

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 147 796

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11) 147 796 (45) 22.04.81 Int. Cl.³ 3(51) G 01 N 33/28
G 01 N 7/14
(21) WP G 01 N / 204 883 (22) 19.04.78

(71) siehe (72)

(72) Bräsel, Eckard, Dipl.-Chem., DD

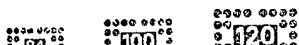
(73) siehe (72)

(74) Wolfgang Gottschalk, ORGREB-Institut für Kraftwerke, Abt.
Rechtsschutz und Nutzung, 1058 Berlin, Schönhauser Allee 149

(54) Anordnung zum Gewinnen der in Isolierölen gelösten Gase

(57) Anordnung zum Gewinnen der in Isolierölproben gelösten Gase durch Extraktion und Volumenbestimmung des extrahierten Gases für eine nachfolgende gaschromatographische Gaskomponentenbestimmung. Es soll eine für Betriebslaboratorien geeignete Anordnung angegeben werden, die einen relativ geringen apparativen Aufwand erfordert, aber dennoch exakte und reproduzierbare Analysen ermöglicht. Dazu wird von einer Extraktion ausgegangen, bei der eine definierte Gleichgewichtseinstellung erreicht wird. Beliebig lange nach dieser Gleichgewichtseinstellung kann durch Kompression des extrahierten Gases mit dem gleichen Isolieröl dessen Volumen bei Normaldruck in dem Extraktionsgefäß objektiv gemessen werden, so daß mit den gegebenen und ermittelten Größen die einzelnen Gaskomponentengehalte bestimmbar sind. Das Extraktionsgefäß ist so gestaltet, daß es zur Einstellung des Gleichgewichts in eine Schüttelmaschine einspannbar und zur Kompression des extrahierten Gases zum Bestimmen des Gasvolumens und zur Gasentnahme an einen das entgaste Isolieröl enthaltenden Vorratsbehälter anschließbar ist. - Figur -

11 Seiten



Titel

Anordnung zum Gewinnen der in Isolierölproben gelösten Gase

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zum Gewinnen der in Isolierölproben gelösten Gase durch Extraktion nach der Vakuummethode zur Durchführung gaschromatographischer Untersuchungen, die der prophylaktischen Diagnose des Betriebszustandes von Großtransformatoren dienen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Extraktion des in Isolierölen gelösten Gases sind Vorrichtungen bekannt, die entweder direkt am Transformator installiert (DE-AS 2 143 045, DE-OS 2 160 526) oder in Laboratorien aufgestellt sind (Schliesing, H.; Soldner, K.:Elektrizitätswirtschaft 75, 1976, H. 8 S. 195-200). Letztere erfordern eine Probenahme und einen Transport der Probe und ihre Aufbewahrung.

Diesem relativ geringen Aufwand stehen folgende Nachteile der am Transformator installierten Vorrichtungen gegenüber:

1. Ein hoher Investitionsaufwand, da für jeden Transformator eine vollständige Analysenausrüstung erforderlich ist.
2. Vorhandensein systematischer Fehler durch nicht vollständige Entgasung.
3. Es lassen sich lediglich einige Hauptkomponenten innerhalb des extrahierten Gases ermitteln, so daß diese Vorrichtungen lediglich für Überwachungszwecke, nicht aber für prophylaktische Untersuchungen geeignet sind.

4. Durch den relativ kurzen Prüfzyklus ergibt sich ein relativ schneller Verschleiß der Analysenausrüstung.

Die bekannten Laborverfahren nutzen als physikalisches Grundprinzip entweder die Gaskomponentenverdrängung mittels eines Inertgases oder die Gasfreisetzung ins Vakuum aus. Das letztere Prinzip ist anerkannt vorteilhafter, da genügend freies Gas erhalten wird, um eine gaschromatographische Vollanalyse durchführen zu können. Nur diese gestattet eine sichere Diagnose des Transformators. Problematisch sind bei den Verfahren der Gasfreisetzung ins Vakuum allerdings ihre Wirkungsgrade, die durch Arbeitsdruck (10^{-3} - 10^{-2} Torr) und Einbau von oberflächenvergrößernden Anordnungen (poröse Böden oder Rührer) optimal gestaltet werden sollen. Da die Zersetzungskomponenten im Trafoöl für den interessierenden Bereich Spurengehalte darstellen, ist für ihren Austritt aus dem Ölfilm trotzdem noch eine Diffusionsabhängigkeit nachweisbar. Deshalb treten selbst noch bei höheren Temperaturen Zersetzungsgaskomponentenverluste auf, die auf die nicht ausreichende Kontaktzeit Ölfilm/Vakuum zurückzuführen sind. Um solche prinzipiell vorhandenen systematischen Fehler zu vermeiden, ist es bekannt, das Verfahren der Gasfreisetzung ins Vakuum derart zu modifizieren, daß ein definierter Gleichgewichtszustand Öl/Gasphase eintritt. Dazu werden Anordnungen mit zwei verbundenen Sammelrohren verwendet. Nachdem das eine mit Öl gefüllt worden ist, wird der Absperrhahn zum evakuierten anderen Sammelrohr geöffnet. Beim Überströmen soll dabei das Öl derart entgasen, daß Gleichgewichtszustand angenommen werden kann (Schliesing. H. siehe oben). Bei einer anderen Ausführung wird die Ölprobenflasche mit einem gut evakuierten weiteren Gefäß verbunden und durch Schütteln teilweise entgast, bis zwischen dem so frei gewordenen und dem noch gelösten Anteil Gleichgewicht herrscht. Der freie Anteil wird gaschromatographisch analysiert und der noch gelöste nach dem Analysenresultat berechnet (Dörnenburg: Die Analyse gelöster und abgeschiedener Gase als Hilfsmittel für die Betriebsüberwachung von Öltransformatoren; Brown Boverie Mitt. 54 (1967) H. 2/3 S. 104-111).

Über die zur Gasentnahme für die gaschromatographische Analyse möglichen und erforderlichen Arbeitsschritte bei Verwendung dieser Anordnung sowie die Gewinnung der notwendigen Meßgrößen sind keine Aussagen gemacht. Eine genaue und sichere Volumenbestimmung ist mit dieser Lösung nicht möglich.

Bei einer anderen bekannten Ausführung (IEC, Technical committee Nr. 10, Febr. 1975) erfolgt die Ölentgasung unter Rühren.

Nach beendeter Extraktion wird der Gleichgewichtszustand angenommen.

Das anschließend vom Öl getrennte Gas wird mit einem Quecksilber-Niveaugefäß komprimiert (vgl. auch DE - AS 2 362 158, Spalte 1).

Beide Ausführungsformen tragen der Einstellung eines definierten thermodynamischen Gleichgewichtszustandes sehr ungenügend Rechnung. Das Komprimieren mit Quecksilber ist sehr nachteilig, mit erheblichen Risiken verbunden und fordert erhöhte Sicherheitsbestimmungen, so daß der Einsatz in Betriebslaboratorien möglichst vermieden wird.

Es ist ferner eine Vorrichtung zur Bestimmung des Luftgehaltes in Wasser bekannt, bei der das Austreiben der Luft und ihre anschließende Kompression auf Atmosphärendruck in einem Gefäß mit einem Steigrohr erfolgt (DE - AS 2 362 158). In dem Gefäß ist eine beutelartige Blase angeordnet, die wahlweise an eine Druckwelle oder ein Vakuum angeschlossen werden kann. Zum Einfüllen der Wassermenge wird das Gefäß geöffnet. Für die Gasextraktion von Isolierölen und die Gewinnung der Gase für gaschromatographische Untersuchungen ist diese Vorrichtung nicht verwendbar, da hierbei mit Sicherheit die einzufüllende Isolierprobe mit Luft in Berührung kommen und eine Verfälschung der Probe erfolgen würde. Außerdem ist eine Vorrichtung zur Bestimmung des Gasgehaltes in Flüssigkeiten bekannt, bei der ein Extraktionsgefäß mit einem verbundenen Quecksilberniveaugefäß verbunden ist (DD WP 97 748). Das Evakuieren des Extraktionsgefäßes und das erforderliche Komprimieren des aus dem eingebrachten Öl austretenden Gases erfolgt mit Quecksilber. Damit hat diese Vorrichtung die gleichen Nachteile wie die bereits genannte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine für Betriebslaboratorien geeignete Anordnung zur Gewinnung der in Isolierölproben gelösten Gase, die exakt und reproduzierbar sowie zeitsparend und mit relativ geringem technischem Aufwand arbeitet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Anordnung zur Extraktion nach der Vakuummethode und Volumenbestimmung des extrahierten Gases unter Atmosphärendruck zu entwickeln, die den Einsatz des gleichen Öls als Kompressionsmedium ermöglicht.

Die Aufgabe wird unter Verwendung eines Extraktionsgefäßes, das am oberen Ende einen als Meßkapillare ausgebildeten Einfüllstutzen aufweist und das am unteren Ende mit einem die Kompressionsflüssigkeit aufnehmenden Vorratsbehälter verbunden ist, gelöst, indem das Extraktionsgefäß oberhalb des mit einer Vakuumpumpe koppelbaren Vorratsbehälters und am unteren Ende mit einem Dreiwegehahn (Csakohahn) versehen ist, der zwei Anschlußkapillaren besitzt, von denen die eine an ein in das Isolieröl des Vorratsbehälters ragendes Steigrohr anschließbar ist, während die andere mit einer durchstechbaren, elastischen Dichtung verschlossen ist. Der Vorratsbehälter ist mit einer dem Volumen des Extraktionsgefäßes entsprechenden Mindestmenge entgasten Isolieröls gefüllt. An dem Vorratsbehälter ist ferner eine in das Isolieröl ragende, oben offene Steigkapillare zur Druckanzeige angebracht, die parallel neben der Meßkapillare des eingespannten Kompressionsgefäßes verläuft. Für beide Kapillaren ist eine gemeinsame Skala mit korrespondierender Maßeinteilung vorgesehen.

Zur Extraktion wird nach der Zugabe der vorbestimmten Isolierölmenge in das evakuierte Extraktionsgefäß dieses in an sich bekannter Weise zur Herstellung des definierbaren Gleichgewichts aus seiner Halterung entfernt und mindestens 15 Min. lang maschinell in waagerechter Lage geschüttelt. Anschließend erfolgt die Volumenbestimmung des Gases unter Atmosphärendruck in dem wiedereingespannten Extraktionsgefäß durch Kompression mit Hilfe der mit einem Druckgas, z.B. Luft, beaufschlag-

baren, aus dem Vorratsbehälter in das Extraktionsgefäß einleitbaren Ölmenge. Zur Entnahme des extrahierten Gases für die an sich bekannten gaschromatischen Untersuchungen ist eine weitere Kompression durch Druckerhöhung vorgesehen. Die Temperatur muß dabei in einem Bereich $15^{\circ}\text{C} \leq t \leq 25^{\circ}\text{C}$ liegen.

Die Lösung bringt den Vorteil, daß beliebig lange nach der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen das Komprimieren des so extrahierten Gases erfolgen kann. Da für die Diagnose des Transformators die komplexe gaschromatographische Analyse zeitbestimmend ist, können gleichzeitig mehrere Extraktionsgefäße eingesetzt und im Gleichgewichtszustand aufbewahrt werden. Die Anordnung nach der Erfindung ermöglicht somit Serienanalysen. Der Aufbau der Anordnung erfordert lediglich Standardausrüstungsteile eines Betriebslaboratoriums, die außerdem leicht auswechselbar sind. Gefahrenmomente, die der Einsatz von Quecksilber zum Komprimieren des Gases beinhalten würde, treten durch die Verwendung von entgastem Öl zu diesem Zweck nicht auf. Durch die genaue Messung des Normaldruck-Volumens und die objektiven Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse ist mit einer Beziehung, die nachweisbar vom Gleichgewichtszustand ausgeht, die Ermittlung der totalen Komponentengehalte reproduzierbar möglich.

Ausführungsbeispiel

Die nähere Erläuterung der Erfindung erfolgt anhand der Zeichnung zusammen mit der Angabe der Wirkungsweise.

Das Extraktionsgefäß 10 weist am oberen Ende einen als Meßkapillare 11 ausgebildeten Einfüllstutzen auf. Die Meßkapillare 11 ist so groß, daß sie bei Atmosphärendruck sämtliches extrahiertes Gas aufnehmen kann. Die Kapillaröffnung ist mit einer durchstechbaren elastischen Dichtung 12 aus Silikongummi in doppelter Ausführung so versehen, daß im Zwischenraum Öl vorhanden ist. Das untere Ende des Extraktionsgefäßes ist mit einem Dreiweghahn (Csakohahn) versehen, der ölabweisend geschmiert ist, z.B. mit einem Glycerin-Dextrin-Gemisch. Eine der beiden Kapillaren des Csakohahnes 9 ist ebenfalls mit einem Silikongummi 13 verschlossen. Über die freie Kapillare des Csakohahnes 9 wird das Extraktionsgefäß 10 in vertikaler Stellung auf einen Druck von $< 5 \cdot 10^{-2}$ Torr evakuiert und der Csakohahn 9 so geschlossen, daß die freie Kapillare mit der silikongummiverschlossenen Kapillare verbunden

Mittels einer Kanüle bestimmter Größe, die durch die elastische Dichtung 12 des Einfüllstutzens gestochen wird, gelangt die in einer Kolbenspritze aufbewahrte Isolierölprobe bestimmten Volumens in das Extraktionsgefäß 10, wo eine Vorextraktion des gelösten Gases erfolgt. Nachdem die Kolbenspritze entleert ist, wird die Kanüle wieder vorsichtig aus der elastischen Dichtung gezogen. Anschließend wird das Extraktionsgefäß 10 horizontal in eine Schüttelmaschinegespannt (nicht dargestellt) und während einer Zeit von ≥ 15 Min. kräftig geschüttelt. Dadurch stellt sich ein definierter Gleichgewichtszustand ein. Zur Kompression wird das Extraktionsgefäß 10 vertikal eingespannt und die freie Kapillare des Csakohannes 9 über einen Vakuumschlauch 7 mit einem Steigrohr 8 eines Vorratsbehälters 1 verbunden. In diesem befindet sich eine zur vollständigen Füllung des Extraktionsgefäßes 10 ausreichende entgaste Isolierölmenge 6. Der Vorratsbehälter 1 ist über eine mit einem Vakuumhahn 2 versehene Leitung 3 sowie ein Auffanggefäß 4 an eine nicht dargestellte, durch den Pfeil symbolisierte Vakuumpumpe mit Vakuummeter 5 anschließbar. An dem Vorratsbehälter 1 ist ferner eine in die Isolierölmenge 6 ragende Steigkapillare 14 angebracht, deren andere Öffnung normalerweise mit der Außenluft verbunden ist. Sie ist jedoch durch einen Quetschhahn 15 verschließbar. Die Steigkapillare 14 verläuft parallel neben der Meßkapillare 11 des eingespannten Extraktionsgefäßes 10. Hinter beiden ist eine gemeinsame Skala 16 gehalten, die mit einer korrespondierenden Maßeinteilung versehen ist. Der dritte Schliffhals des Vorratsbehälters 1 ist über eine Schliffkapillare 17 mit einer elastischen Dichtung verschlossen.

Die Wirkungsweise ist folgende:

Bei laufender Vakuumpumpe ist der Vakuumhahn 2 geöffnet und der Quetschhahn 15 bei drüberstehender Ölsäule geschlossen.

Bei einem Druck $5 \cdot 10^{-2}$ Torr am Vakuummeter wird über die teilgeöffnete Steigkapillare Luft mit einem Spüldruck von etwa 3 Torr durch das Öl des Vorratsbehälters 1 gesaugt. Anschließend wird die Luftzufuhr unterbrochen und auf $5 \cdot 10^{-2}$ Torr evakuiert. Der Vakuumhahn 2 wird geschlossen und durch Luftzugabe über Dichtung 18 die Ölsäule soweit angehoben, daß die Csakohahnbohrung vollständig gefüllt ist. Dann wird der Csakohahn 9 so verstellt, daß das entgaste Öl aus dem Vorratsbehälter 1 langsam die Ölsäule des Extraktionsgefäßes 10 anhebt.

Ist der Kapillaransatz des Extraktionsgefäßes 10 durch den glatten Ölspiegel erreicht, wird die Schliffkapillare 17 vorsichtig kurzzeitig gezogen, so daß Atmosphärendruck auf dem Ölspiegel des Vorratsbehälters 1 ruht. Alsdann wird der Quetschhahn 15 geöffnet und durch weitere Luftzufuhr die Meniskengleichheit auf der Meßskala 16 hergestellt. Es wird der Meßwert des Volumens des extrahierten Gases bei einem Druck von 1 at abgelesen. Dieser Meßwert ist wesentlich für die Ermittlung der Gasanteile. Nach weiterer Kompression, beginnend bei 100 mm Ölsäule Überdruck, wird mit der Entnahme der Gasproben für die gaschromatographische Analyse mittels gasdichter Spritzen begonnen. Nach Entnahme der gaschromatographischen Proben wird der Quetschhahn 15 geschlossen. Bei gezogener Schliffkapillare 17 ist eine Kanüle in die Dichtung 12 einzustecken, so daß das Öl aus dem Extraktionsgefäß 10 in den Vorratsbehälter 1 gelangt. Das Extraktionsgefäß 10 ist vom Vakuumschlauch zu lösen und steht zur Vorbereitung des nächsten Extraktionsvorganges zur Verfügung. Die Anordnung nach der Erfindung ermöglicht den Gehalt der Gas-
komponenten mit Öl mit den beiden Meßgrößen

y = volumetrische Meßgröße (das nach der Exhaktion vorliegende Gasvolumen y_1 auf Atmosphärendruck bezogen bei t in cm^3)

x_i = gaschromatographische Meßgröße (Gehalt der Komponente i in μl bezogen auf das Dosierungsvolumen b bei t)

nach der Beziehung

$$V_i = \frac{10^6 y X_i}{b(1 - \gamma t)} \left(\frac{k_i}{y_1} + \frac{d}{a} \right)$$

zu bestimmen. Dabei bedeuten:

V_i = Gehalt der Komponente i im Öl bei der normierten Öltemperatur 0°C
(ppm (v/v))

• k_i = Bunsenscher Absorptionskoeffizient der Komponente i

b = gas-chromatographisches Dosiervolumen

y_1 = freies Volumen der Extraktionssäule nach Zugabe der Ölmenge a (cm^3)

a = zugegebene Ölmenge bei t

$$\alpha = \frac{273,15}{273,15 + t}$$

β = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Öles

t = Arbeitstemperatur zwischen 15 und 25 °C

Erfindungsanspruch

Anordnung zum Gewinnen der in Isolierölproben gelösten Gase und deren Volumenbestimmung bei Atmosphärendruck unter Verwendung eines Extraktionsgefäßes, das am oberen Ende einen als Meßkapillare ausgebildeten Einfüllstutzen aufweist und das am unteren Ende mit einem eine Kompressionsflüssigkeit beinhaltenden Vorratsbehälter verbindbar ist, gekennzeichnet dadurch, daß das Extraktionsgefäß oberhalb des mit einer Vakuumpumpe koppelbaren Vorratsbehälters, der zur Aufnahme einer dem Volumen des Extraktionsgefäßes entsprechenden Mindestmenge entgasten Isolieröls dient, lösbar angebracht und am unteren Ende mit einem Dreiweghahn versehen ist, der zwei Anschlußkapillaren besitzt, von denen die eine an ein in das Isolieröl des Vorratsbehälters ragendes Steigrohr (8) anschließbar ist, während die andere mit einer durchstechbaren elastischen Dichtung (13) verschlossen ist, und daß an dem Vorratsbehälter (1) ferner eine in das Isolieröl ragende, oben offene Steigkapillare (14) zur Druckanzeige angebracht ist, die parallel neben der Meßkapillare (11) verläuft, wobei für beide eine gemeinsame Skala (16) mit korrespondierender Maßeinteilung vorgesehen ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

