

Gasfeuchtemessung in der Normung

Carlo Tiebe¹, John Davenport¹, Andreas Lorek², Stephen Garland², Volker Schwanke³, Roland Wernecke³

¹Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM),

²Institute for Planetary Research, DLR, Rutherfordstraße 2, 12489 Berlin, Germany,

³dr. wernecke Feuchtemesstechnik GmbH

Zusammenfassung

Schwefelhexafluorid (SF₆) ist ein 22.800-mal stärkeres Treibhausgas als CO₂, wird aber aufgrund seiner isolierenden Eigenschaften in Mittel- und Hochspannungssystemen wie Schaltanlagen eingesetzt. Voraussetzung für die Durchschlagfestigkeit ist ein geringer Wasserdampfgehalt. Viele aktuelle Feuchtigkeitssensoren zeigen jedoch eine Querempfindlichkeit gegenüber CO₂. Diese Richtlinienarbeit zielt darauf ab, den aktuellen Stand der Technik zu erweitern und neue Erkenntnisse zu gewinnen. Abschließend erfolgt eine Erweiterung der Richtlinie zur Gasfeuchte-Messung VDI/VDE 3514.

Keywords: Gassensorik, Industrienormen, SF₆.

Einleitung

Das Gas Schwefelhexafluorid (SF₆) ist eines der stärksten Treibhausgase mit einem Treibhauseffekt-Faktor von 22.800 gegenüber Kohlenstoffdioxid (CO₂). [1] Aufgrund seiner Isoliereigenschaften wird es in Mittel- und Hochspannungsanlagen eingesetzt, u.a. immer noch in neuen Windkraftanlagen. Deshalb ist SF₆ in den Fokus der Europäischen Union gerückt und soll durch andere Gasgemische, die oftmals einen hohen CO₂-Anteil enthalten, substituiert werden. [2] Ein wesentlicher Punkt, ist die Sicherstellung einer geringen Gasfeuchte in solchen Isoliertgasen, um die Durchschlagfestigkeit und die Vermeidung von Korrosion zu gewährleisten. [2, 3] Querempfindlichkeiten gegenüber CO₂ wurden bereits bei bestehenden Feuchtigkeitssensoren nachgewiesen. [4, 5]

Richtlinien Entwicklungsarbeit

Ziel des WIPANO-Vorhabens „Normgerechte Feuchtemessung in Gasgemischen bei der Ablösung umweltschädlicher Gase in der Industrie (NORFEUGA)“ ist die Entwicklung und Validierung eines sensorgestützten Verfahrens zur Grenzwertkontrolle der Gasfeuchte in CO₂ bzw. in CO₂-basierten Gasgemischen, um diese alternativ zu SF₆ sicher einsetzen zu können. Die Ergebnisse bilden die Grundlage für die Standardisierung der Feuchtemessung in Hochspannungsanlagen und für die Entwicklung und Qualifizierung von Messgeräten.

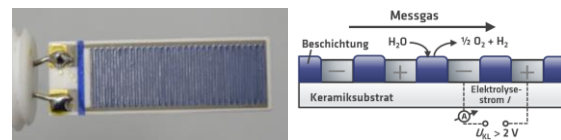


Abb. 1: Links: Beispiel Coulometrischer Sensor mit interdigitalen Elektroden zur Validierung von Feuchtemessungen in CO₂. Rechts: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des coulometrischen Sensors.

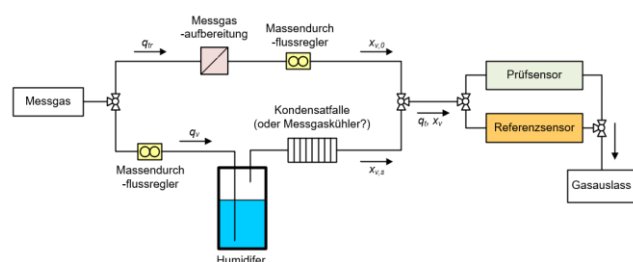


Abb. 2: P&ID einer allgemeinen Feuchtigkeitserzeugungs- und Messanordnung in Anlehnung an VDI/VDE 3514-3

Eine Aktualisierung/Erweiterung der in DIN 50450-1:1987-08 beschriebenen Aspekte soll ebenfalls mit der Erweiterung des Standes der VDI/VDE 3514er Richtlinienreihe [6-8] berücksichtigt werden. Die Norm deckt den Anwendungsbereich zur Bestimmung des Wasserdampf-Volumenanteils in den Gasen

Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Helium mit einer Phosphorpentoxid-Zelle, elektrolytisches/coulometrisches Prinzip, VDI/VDE 3514-2 ab. Dabei strömt das zu untersuchende Gas mit einem bekannten Wassergehalt über einen coulometrischen Sensor. Abb. 1 zeigt ein Beispielfoto und ein Diagramm des Funktionsprinzips der coulometrischen Sensoren. Hier hängt der Widerstand der Beschichtung (blau) von der Feuchtigkeit ab und liefert einen Strom, anhand dessen die Feuchtigkeit gemessen werden kann. Abb. 2 zeigt ein P&ID einer allgemeinen Feuchtigkeitserzeugungs- und Messanordnung, in der die Feuchtigkeit durch Abkühlen von feuchtem Testgas und Zusammenführen mit trockenem Gas in kontrollierten Verhältnissen gesteuert wird.

Tab. 1: Aktueller Stand der Anforderungen an SF₆ mit Daten aus DIN EN IEC 60480 (VDE 0373-2):2020-06 [7] und VDI/VDE 3514 Blatt 1. [8]

Beschreibung	Größe und Einheit
SF ₆	> 97 Vol-%
Luft oder CF ₄	< 30000 µL/L
H ₂ O	x _v < 200 ppm _v
Mineralöl	< 10 mg/kg (äq. 10 ppm _w)
Säuregehalt	< 50 µL/L gesamt) oder 12 µL/L für SO ₂ + SOF ₂ oder 25 µL/L für HF

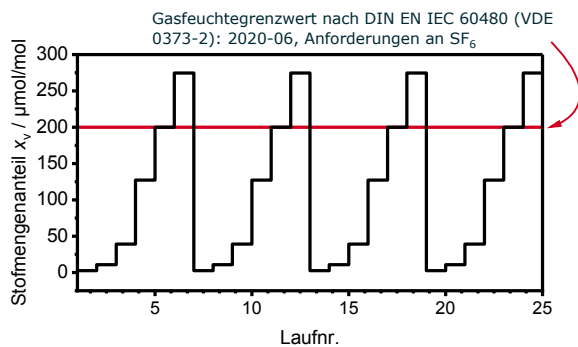


Abb. 3: Prüfung/Kalibrierung von Hygrometern mit aufsteigenden Gasfeuchtegehalten, bei 2,5; 10; 40; 127; 200; und 275 µmol/mol.

Sensoren werden mit einem Aufbau wie dem in Abb. 2 gezeigten getestet. Nach ausreichender Einstellzeit wird ein stabiles Messsignal erhalten. Die Tests umfassen diese Schritte: Überprüfung der Nullpunktanzeige mit „trockenem“ Gas (Restfeuchtegehalt kleiner als -80 °C Frostpunktemperatur bzw. 0,5 µmol/mol sowie Überprüfung der Sensorantwortsignale bei verschiedenen Stoffmengenanteilen bis 275 µL/L bzw. 275 µmol/mol, wie in Abb 3 gezeigt. Dieser

angestrebte Messbereich basiert auf der Spezifikationsnorm für SF₆ als Schutzgas in elektrischen Betriebsmitteln DIN EN IEC 60480:2020-06 mit einem definierten Grenzwert von 200 µmol/mol, wie in Tabelle 1 gezeigt. [9] Die Messwerte werden dokumentiert und zur Auswertung herangezogen. Das Ziel des Vorhabens ist hier die Validierung zur Erweiterung des messtechnischen Einsatzbereiches und die Erweiterung des Anwendungsbereiches zur Gasfeuchtebestimmung in CO₂ als alternatives Betriebsmittel in elektrischen Anlagen.

Um die Erweiterung der Norm bearbeiten zu können wurde eine Reihe von industriellen Sensoren zum Überprüfen ausgesucht. Diese Sensoren unterteilen sich in zwei Gruppen: Sensoren für den Spurenfeuchtebereich (<300 ppm_v) und für den höheren Feuchtebereich (>300 ppm_v). Wobei diese Messbereiche, insbesondere für relative Feuchte-Sensoren, temperatur-abhängig sind.

Detaillierte Versuche der Sensoren für den Spurenfeuchtebereich unter Einfluss von CO₂ wurden bereits am DLR durchgeführt und die Daten werden gerade analysiert. Abb. 4 zeigt Beispielkennlinien für 3 parallelgeprüfte coulometrische Planarsensoren, die unter Luft und CO₂ getestet wurden. Die Feuchtwerte (in Frostpunkt dargestellt) wurden mit einem Taupunktspiegel Referenzmessgerät erfasst. Es ist im Diagramm deutlich zu sehen, dass eine in Luft gemessene Kennlinie nicht für Messungen in CO₂ ausreicht.

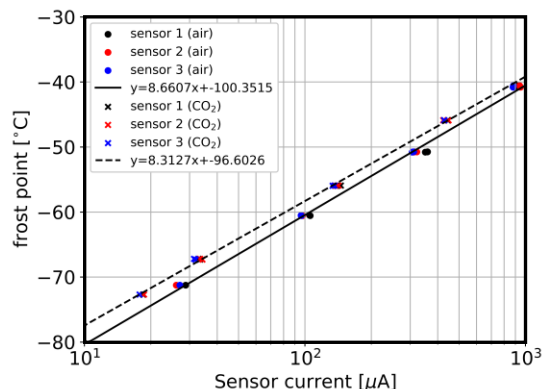


Abb. 4: Beispielkennlinien für 3 parallelgemessene coulometrische Planarsensoren für Luft und für CO₂.

Die aktuelle Herausforderung, innerhalb Deutschlands und Europas schnell gemeinsame Grundlagen und Standards zu etablieren, kann effektiv durch die Verknüpfung von gremienunterstützter Richtlinienarbeit und praktischer Umsetzung in Zusammenarbeit mit

den beteiligten Unternehmen bewältigt werden. Dabei wird die konsensorientierte Gremienarbeit durch die gewonnenen praktischen Erkenntnisse unterstützt. Das Projekt erleichtert die Standardisierungsarbeit, indem es über die üblichen Dienstleistungen technischer Regelsetzer hinausgeht und somit die erforderlichen Arbeiten beschleunigt.

Enhancement-Faktoren

Aus der Theorie ist bekannt, dass insbesondere zwischen Wasser und Kohlendioxid Wechselwirkungseffekte existieren. In der Hygrometrie beschreibt der Enhancement-Faktor die gasabhängige Wechselwirkung des Sättigungsdampfdrucks mit einem Matrixgas. Das NIST entwickelte eine Einrichtung zur Messung des Enhancementfaktors von Wasser in Kohlendioxid^[10]. Es wurden hierbei Einflüsse zwischen CO₂-Sättigungsdampfdruck bei Umgebungsdruck sowie CO₂-Hydraten bei hohem Drücken und niedrigen Temperaturen erwartet.

Der Enhancement-Faktor liegt im Bereich zwischen 1 und 2. Das heißt bei einem konstantem Stoffmengenanteil Wasserdampf verursacht ein höherer Enhancement-Faktor niedrige Taupunkttemperaturen. In dieser Richtlinienarbeit wird jedoch Gasfeuchte erzeugt, indem CO₂-Matrixgas bei Drücken von etwa 0,1 MPa bis 0,12 MPa (1 bar bis 1,2 bar) in einer Waschflasche mit Wasser befeuchtet wird. Im Vergleich zwischen Theorie^[11] und Praxis^[10] ist bei Gasdrücken kleiner als 0,5 MPa mit Enhancement-Faktoren kleiner als 1,0055 zu rechnen. Für erste Experimente wurde daher entschieden, dass der Enhancement-Faktor nicht vollständig verwendet werden muss. Vielmehr ist zu vermerken, dass für Messpläne nach dem Mischgasgeneratorprinzip^[4] zu den erwarteten Hydratbildungen kommen kann.^[11] Dies wirkt sich dann auf das Mischungsverhältnis zwischen trockenem und befeuchtetem Teilgasstrom aus.

Zusammenfassung

In dieser Richtlinienarbeit wird daher ein experimenteller und theoretischer Ansatz untersucht, um die bislang systematischen Effekte von Kohlendioxid auf die Hygrometrie in CO₂-haltigen Gasen^[12] zu beschreiben. Dieser Ansatz zielt darauf ab, den aktuellen Stand der Technik zu erweitern und neue Erkenntnisse zu gewinnen.

Danksagung

Die Autoren danken dem VDI/VDE GMA Fachausschuss 4.65 „Gasfeuchtemessung“ für den Wissensaustausch.

Dieses Projekt wird gefördert durch WIPANO – Wissens- und Technologietransfer durch Patente und Normen, Mittelgeberzeichen 03TN0045B.

Literaturnachweis

- [1] UFCCC: Kyoto Protocol to the united nations framework convention on climate change, United Nations Framework Convention on Climate Change, (1997)
- [2] B. Osterath, Das perfekte Treibhausgas ersetzen *Nachrichten aus der Chemie*, 68(11), 34-37 (2020). doi: 10.1002/nadc.20204100026
- [3] Wissenschaftliche Dienste des Deutschen Bundestages, Schwefelhexafluorid Anwendungen, Klimawirkung, Emissionsentwicklung und Maßnahmen zur Minderung *Webseite, WD 8 - 3000 - 065/22* (2022). <https://www.bundestag.de/resource/blob/921318/46e98f9ae6d8c43013dfd2b468358b72/WD-8-065-22-pdf-data.pdf>.
- [4] Andreas A. Lorek und J. Majewski, Humidity Measurement in Carbon Dioxide with Capacitive Humidity Sensors at Low Temperature and Pressure, *Sensors*, 18(8), 2615, (2018) doi: 10.3390/s18082615
- [5] D. Mutter, If the air runs out during calibration - experiences with calibrating the humidity in CO₂ and SF₆, held at the 38th DKD - Technical Committee Meeting "Temperature and Humidity", Berlin, (2019).
- [6] VDI/VDE 3514 Blatt 3:2020-02, *Gasfeuchtemessung - Kalibrierung und Messunsicherheit*, <https://www.vdi.de/3514-3>.
- [7] VDI/VDE 3514-2:2013-03:2013, *Gasfeuchtemessung - Messverfahren*, www.vdi.de/3514-2.
- [8] VDI/VDE 3514-1:2016-11:2016, *Gasfeuchtemessung – Kenngrößen und Formelzeichen*, www.vdi.de/3514-1.
- [9] DIN EN IEC 60480:2020-06:2020, *Spezifikationen für die Wiederverwendung von Schwefelhexafluorid (SF₆) und seinen Mischungen in elektrischen Betriebsmitteln*, <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-iec-60480/316594571>.
- [10] R. J. Wheatley, A. H. Harvey, Intermolecular potential energy surface and second virial coefficients for the water-CO dimer *Journal of Chemical Physics*, 134, 13 (2011) doi: 10.1063/1.3574345
- [11] C. W. Meyer, Dew-Point Measurements for Water in Compressed Carbon Dioxide of METCCUS, seminar *Seminar documents 10-26*, Slides 177 to 195 (2023), https://metccus.eu/wp-content/uploads/2023/11/MetCCUS_Seminar_2023_Presentations.pdf.
- [12] D. Sonntag, Advancements in the field of hygrometry *Meteorologische Zeitschrift*, 3(2), 51-66 (1994) doi: 10.1127/metz/3/1994/51