch korrosiven Schwefel im Isolieröl

Es hat sich in den letzten Jahren erwiesen, dass der korrosive Schwefel in neuen Isolierölen vor dem Einsatz in Transformatoren mit den bisherigen Tests für die Alterungsbeständigkeit nicht zuverlässig nachgewiesen werden konnte. Deshalb wird heute beim beschleunigten Alterungstest von Isolierölen unter Verwendung von mit Isolierpapier umwickelten Kupferleiterproben eine Erhöhung der Temperatur und eine Verlängerung der Versuchsdauer sowie eine ausgedehntere Spülung des Isolieröls mit Stickstoff vorgeschlagen. Dieser verschärfte Test wird zur Zeit weltweit experimentell validiert¹ (u.a. in dem bereits erwähnten "study committee TC10 WG35" der IEC) und erste Ergebnisse unterstützen die Hoffnung, dass die Fachwelt bald über einen aussagekräftigen Test für den Nachweis von korrosivem Schwefel verfügt.

Bei in Betrieb stehenden Transformatoren wird die Anwesenheit gelöster Kupferverbindungen im Isolieröl als wichtigster Indikator für korrosiven Schwefel angesehen. Ein Nachweis der Kupferverbindungen kann mit verschiedenen Analysemethoden² von Isolierölproben erbracht werden.

Elektrische Methoden am betriebsbereiten Transformator, die auf die Detektion einer beginnenden Abscheidung von Kupfersulfid in der Isolation abzielen, stehen in Evaluation (Teilentladungsmessungen und Messungen der Polarisations- und Depolarisationsströme PDC).

4. Schutzmassnahmen bei gefährdeten Transformatoren

Seit längerem sind bereits Schutzmassnahmen gegen die Auswirkungen des korrosiven Schwefels bekannt: Mit sogenannten Metall-Deaktivatoren bzw. Passivatoren (z.B. mit Tolutriazol-Derivaten), die in Spuren dem Isolieröl beigemischt werden, können Kupferoberflächen passiviert werden. Diese können ev. mit synthetischen Antioxidantien kombiniert werden, welche die oxidativen Schwefelverbindungen neutralisieren. Mit diesen Massnahmen soll eine Kupferauflösung und eine spätere Bildung und Ablagerung von Kupfersulfid unterbunden werden. Bestehende Kupfersulfidablagerungen können mit solchen Additiven jedoch nicht rückgängig gemacht werden.

1 Erweiterter Test nach ASTM D1275 "Standard Test Method for Corrosive Sulphur in Electrical Insulating Oils" mit 150°C während 48h und vorausgehender zehnminütiger Stickstoffspülung.

2 Metalle in Spuren werden mit Vorteil durch ihre charakteristischen Licht-Emissions- oder Absorptionsspektren nach elektronischer Anregung oder starker Erhitzung nachgewiesen (Glimmentladungsspektroskopie oder Atomabsorptionsspektroskopie).

Vorläufige Empfehlungen

Neue Isolieröle können und sollen vor einem Einsatz im Transformator bereits mit dem verschärften Test für die Alterungsbeständigkeit untersucht werden.

Bei in Betrieb stehenden Transformatoren ist die Untersuchung von Isolierölen auf gelöste Kupferverbindungen heute ebenfalls möglich. Bereits geringste Spuren von im Öl gelösten Kupferverbindungen sind alarmierende Hinweise auf die Anwesenheit von korrosivem Schwefel. Eine entsprechende Analyse kann für Transformatoren, die unter Verdacht stehen, Isolieröle mit korrosivem Schwefel zu enthalten, bei der FKH bereits heute in Auftrag gegeben werden. Ölproben aus den zu untersuchenden Transformatoren werden bei Partner-Laboratorien analysiert und von der FKH entsprechend dem aktuellen Kenntnisstand interpretiert.

Die abgegebenen Empfehlungen entsprechen dem momentanen Wissensstand. Sie werden den fortschreitenden Erkenntnissen über das Problem des korrosiven Schwefels laufend angepasst.

Wir hoffen, Ihnen mit diesen Mitteilungen erste Hinweise für die Abklärungen eines allfälligen Risikos durch korrosiven Schwefel im Isolieröl der von Ihnen betriebenen Transformatoren geliefert zu haben. Nach Vorliegen weitergehender Erkenntnisse werden wir Sie selbstverständlich über neue Möglichkeiten der Risikoabklärungen und der Schutzmassnahmen informieren.

Mit freundlichen Grüßen

FACHKOMMISSION FÜR HOCHSPANNUNGSFRAGEN



Dr. Reinhold Bräunlich
Geschäftsleiter



Dr. Hans-Josef Knab
Leiter Isolieröllabor