

# **ALTERNATIVE ISOLIERFLÜSSIGKEITEN IM VERGLEICH ZUM KLASSISCHEN MINERALÖL**

ALTERNATIVE INSULATING FLUIDS IN COMPARISON TO TRADITIONAL  
MINERAL OIL

## **DISSERTATION**

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES  
„DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN“

VORGELEGT VON

**DIPL.-ING. ERNST PETER PAGGER**

GENEHMIGT VON DER FAKULTÄT FÜR ELEKTROTECHNIK UND  
INFORMATIONSTECHNIK AN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT GRAZ

1. BEGUTACHTER:

EM.UNIV.-PROF. DIPL.-ING. DR.TECHN. DR.H.C. HANS MICHAEL MUHR

2. BEGUTACHTER

DEKAN UNIV.-PROF. DIPL.-CHEM. DR.RER.NAT FRANK DIETER UHLIG

Mai 2013

## KURZFASSUNG

Alternative Isolierflüssigkeiten, wie natürliche und synthetische Ester und Siliconöl, werden wegen ihrer besonderen Eigenschaften

- ✓ deutlich höherer Flamm- und Brennpunkt gegenüber Mineralöl
- ✓ bessere biologische Abbaubarkeit der natürlichen und synthetischen Ester gegenüber Mineralöl

verstärkt als Isolierflüssigkeiten eingesetzt. Besonders für sensible Einsatzbereiche - Kleintransformatoren in Wohngebieten und Maschinentransformatoren für Kavernenkraftwerke und Windkraftanlagen - wird zunehmend auf diese Flüssigkeiten zurückgegriffen. Da Langzeiterfahrungen, wie sie bei dem Mineralöl vorhanden sind, fehlen, ist der Einsatz dieser Flüssigkeiten noch mit einer Reihe von Unsicherheiten behaftet. Über den Umweg der erhöhten Temperatur wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse zu extrapolieren, um so die zu erwartende Belastung zu simulieren. Durch den Einsatz der alternativen Isolierflüssigkeiten und des Mineralöls unter gleichen Rahmenbedingungen sind die Ergebnisse zumindest in diesem Zeitbereich vergleichbar. Wechselwirkungen und Interferenzen zwischen den Isolierflüssigkeiten und den Trafowerkstoffen mit Schwerpunkt der Cellulosealterung und des Feuchtetransportes sowie das Verhalten der Isolierflüssigkeiten gegenüber diversen Schwefelverbindungen im Hinblick auf deren potenziell korrosiven Neigung wurden untersucht. Wegen der deutlichen elektrischen-, chemischen- und physikalischen Unterschiede ist der Einsatz von alternativen Isolierflüssigkeiten in mit Mineralöl betriebenen und konzipierten elektrischen Anlagen nur nach vorhergehender Abklärung zulässig. Für die Füllung neuer Geräte soll diese Arbeit eine Hilfestellung geben.

## ABSTRACT

Alternative insulating liquids such as natural and synthetic esters and silicone oil are used more and more as insulating liquids because of their special properties like

- ✓ significant higher flash and fire point compared to mineral oil
- ✓ better biodegradability of natural and synthetic esters compared to mineral oil.

Especially in critical areas such as small transformers in residential districts and underground power stations as well as for wind power plants the use of alternative insulating liquids will increase. Long time experience reports as are available for classic mineral oil don't exist, so the use of these liquids is afflicted with a number of uncertainties. Using higher temperature for the attempts should help to extrapolate the results for better understanding. As alternative liquids and mineral oil are used under the same conditions, the results are comparable in this area of time. Interactions and interferences of insulating liquids with transformer materials with the main focus on ageing cellulose and water transportation between insulating liquids and cellulose as well as the behavior of insulating liquids towards various sulfur compounds because of corrosive sulfur were investigated. Because of the electrical, chemical and physical differences the exchange of mineral oil for alternative liquids in technical equipment without prior clarification is not allowed. This thesis should help in making the correct decision in the use of insulating liquids for filling new devices.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Wolfsberg, im Mai 2013



Ernst Pagger

## Statutory declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Wolfsberg, Mai 2013



Ernst Pagger

## Vorwort

*„Leider lässt sich eine wahrhafte Dankbarkeit mit Worten nicht ausdrücken“*  
(Johann Wolfgang von Goethe; 1749-1832)

Diese Arbeit entstand berufsbegleitend während meiner Tätigkeit bei der VERBUND Umwelttechnik GmbH am Standort St. Andrä im Lavanttal. Daher mein besonderer Dank an die VERBUND Umwelttechnik GmbH für die Zurverfügungstellung der Infrastruktur und an meinem gesamten Team bei der Unterstützung der einen oder anderen analytischen Aufgabe.

Ganz besonderer Dank Herrn Em.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Michael Muhr für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit und die immer währende Unterstützung. Herrn Dekan Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat Frank Uhlig sei für die Begutachtung der Arbeit und der Unterstützung bei der Bestimmung des Dibenzylsulfids im Siliconöl ebenfalls recht herzlich gedankt.

Vielen Dank an Herrn Oberrat Dr. Werner Lick für die Unterstützung bei der Themenfindung und Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmar Wiltsche für die Unterstützung bei der Kupferbestimmung.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. Thomas Judendorfer für die Hilfestellung bei der Cellulose – Leitfähigkeitsmessung.

Herzlichen Dank an die Fa. Siemens Transformers Austria Weiz für die Beistellung der Isolierflüssigkeiten und der gealterten Proben und den Herrn Dipl.-Ing. Dr. Georg Pukel und Dipl.-Ing. Mario Scala für den fachlichen Input sowie Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Robert Schwarz für die Beistellung elektrisch belasteter Isolierflüssigkeiten.

Nicht zuletzt gilt mein herzlichster Dank meiner Familie für die großartige Unterstützung und für das Verständnis, dass ich so manches Wochenende nicht zu Hause, sondern im Labor verbracht habe.

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Chemischer Aufbau und Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Gruppe 1: Mineralöle.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Gruppe 2: Ester .....</b>	<b>5</b>
2.2.1	Natürliche Ester.....	6
2.2.2	Synthetische Ester .....	7
<b>2.3</b>	<b>Gruppe 3: Siliconöle .....</b>	<b>7</b>
<b>2.4</b>	<b>Vergleichende Untersuchungen chemischer Eigenschaften.....</b>	<b>9</b>
2.4.1	Chemische Eigenschaften der untersuchten Isolierflüssigkeiten .....	9
2.4.2	Halogengehalt der Isolierflüssigkeiten .....	9
2.4.3	Vergleich der Infrarotspektren (FTIR Spektren) der Isolierflüssigkeiten .....	11
2.4.4	Vergleich der GC-MS Chromatogramme.....	15
<b>3</b>	<b>Physikalische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Vergleichende Untersuchungen physikalischer Eigenschaften.....</b>	<b>17</b>
3.1.1	Physikalische Eigenschaften der untersuchten Isolierflüssigkeiten.....	17
<b>3.2</b>	<b>Viskosität der Isolierflüssigkeiten mit unterschiedlichen Wassergehalten ..</b>	<b>17</b>
3.2.1	Grundsätzliches zur Viskosität .....	17
3.2.2	Wahl des Wassergehaltes.....	19
3.2.2.1	Wassergehalt Nynas Nytro 4000X .....	19
3.2.2.2	Wassergehalt Envirotemp® FR3™ Fluid .....	19
3.2.2.3	Wassergehalt Biotemp®.....	20
3.2.2.4	Wassergehalt Midel® eN.....	20
3.2.2.5	Wassergehalt Midel® 7131 .....	20
3.2.2.6	Wassergehalt BecFluid® 9002.....	21
3.2.2.7	Wassergehalt Siliconöl Powersil® Fluid TR 50 .....	21
3.2.3	Ergebnisse – Veränderung der Viskosität durch den Wassergehalt .....	21
<b>3.3</b>	<b>Brechungsindex und Dielektrizitätszahl (Permittivität).....</b>	<b>23</b>
<b>3.4</b>	<b>Grenz- Oberflächenspannung .....</b>	<b>27</b>
3.4.1	Grenz- Oberflächenspannung und Kontaktwinkel der untersuchten Isolierflüssigkeiten.....	28
<b>4</b>	<b>Thermische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Veränderung der thermischen Eigenschaften durch Vermischen.....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>Biologische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten .....</b>	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>Elektrische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten .....</b>	<b>34</b>
<b>6.1</b>	<b>Vergleichende Untersuchungen betreffend elektrischer Eigenschaften .....</b>	<b>34</b>
6.1.1	Elektrische Eigenschaften der untersuchten Isolierflüssigkeiten nach ÖVE/ÖNORM EN 60422 .....	34
<b>6.2</b>	<b>Durchschlagspannung in Abhängigkeit des Wassergehaltes .....</b>	<b>34</b>

<b>6.3</b>	<b>Neigung zur Gasbildung</b> .....	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>Isolierflüssigkeiten in Wechselwirkung mit Trafowerkstoffen</b> .....	<b>36</b>
<b>7.1</b>	<b>Korrosionen verursacht durch die Isolierflüssigkeit (korrosiver Schwefel)</b> .	<b>36</b>
7.1.1	Bestimmung des korrosiven Schwefels mit Luft als Flüssigkeitsabschluss (a).....	37
7.1.1.1	Ergebnisse - Luftabschluss .....	37
7.1.2	Bestimmung des korrosiven Schwefels mit Stickstoff als Flüssigkeitsabschluss (b) .....	38
7.1.2.1	Ergebnisse - Stickstoffabschluss.....	38
7.1.3	Bestimmung des korrosiven Schwefels nach Dotierung mit elementarem Schwefel und Schwefelverbindungen.....	39
7.1.3.1	Dotierung mit elementarem Schwefel (c) .....	40
7.1.3.1.1	Ergebnisse – Dotierung mit elementarem Schwefel.....	40
7.1.3.2	Dotierung mit Thioacetamid (d) .....	41
7.1.3.2.1	Ergebnisse – Dotierung mit Thioacetamid.....	42
7.1.4	Dotierung mit Dibenzyldisulfid .....	44
7.1.4.1	Versuchsserie (a) (1050 mg Dibenzyldisulfid pro kg Isolierflüssigkeit) (e).....	44
7.1.4.1.1	Ergebnisse – Dotierung mit 1050 mg/kg Dibenzyldisulfid.....	44
7.1.4.2	Versuchsserie (b) (150 mg Dibenzyldisulfid pro kg Isolierflüssigkeit) (f).....	46
7.1.4.2.1	Ergebnisse – Dotierung mit 150 mg/kg Dibenzyldisulfid.....	46
7.1.4.3	Versuchsserie (6) (5 mg Dibenzyldisulfid pro kg Isolierflüssigkeit) (g).....	48
7.1.4.3.1	Ergebnisse – Dotierung mit 5 mg/kg Dibenzyldisulfid.....	48
7.1.4.4	Abbau des Dibenzyldisulfid (DBDS) durch die thermische Behandlung .....	50
7.1.5	Zusammenstellung der visuellen Beurteilung .....	51
7.1.6	Gegenüberstellung der Kupferwerte von den Papierproben .....	52
7.1.7	Korrelation zwischen Kupfergehalt im Papier und Kupfergehalt in der Isolierflüssigkeit.....	53
7.1.8	Ermittlung des Kupfergehaltes am Papier über die elektrische Leitfähigkeit .....	54
<b>7.2</b>	<b>Wechselwirkung mit der Feststoffisolierung (Papier) im Zuge eines Alterungsversuches</b> .....	<b>55</b>
7.2.1	Furanproduktion bedingt durch Alterung.....	56
7.2.2	Veränderung der Neutralisationszahl (NZ) durch Alterung .....	56
7.2.3	Veränderung des IR Spektrums durch den Alterungsversuch .....	57
<b>8</b>	<b>Feuchtesystem Isolierflüssigkeit – Feststoffisolierung</b> .....	<b>61</b>
8.1.1	Versuchsdurchführung .....	62
8.1.2	Imprägnierung der Feststoffproben .....	63
8.1.3	Dotierung und Behandlung der Proben .....	66
8.1.4	Wassergehalt der Isolierflüssigkeiten .....	67
8.1.5	Isolierflüssigkeits- und Wassergehalt der Feststoffproben.....	67
<b>8.2</b>	<b>Aufnahme von Isolierflüssigkeit und Wasser durch den Imprägnier- und Behandlungsschritt (halbquantitative gravimetrische Bestimmung)</b> .....	<b>68</b>
<b>8.3</b>	<b>Wassergehalt in den Feststoffproben</b> .....	<b>69</b>
8.3.1	Stoffbilanz (Wasser) .....	73

## Inhaltsverzeichnis

8.3.2	Feuchtedampfdruck .....	76
8.3.3	Diffusionskoeffizient .....	80
8.3.4	Berechnung des Wassergehaltes im Pressboard über das zweite Ficksche Gesetz .....	81
<b>9</b>	<b>Auswirkungen auf die Gas-in-Öl Analyse .....</b>	<b>86</b>
<b>9.1</b>	<b>Untersuchung elektrisch beanspruchter Isolierflüssigkeiten .....</b>	<b>86</b>
9.1.1	Beprobung .....	86
9.1.2	Untersuchungsmethoden .....	87
9.1.2.1	Extraktion mittels Töplerpumpe .....	88
9.1.2.2	Headspaceverfahren .....	88
<b>9.2</b>	<b>Analysenergebnisse .....</b>	<b>88</b>
9.2.1	FR3 mit Stickstoffpolster .....	88
9.2.2	Flüssigkeit vor Schaltstoßbeanspruchung .....	89
9.2.3	Flüssigkeit nach Schaltstoßbeanspruchung .....	89
9.2.4	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse .....	90
9.2.4.1	Unter Stickstoff gelagerte FR3 Flüssigkeit .....	90
9.2.4.2	Unterschiede zwischen Flaschen- und Spritzenabfüllung .....	90
9.2.4.3	Überprüfung der Umrechnungskoeffizienten .....	90
9.2.4.4	Unterschied der Gaszusammensetzung vor und nach der Schaltstoßbehandlung .....	91
9.2.5	Midel 7131 Blitzstoß beansprucht .....	91
<b>9.3</b>	<b>Zusammenfassung über die Gas-in-Öl Analyse .....</b>	<b>92</b>
<b>10</b>	<b>Unterschiedliche Isolierflüssigkeiten – Einfluss auf die Grenzwerte ..</b>	<b>93</b>
<b>11</b>	<b>Resümee .....</b>	<b>95</b>
<b>12</b>	<b>Weiterführende Untersuchungen und Ausblick .....</b>	<b>97</b>
<b>13</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>98</b>
<b>14</b>	<b>Verwendete Formelzeichen und Begriffe .....</b>	<b>99</b>
<b>15</b>	<b>Anhang A (Rohdaten - Feuchtigkeit) .....</b>	<b>102</b>
15.1	Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung .....	102
15.2	Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten .....	103
15.3	Isolierflüssigkeitsaufnahmen .....	104
15.4	Wassergehalt ohne Isolierflüssigkeit .....	106
<b>16</b>	<b>Anhang B (Analysen- Bestimmungsmethoden) .....</b>	<b>112</b>
16.1	Aufnahme von Infrarot (IR Spektren) .....	112
16.2	Massenspektroskopie .....	112
16.3	Halogenbestimmung .....	113
16.4	Viskositätsbestimmung .....	114
16.5	Kupferbestimmung .....	114

## Inhaltsverzeichnis

16.5.1	Allgemeines .....	114
16.5.2	Bestimmung des Kupfergehaltes in Isolierflüssigkeiten .....	115
16.5.2.1	Methodenentwicklung .....	115
16.5.2.1.1	Überführung des Kupfers in eine wässrige Phase.....	115
16.5.3	Photometrie.....	115
16.5.3.1	Reagenzien für die Photometrie .....	116
16.5.3.2	Erstellen der Kalibrierkurven .....	117
16.5.4	Verteilung des Kupfers innerhalb der Verbrennungsbombe.....	119
16.5.5	Bestimmung des Kupfers im Siliconöl .....	119
16.5.5.1	Verbrennung von Siliconöl zur Metallbestimmung im Rückstand .....	120
<b>16.6</b>	<b>Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer .....</b>	<b>123</b>
16.6.1	Wassergehaltsbestimmung in festen Proben .....	124
<b>16.7</b>	<b>Brechungsindex .....</b>	<b>125</b>
<b>16.8</b>	<b>Oberflächen- Grenzflächenspannung.....</b>	<b>126</b>
<b>16.9</b>	<b>Messung der elektrischen Leitfähigkeit vom Papier.....</b>	<b>126</b>
<b>16.10</b>	<b>Töplerpumpe .....</b>	<b>127</b>
<b>17</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>128</b>
<b>18</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>139</b>
<b>19</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>143</b>

## 1 Einleitung

Transformatoren enthalten je nach Anwendung und Leistung ein Siebentel bis zu einem Drittel an Isolierflüssigkeit berechnet vom Gesamtgewicht [1]. Weitere isolierölgefüllte Betriebsmittel sind zum Beispiel Messwandler, Gleichrichter, Drosseln, Öl-Papier-isolierte Kabel, Leistungsschalter und Kondensatoren. Die Ölfüllung erhöht die Wärmeübertragung und füllt überdies alle Zwischenräume aus, so dass auch die Isolation verbessert wird [2]. 1892 wurde Mineralöl von General Electric das erste Mal als dielektrisches Kühlmittel eingesetzt [3].

Wegen einiger nicht unwesentlicher Vorteile (höherer Flamm- und Brennpunkt, bessere biologische Abbaubarkeit) drängen immer mehr alternative Isolierflüssigkeiten auf den Markt und werden bereits bis zu einer Transformatorenleistung von 212 MVA eingesetzt. Gerade wegen ihrer Herkunft haben vor allem die natürlichen Ester auch noch den Touch, besonders umweltfreundlich zu sein. Gerade in jüngster Zeit werden diese „grünen Vorteile“ wieder infrage gestellt. Schließlich ist es bei genauem Hinschauen nicht unbedingt opportun, wenn Rohstoffe für die Lebensmittelindustrie für technische Vorhaben zweckentfremdet werden. Außerdem ist der Verbrauch von Erdöl für die Isolierflüssigkeitsherstellung gegenüber dem gesamten Erdölverbrauch zu vernachlässigen. Gerne wird mit der Unabhängigkeit vom Erdöl, der Schonung der Ökosystemen, der CO<sub>2</sub>-Problematik etc. argumentiert, auch wenn der Anteil am gesamten Erdölverbrauches nur 1 % bis 2 %, wie es bei den Schmierstoffen [4] der Fall ist, ausmacht. Bei den Isolierflüssigkeiten liegt der Verbrauch um ca. eine weitere Zehnerpotenz niedriger<sup>1</sup> [5]. Auch der in [3] getätigte Ansatz, dass wir wegen Mangels an Rohstoffen gezwungen werden auf alternative Isolierflüssigkeiten umzusteigen, ist eher apokalyptisch zu betrachten. Außerdem muss man für eine ehrliche ökologische Beurteilung bezüglich der Herstellung der unterschiedlichen Isolierflüssigkeiten die Systemgrenzen praktisch über den gesamten Erdball ziehen und der für die Herstellung aufzuwendende Energieaufwand, der gerade bei den synthetischen Estern nicht unerheblich ist, berücksichtigen. Aber auch die Produktion des natürlichen Esters ist mit Energieaufwand verbunden (zum Beispiel: Bestellung und Düngern der Felder). Das der Kohlenstofffußabdruck bei der Herstellung des natürlichen Esters Envirotemp® FR3™ Fluid nur 2 % des Mineralöles ausmacht [6], muss wegen der oben angeführten Argumenten wohl bezweifelt werden. Die in [7] getätigten Aussagen über Biodiesel, Bioethanol und Biogas sind fünf Jahre nach deren Erscheinen zu hinterfragen, soweit Lebensmittel oder Rohstoffe für die Lebensmittelindustrie dazu verwendet werden. Gänzlich anders ist die Problemstellung zu betrachten, wenn als Rohstoff biogener Abfall verwendet wird. Bevor dieser in der Natur verrottet und Schadgase wie Methan und Kohlendioxid produziert, ist die Umwandlung in eine brauchbare Energieform oder die Verwendung als Rohstoff wohl die sinnvollere Lösung. Laut Ullmer und Holger [8] verbleiben in Deutschland ca. 700.000 t an Industrieschmierstoff, Hydrauliköl, Motorenöl oder Kühlschmierstoffe in der Natur. Der Einsatz leicht biologisch abbaubarer Materialien wäre hier sehr wichtig und zu empfehlen.

In dieser Arbeit werden Umweltaspekte berücksichtigt, die sich aber nicht mit jenen im Rahmen des Herstellungsprozesses befassen, sondern mit der Umweltgefährdung während des Einsatzes als Betriebsmittel. Gerade durch den Wegfall der PCP-haltigen Isolierflüssigkeiten (Askarele), häufig von 1930 bis 1970 eingesetzt, die auch im höheren Temperaturbereich hervorragend einsetzbar waren, tat sich eine Lücke auf. Dies war ein weiterer Antrieb, die Entwicklung von Isolierflüssigkeiten, die weniger temperaturempfindlich sind, zu intensivieren. Dies alles unter dem Aspekt, dass die Hauptaufgaben der Isolierflüssigkeiten,

- elektrische Isolation
- Wärmetransportmedium,

---

<sup>1</sup> Vander Tumiatti: Der Verbrauch an Isolierölen im OECD Raum liegt bei 10<sup>9</sup> Millionen Liter im Jahr; Einleitung zur Veranstaltung; My Transfo; Turin; 2012

- und bei Stufenschaltereinrichtungen eine ausreichende Schmierung erhalten bleiben. Northern Technology & Testing [9] gibt einen historischen Überblick über die Bemühungen für den Ersatz der PCB-haltigen Isolierflüssigkeiten.

Bereits im Vorfeld bekannte Vorteile der alternativen Isolierflüssigkeiten wie

- ✓ erhöhter Flamm- und Brennpunkt
- ✓ teilweise verbesserte biologische Abbaubarkeit

sind die Grundlagen für Überlegungen diese Isolierflüssigkeiten in sensiblen Bereichen wie

- dicht verbauten Gebieten
- und Kavernenkraftwerken einzusetzen. Vattenfall hat die Firmenphilosophie, dass alle unter Tage eingesetzten Transformatoren zukünftig mit Ester anstatt mit Mineralöl gefüllt sein müssen [10]. Bei besonders hohen Anforderungen an den Umweltschutz und Brandsicherheit werden jetzt schon alternative Isolierflüssigkeiten empfohlen [11]. Auch in [12] spricht man von Vorteilen bei Verwendung alternativer Isolierflüssigkeiten in Stufenschaltern bei exponierten Anwendungen. Midel berichtet in [13], dass Versicherungsgesellschaften die Anforderungen für die Eindämmung der Geräte reduzieren, wenn sichere alternative Isolierflüssigkeiten verwendet werden.

Die von den Herstellerfirmen angeführten Vorteile bei der Produktion dieser Isolierflüssigkeiten sind eher als Marketing zu sehen. Der Preis der alternativen Isolierflüssigkeiten liegt deutlich über jenem des Mineralöls. Im Gegensatz zum Mineralöl, wo jahrzehntelange Erfahrungen vorliegen, müssen diese für die alternativen Isolierflüssigkeiten erst gewonnen werden. Fragen, wie Wechselwirkung zwischen Trafowerkstoffen, Auswirkung auf das Gerätedesign, Einfluss auf die elektrische Festigkeit und das Verhalten der Isolierflüssigkeit als Grundmatrix für Spaltprodukte und Schadgase, sind nicht restlos beantwortet. Grundsätzliche Unterschiede gegenüber dem Mineralöl wie zum Beispiel in der Viskosität, der Wärmeleitfähigkeit [14] und Oxidationsstabilität sind beim Design der Geräte zu beachten. Bei den natürlichen Estern kann sich die Viskosität durch Oxidationsprodukte zusätzlich erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Isolierflüssigkeiten untersucht und dessen Ergebnisse gegenübergestellt.

- A **Nynas Nytro 4000X (A)** – ein naphthenisches, hochraffiniertes inhibiertes Mineralöl entsprechend IEC 60296 [15]. Nach Angabe des Herstellers [16] stammt das Rohöl für dieses Produkt vorwiegend aus Venezuela. Die Herstellung eines optimalen Isolieröles stellt einen Kompromiss der verschiedenen Eigenschaften dar [17]. Die Zusammensetzung des Rohöles kann je nach Region sehr unterschiedlich sein – selbst innerhalb eines Rohölfeldes [18]. Nur im *Punkt 3.3* wurden zur Absicherung der dort getroffenen Aussagen, dass diese nicht nur für das Mineralöl Nynas 4000X, sondern allgemein für Mineralöl gilt, weitere Mineralöle wie Shell Oil 4697 [19], Shell Diala Oil G [20], Shell Diala Switchgear Oil [21] und Technol US 3000 [22] eingesetzt.
- B **Envirotemp® FR3™ Fluid (B)** – besteht aus einem essbaren pflanzlichen Öl (>98,5 %) mit zusätzlichen Additiven um die Eigenschaften zu verbessern [23], [24] und [25]. In [26] werden die pflanzlichen Öle mit Sojabohnen-, Raps- und Sonnenblumenöl definiert. Bereits 2007 hatte EDF (Electricité de France) 30000 Liter dieser Isolierflüssigkeit in ihren Verteilertransformatoren im Einsatz [27]. Vor allem im nord- und südamerikanischen Raum wird diese Isolierflüssigkeit in der mittleren Spannungsebene schon häufig eingesetzt [28]. Die von der Herstellungsfirma publizierten Spezifikationen sind in [29] beschrieben.
- C **Biotemp® (C)** – ein natürlicher Ester auf Basis von Sonnenblumen-, Distel- und Sojabohnenöl [30]. Nicht selbst bestimmte Daten wurden aus [31], [32] und [33] entnommen.
- D **Midel® eN (D)** – ein natürlicher Ester auf Basis erneuerbarer Stoffe (Rapsöl). Nicht selbst bestimmte Daten wurden dem Produktdatenblatt [34] entnommen.
- E **Midel® 7131 (E)** – ein synthetischer Ester mit Pentaerythrit, einen Polyolester als Grundmatrix. Nicht selbst bestimmte Daten wurden der Präsentation [35] entnommen.

Bereits 2004 wurde ein Leistungstransformator mit den Kenndaten 135 MVA – 238 kV mit dieser Isolierflüssigkeit in Betrieb genommen [36]. Wegen der gegenüber dem Mineralöl positiven Eigenschaften – höhere Brandsicherheit, biologisch besser abbaubar – wird diese Isolierflüssigkeit häufig im Bahnbetrieb eingesetzt (Deutsche Bundesbahnen, Schweizerische Bundesbahnen) [37], sowie für Verteilertransformatoren auf Maststationen [38].

- F **BecFluid® 9002 (F)** - ein synthetischer Ester mit Pentaerythrit, einen Polyolster als Grundmatrix. BecFluid 9902 dient zur Verwendung für Verteilungs-, Leistungs- und Traktionstransformatoren [39]. Nicht selbst bestimmte Daten stammen aus [40].
- G **Siliconöl Powersil® Fluid TR 50 (G)** – ein Polydimethylsiloxan [41], hergestellt durch Kondensationspolymerisation. Ausgangsprodukte sind Silicium und Methylchlorid [43]. Die selbst bestimmten Viskositätswerte zeigen eine deutliche Abweichung gegenüber jenen in [41] (Produktbeschreibung) und [42] (Technical data sheet) angeführten Werten.

Da das Siliconöl erst später als weitere zu untersuchende Isolierflüssigkeit in diese Arbeit hineinreklamiert wurde, wurden teilweise dazu separate Versuche nachgeholt. Dies gilt nicht für alle Untersuchungen. Bei den Alterungstests, wo Proben, welche im Zuge einer Diplomarbeit an der Technischen Universität Graz hergestellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurden, ist dies nicht der Fall. Hier fehlt diese Flüssigkeit.

Die Dissertation soll eine Hilfestellung für die Auswahl von Isolierflüssigkeiten anhand objektiver Grundlagen und vergleichender Untersuchungen geben und ergänzende Daten für das Gerätedesign mit besonderer Beachtung der unterschiedlichen Einsatzbedingungen kreieren.

## 2 Chemischer Aufbau und Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten

Bezüglich der chemischen Eigenschaften können die untersuchten Isolierflüssigkeiten in vier Gruppen unterteilt werden. Detaillierter Aufbau und Herstellung der in dieser Arbeit angeführten Isolierflüssigkeiten ist in [44] beschrieben.

### 2.1 Gruppe 1: Mineralöle

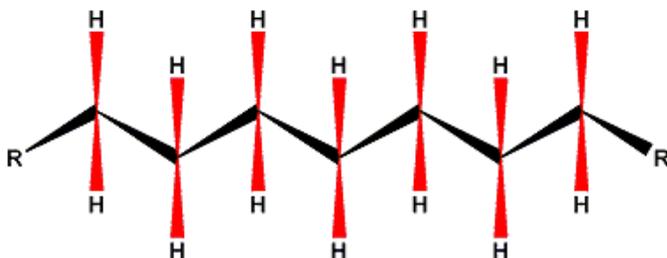
Kohlenstoff	83-87 %
Wasserstoff	10-14 %
Stickstoff	0,1-2 %
Sauerstoff	0,1-1,5 %
Schwefel	0,5 6 %
Metalle	<1000 ppm

**Tabelle 1:** Elemente im Rohöl [45]

Der Rohstoff für das Mineralöl ist das Erdöl. Erdöl ist zurzeit der wohl wichtigste Rohstoff und enthält eine Vielzahl von chemischen Verbindungen. *Tabelle 1* zeigt die Bandbreite der im Erdöl am häufigsten vorkommenden Elemente. Erdöl ist ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe, wobei in lineare (*Abbildung 1*), verzweigte (*Abbildung 2*) Alkane (Paraffine) und in cyclische, gesättigte (*Abbildung 3*) Cycloalkane (Naphthene) und cyclische ungesättigte (*Abbildung 4*) Aromaten unterschieden wird [45]. Das Erdöl in Abwesenheit von Sauerstoff sehr stabil ist, beweist

dessen unterirdische Lagerung über Millionen von Jahren. Vom Rohstoff Erdöl bis zum fertigen Isolieröl ist es jedoch ein langer Weg. Umfangreiche Verfahrensschritte wie Destillation, Extraktion, Absorption und Hydrierung sind notwendig, um aus dem Rohstoff das fertige Produkt zu erzielen. Während des Verfahrensprozesses sind Möglichkeiten vorhanden, regulativ in den Prozess einzugreifen und so die Qualität des Produktes zu beeinflussen. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen

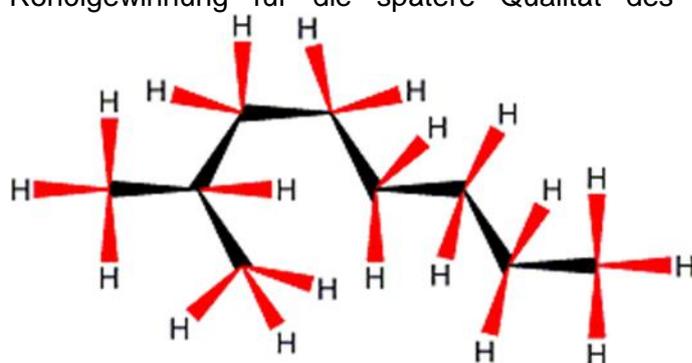
- ✓ inhibiertes
- ✓ und nicht inhibiertes Mineralöl.



**Abbildung 1:** Lineare aliphatische Verbindung

Beide Typen sind am Markt anzutreffen. Welches Mineralöl eingesetzt wird, hängt von den Anforderungen ab. Inhibiertes Mineralöl ist vor allem wegen seiner hohen Oxidationsstabilität bekannt. Die Produktion von Säuren setzt später ein. Damit kann die Ausfallgrenze deutlich nach hinten geschoben werden [46]. Da Erdöl ein sehr komplexes natürliches Gemisch von unzähligen Verbindungen

ist und sich die Zusammensetzung von Region zu Region unterscheidet, ist der Ort der Rohölgewinnung für die spätere Qualität des Fertigproduktes nicht unwesentlich. Die



**Abbildung 2:** Verzweigte aliphatische Verbindung (2-Methyloctan)

Herstellung von Isolierölen aus Erdöl stellt einen Kompromiss zwischen den unterschiedlichen Eigenschaften dar. Um das Optimum zu erzielen, sind die Vor- und Nachteile der Inhaltsstoffe sorgfältig abzuwiegen. So wird die dielektrische Stoßspannungsfestigkeit durch polycyclische Verbindungen erniedrigt, während sie das Gasaufnahmevermögen erhöhen [47]. Dabei kann eine Hydrierung der ungesättigten cyclischen Verbindungen

erfolgen. Der dabei notwendige Wasserstoff kommt von Zersetzungsprodukten aus dem Isolieröl, welche durch die elektrische Belastung oder durch Fehler entstehen. Das ist aber ein

entscheidender Nachteil für die Fehlersuche, denn dieser Wasserstoff ist für die Gas-in-Öl Analyse nicht zugänglich und erschwert die Diagnose.

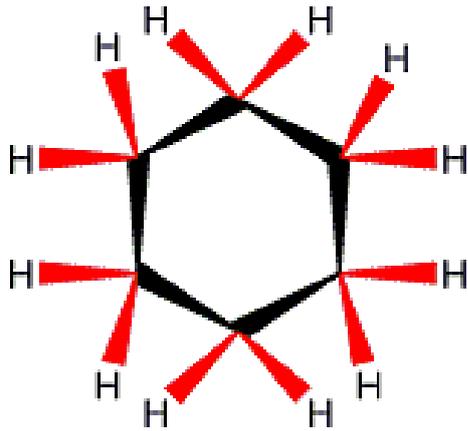


Abbildung 3: Cyclische Verbindungen (Cyclohexan)

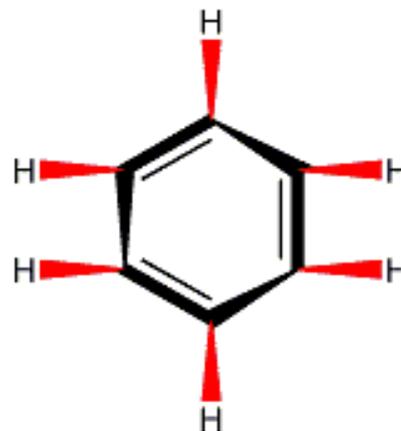
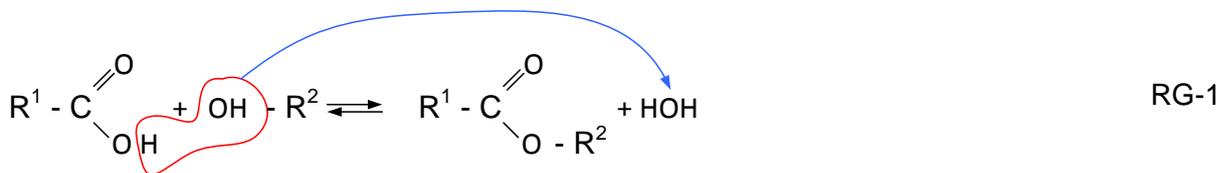


Abbildung 4: Aromatische Verbindungen (Benzol)

## 2.2 Gruppe 2: Ester

Ester entstehen bei der Reaktion von Fettsäuren (meist sind dies höher molekulare Säuren) mit Alkoholen unter Abspaltung von Wasser (RG-1). Um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, muss das entstehende Wasser laufend abgezogen werden. Wegen deren unterschiedlichen Beschaffenheit gegenüber dem Mineralöl, können nicht alle Bestimmungsmethoden 1:1 übernommen werden. Vor allem natürliche Ester haben eine Eigenfärbung, sodass die Farbzahl bereits im Vorfeld beeinflusst ist.



Täglich werden wir mit diversen Estern als Aromastoffe konfrontiert [48] (Tabelle 2). Zu beachten ist vor allem, dass wegen der höheren Polarität, die Ester gegenüber dem Mineralöl ein anderes Löslichkeitsverhalten haben. Diverse Isolierflüssigkeitshersteller geben die Materialverträglichkeit, soweit bekannt, an (Midel) [49].

Name des Esters	Aroma
Ameisensäureethylester	Rum
Essigsäurepropylester	Birne
Essigsäurebutylester	Birne, Banane
Propionsäureethylester	Rum
Propionsäurepentylester	Apfel
Buttersäuremethylester	Ananas

Tabelle 2: Ester - Aromastoffe [48]

Der wohl größte Unterschied beim Einsatz der natürlichen und synthetischen Ester in Bezug auf chemisches Verhalten liegt in deren gegenüber Mineralöl geringen Oxidationsstabilität, was sich beim biologischen Abbau als Vorteil erweist. Deswegen sind die natürlichen Ester für freiatmende Transformatoren nicht einsetzbar [10]. Thomas Jonat beschreibt als Vertreter eines synthetischen Esters die Nachteile des Mineralöles in [39] in einem

Absatz wie folgt: „Mineralöl ist toxisch für lebende Organismen fast überhaupt nicht biologisch abbaubar und gut brennbar. Diese Fakten führen zu sehr hohen Kosten im Falle eines Austritts von Mineralöl in die Umwelt und zu immensen, teilweise irreparablen Schäden im Ökosystem“. Hier werden die Nachteile des Mineralöles in zwei Sätzen zusammengefasst, was objektiv weder zulässig noch richtig ist.

### 2.2.1 Natürliche Ester

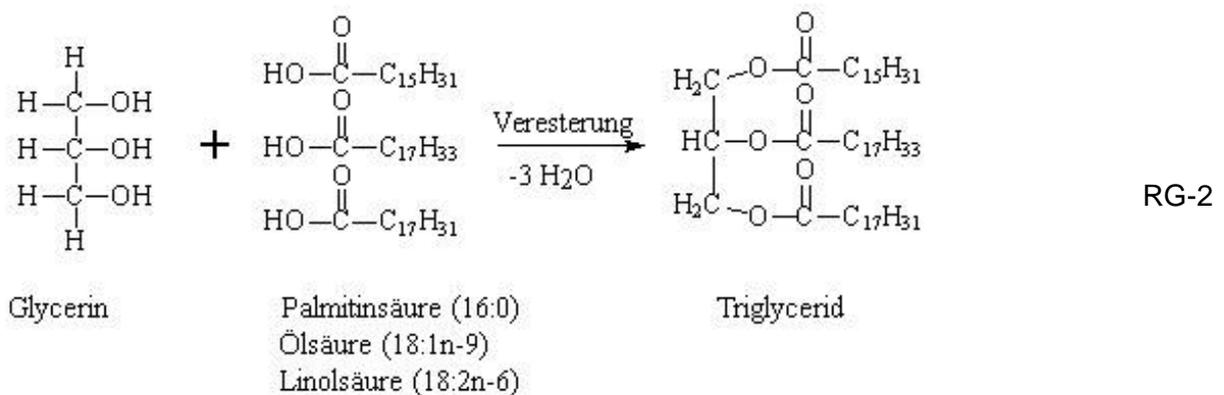
Das Basisöl hat pflanzlichen Ursprungs (Weizen, Soja, Sonnenblumen, Rizinus, Palmen, Kokosnuss, Erdnuss....). Diese Basisöle sind Triglyceride, wobei unterschiedliche Fettsäuren in einem natürlichen Prozess mit Alkohol (Glycerin) verestert werden (RG-2) [50], [51]. Die Fettsäuren können gesättigt und auch ungesättigt sein.

#### Erläuterung zum Klammersausdruck (RG-2):

Zahl vor dem Doppelpunkt: Anzahl der Kohlenstoffatome in der Verbindung

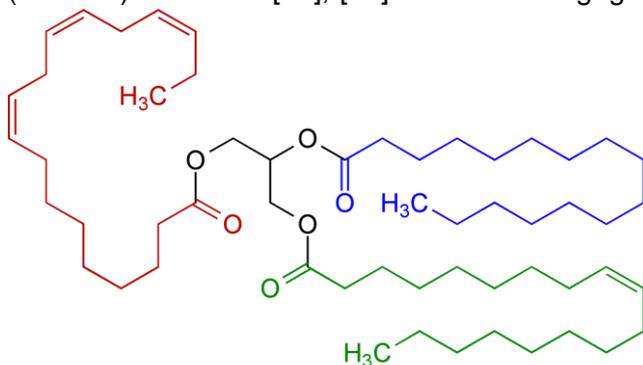
Zahl nach dem Doppelpunkt: Anzahl der Doppelbindungen in der Verbindung

(n-x) die Position die angibt, wo die erste Doppelbindung lokalisiert ist. Die Zählung der Kohlenstoffatome beginnt bei dem der Carboxylgruppe gegenüber liegendem Ende. Mit n ist die Anzahl der Kohlenstoffe definiert.



Wie in *Abbildung 5* gezeigt, enthalten gemischte Ester unterschiedliche Fettsäurereste [52].

Diese Basisöle enthalten meist von Natur aus ungesättigte Verbindungen, die die Möglichkeit eines oxidativen Angriffes erleichtern oder durch Polymerisation längere Moleküle bilden, wodurch die Viskosität stark beeinflusst wird. Allgemein enthalten diese Moleküle 16 bis 18 Kohlenstoffatome. Um eine maximale Stabilität zu erzielen, werden ungesättigte Verbindungen durch Hydrierung gesättigt. Um die Dauerhaftigkeit und eine möglichst lange hohe Stabilität zu erzielen, werden diesen Flüssigkeiten Additive zugesetzt. Eines der häufigsten Additive zur Verhinderung der Oxidation ist das tertiäre Butylhydrochinon (*Abbildung 6*). Ein Stoff, der auch sehr häufig in der Lebensmittelindustrie unter der Bezeichnung E 319 als Konservierungsmittel eingesetzt wird. Bei der Isolierflüssigkeit „Biotemp“ konnte diese Substanz eindeutig nachgewiesen werden (*Abbildung 18*). Durch genetischen Eingriff besteht die Möglichkeit Sonnenblumen zu züchten, deren Samen bereits einen hohen Anteil an gesättigten Säuren (Ölsäure) enthalten [53], [54] und dadurch gegenüber Oxidation stabiler sind. Als erster Schritt



**Abbildung 5:** Gemischter Ester [52]

ständen [57].

sollte jedoch der Zutritt von Sauerstoff verhindert werden. Dies wird auch in den Beschreibungen der Isolierflüssigkeiten so festgehalten [55]. Deshalb werden diese Isolierflüssigkeiten praktisch nur in hermetisch abgeschlossenen Betriebsmitteln verwendet und von den Herstellern auch so empfohlen [56]. Ein allgemeines Problem der Mineralöle ist die Bildung von Verkokungsrückständen auf Leitern und Schaltkontakten. Natürliche Ester widerstehen der Bildung von Verkokungsrück-

Da es sich hier, wie der Name schon sagt, um einen Naturstoff handelt, können diese nie so einheitlich wie synthetische Stoffe hergestellt werden. Spurenelemente sind in den Böden in unterschiedlicher Form und Zusammensetzung vorhanden und gelangen so auch in unterschiedlicher Konzentration, abhängig an welchem Ort die Pflanze wächst, in dessen Frucht und damit in das resultierende Öl.

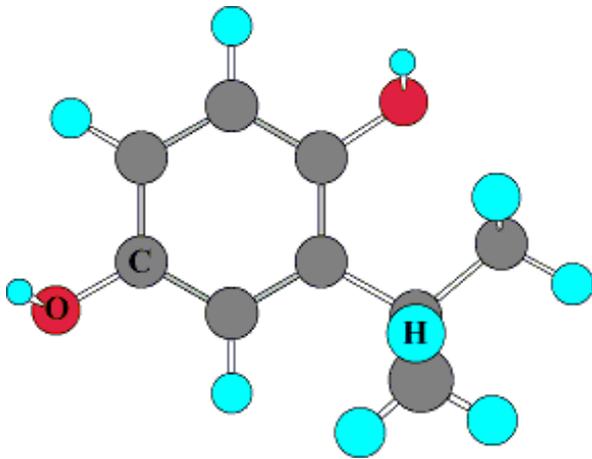


Abbildung 6: *Tert-butylhydrochinon*

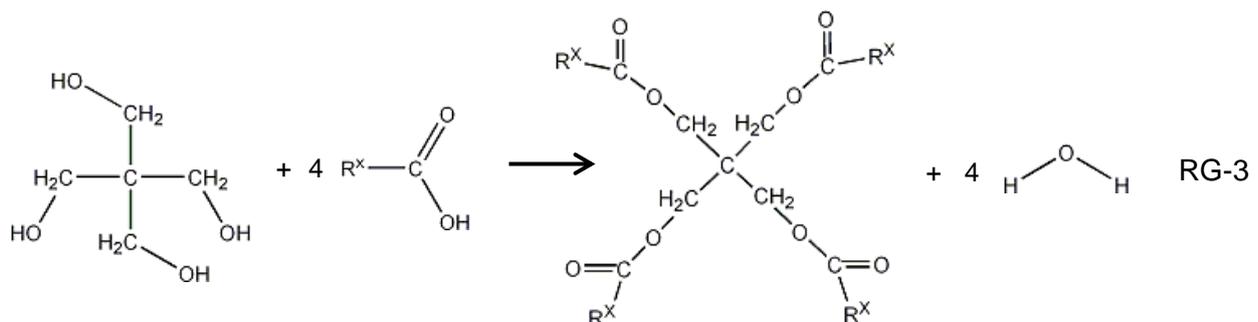
Seit Ende der 1990-er Jahre werden natürliche Ester im Bereich der Verteiltransformatoren eingesetzt [58].

Hof et al. beschreiben einen natürlichen Trimethylpropanolester mit gesättigten Fettsäuren als Säurekomponente [59]. Die niedrige Viskosität wird in diesem Fall durch Variation der drei Säurereste, welche aus linear- oder verzweigten Alkylgruppen mit 5 bis 11 C-Atomen bestehen, eingestellt. Die Säurereste können von unterschiedlicher Kettenlänge sein, sollen aber wegen der Oxidationsstabilität keine ungesättigten Verbindungen enthalten. Zur Verbesserung der spezifischen Eigenschaften verwenden Hof et al. in ihrer Rezeptur Antioxidantien im Ausmaß von 0,005 % bis

1,0 % und/oder Metalldeaktivatoren im Ausmaß von 0,01 % bis 2,0 % [59].

### 2.2.2 Synthetische Ester

Die Basis für die synthetischen Ester ist ein Polyolester, welcher durch Veresterung von Pentaerythritol {2,2-Bis(hydroxymethyl)1,3-propanediol} mit diversen Säuren (RG-3) hergestellt wird. Die wesentlichen Unterschiede des Polyolesters werden durch Variation der Molekülketten

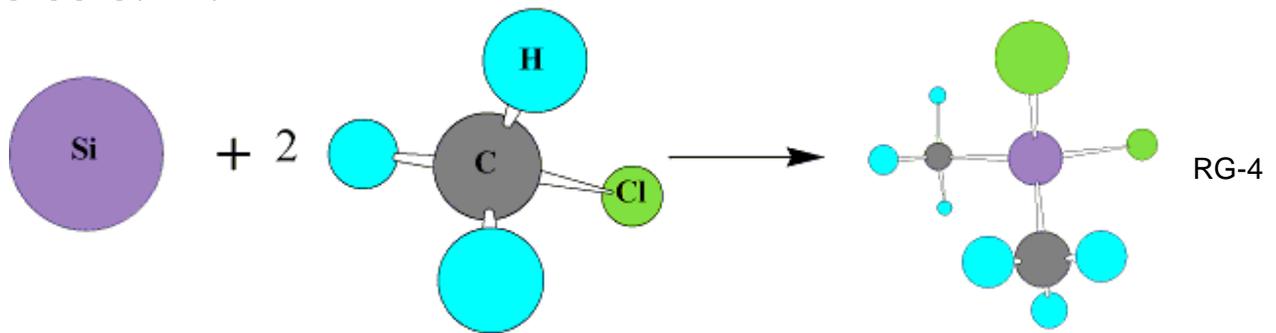


(R<sup>x</sup>) erzielt. Pentaerythritol, auch Pentaerythrit genannt, war bereits im ersten Weltkrieg Ausgangsstoff zur Herstellung von Sprengstoff [60]. Durch die Veresterung des Alkohols mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch gewinnt man Pentaerythrittetranitrat, einen Sprengstoff. Durch Mischen mit Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin und organischen Bindemitteln entsteht der gefürchtete Plastiksprengstoff „Semtex“. Pharmakologisch wird Pentaerythrittetranitrat in der Medizin zur Gefäßerweiterung am Herzen eingesetzt [61]. Wird Pentaerythritol mit Harzsäure verestert, so entsteht Kolophonium (Harz), ein chemischer Grundstoff, mit vielen Anwendungsgebieten im täglichen Leben [62]. Die oben angeführten Beispiele zeigen, welche unterschiedlichen chemischen Verbindungen man erhält, wenn verschiedene Säuren für die Veresterung eingesetzt werden. Hier haben die Hersteller der synthetischen Ester auch die größten Möglichkeiten, sich von der Konkurrenz abzuheben.

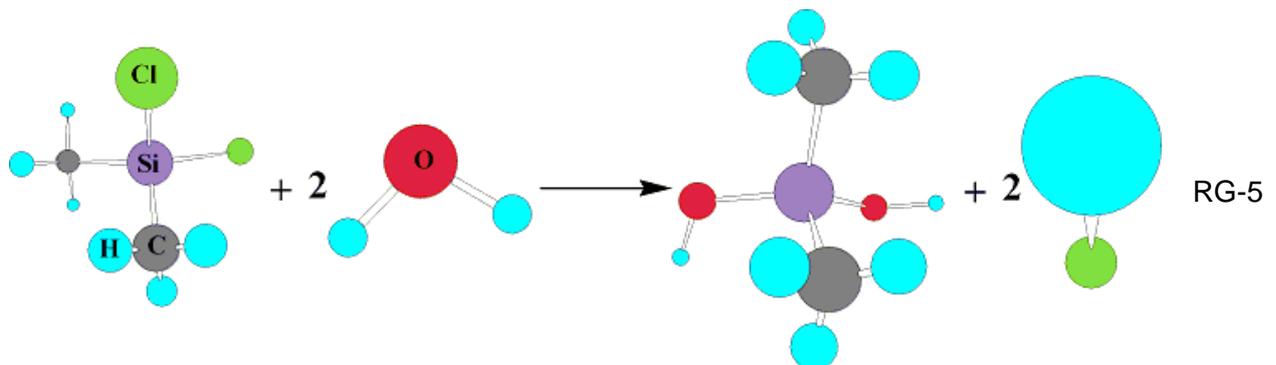
### 2.3 Gruppe 3: Siliconöle

Siliconprodukte sind heutzutage im täglichen Leben vom Haushalt bis zur Technik nicht mehr wegzudenken. Silicone sind rein synthetische Produkte. Quarz (SiO<sub>2</sub>) wird mit Kohle im

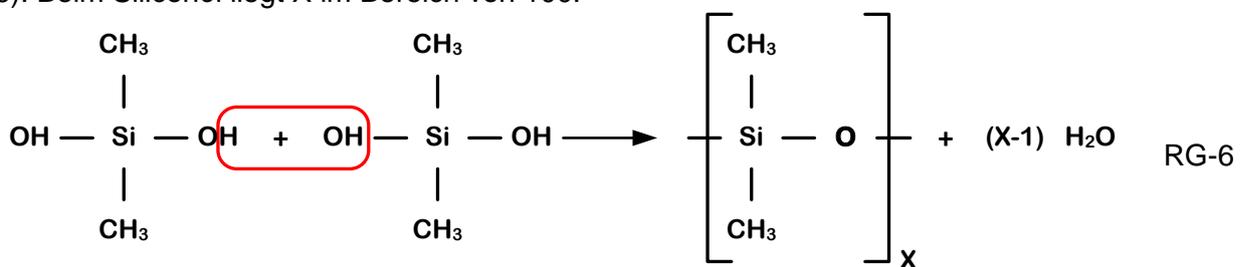
elektrischen Ofen zu Silicium reduziert und mit Methylchlorid entstehen bei 300 °C und Kupfer als Katalysator Chlormethylsilane, wobei der überwiegende Teil als Dichlordimethylsilan vorliegt [63], [64] (RG-4).



Durch die Hydrolyse bildet sich Dihydroxydimethylsilan und Salzsäure [65] (RG-5).



Mit anschließender Polykondensation wird der Grundstoff für das Siliconöl (RG-6) erhalten. Siliconöl ist ein Polydimethylsioxan, ein Polymer, in dem Dimethylsilyl-Gruppen über Sauerstoffbrücken miteinander zu einer Kette verbunden sind – vereinfachte Darstellung (RG-6). Beim Siliconöl liegt X im Bereich von 100.



Durch ihre hervorragenden thermischen Eigenschaften (hoher Flamm- und Brennpunkt) waren diese Flüssigkeiten als Ersatz für das PCB-haltige Askarel gedacht [1]. Vor allem der hohe Preis verhinderte bis dato den flächendeckenden Einsatz [66]. In [67] berichtet Burks von Problemen bei der Wiederbefüllung von mit Mineralöl gefüllten Transformatoren mit Siliconöl wegen des nachtropfenden Mineralöles aus dem Transformator kern und dem damit verbundenen Schäumen der Flüssigkeitsmischung.

Methylsiliconöle weisen eine eher geringere Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur auf (Abbildung 31). Wegen der geringen Komprimierbarkeit werden diese Flüssigkeit als Brems- und Hydraulikflüssigkeit verwendet. Neben den Siliconflüssigkeiten besteht auch Siliconkautschuk aus Polydimethylsiloxan, welcher mit Molmassen von 300000 bis 500000 g/mol ebenso ausgezeichnete elektrische Eigenschaften besitzt. Polydimethylsiloxane werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und deshalb in der Medizin als Implantate verwendet. Immer mehr Produkte im Bereich der Kosmetik und Körperhygiene enthalten Siliconderivate und verdrängen die klassischen Kohlenwasserstoffe [68]. Die guten Isoliereigenschaften der Silicone können auch auf Silicon-Verbundisolatoren übertragen werden. Die hohe Isolierfestigkeit gepaart mit der mechanischen Festigkeit und den Vorteilen

der Brucheigenschaften gegenüber klassischen Keramiken ist der Grund, dass dieser Stoff im Bereich der Überspannungsableiter und Wandler zum Einsatz kommt [69], [70].

## 2.4 Vergleichende Untersuchungen chemischer Eigenschaften

In diesem Unterkapitel werden eigene Ergebnisse und Ergebnisse aus Literaturstellen betreffend der chemischen Eigenschaften gegenübergestellt.

### 2.4.1 Chemische Eigenschaften der untersuchten Isolierflüssigkeiten

In *Tabelle 3* und *Tabelle 4* sind die Ergebnisse, die nach [71] bestimmt wurden, gegenübergestellt.

Isolierflüssigkeit	Wassergehalt [ppm]	Neutralisationszahl [mg KOH/g]
Nynas Nytro 4000X	6,4 - 22,0	0,008 - 0,062
Envirotemp® FR3™ Fluid	80,5 - 132,6	0,615 - 0,693
Biotemp®	110,7 - 119,7	0,266 - 0,278
Midel® eN	149,0 - 198,7	0,537
Midel® 7131	65,5 - 829,0	0,093 - 0,125
BecFluid® 9002	49,4 - 92,5	0,442 - 0,934
Siliconöl Powersil® Fluid TR 50	77,2 - 82,8	0

**Tabelle 3:** Gegenüberstellung von Wassergehalt und Neutralisationszahl (Eigenmessungen)

Isolierflüssigkeit	Mineralöl	Natürliche Ester	Synthetische Ester	Siliconöl
Dichte (20 °C) [g/cm³]	0,862 – 0,895	0,92	0,97 – 1,00	0,963
Grenzflächenspannung [mN/m]	40 – 50	20 – 30	25 – 50	39,5
pH – Wert [-]	5,8	-	-	-
Kinematische Viskosität (40 °C) [cSt]	8,1 – 12,0	33	25 - 40	29
Wassergehalt [mg/kg]	< 20 - 30	20	50 - 200	51,7 - 77,2
Wassersättigung (20 °C) [mg/kg]	55	1100	2700	169

**Tabelle 4:** Chemisch- physikalische Werte aus Produktdatenblättern

Laut [72] sind bei der Umstellung von Mineralöl auf Siliconflüssigkeiten die Dichtungen zu tauschen.

### 2.4.2 Halogengehalt der Isolierflüssigkeiten

Die in [73] getroffene Aussage, dass natürliche Ester gegenüber Mineralöl keine Halogene enthalten, ist nicht korrekt. Bei einer Untersuchung, ob bei der Verbrennung von diversen Isolierflüssigkeiten ähnliche Schadstoffe, wie bei der Verbrennung von PCB-haltigen Flüssigkeiten entstehen können, wurde dieser Frage nachgegangen. Weiters wurde ein Vergleich mit der Verbrennung von biogenen Materialien, wie sie bei der Verbrennung von Biomassen eingesetzt werden, hergestellt.

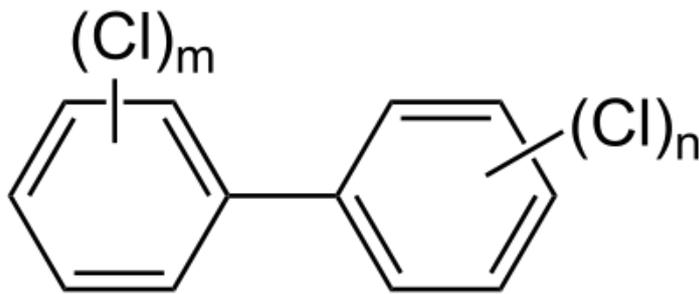


Abbildung 7: PCB Molekül – Grundgerüst [75]

Die Bildung von Schadgasen wird einerseits durch die Begleitstoffe des Brennstoffes und andererseits durch die Verbrennungsbedingungen beeinflusst. Da wir in unserem Fall (Brand eines elektrischen Betriebsmittels) die Verbrennungsbedingungen nicht kennen, wurden die Isolierflüssigkeiten auf die Begleitelemente hin untersucht und diese mit biogenen Brennstoffen verglichen.

Wie aus *Abbildung 7* ersichtlich ( $m$  und  $n$  können Zahlen von 0 bis 5 einnehmen), sind beim chlorierten Biphenyl unter der Voraussetzung, dass  $m$  oder  $n$  mindestens 1 beträgt, insgesamt 209 stellungsisomere an Einzelverbindungen möglich. Der Chlorgehalt dieser Verbindungen liegt in der Regel zwischen 20 bis 60 % [74].

Isolierflüssigkeit	Nynas Nytro 4000X	Envirotemp <sup>TM</sup> FR3 Fluid	BIOTEMP <sup>®</sup>	Midel eN	Midel <sup>®</sup> 7131	BecFluid <sup>®</sup> 9902	Siliconöl Powersil <sup>®</sup> Fluid TR 50
Probe 1 [ppm]	20	167	184	85	≤1	≤1	120
Probe 2 [ppm]	24	216	154	85	≤1	≤1	180
Probe 3 [ppm]	-	187	139	-	-	-	
Mittelwert [ppm]	22	190	159	85	≤1	≤1	150

Tabelle 5: Halogenbestimmung – Analysenwerte

Hier wurde die Summe der Halogene bestimmt. Im Allgemeinen ist aber das Chlor die dominierende Größe. Das Chloratom kann auch von anderen Atomen aus der Gruppe der Halogene substituiert werden, wobei die daraus resultierenden chemischen Verbindungen ähnliche Eigenschaften besitzen. Somit können die Halogene (Chlor) als Marker für die Bildung möglicher kritischer, umweltrelevanter chemischer Verbindungen herangezogen werden. Das Vorhandensein von Halogenen (Chlor) ist die notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung zur Bildung von schädlichen Halogen- Chlorverbindungen im Rauchgas. Denn zur Bildung dieser Verbindungen sind auch noch die Verbrennungsstöchiometrie, die Verbrennungstemperatur, die Abkühlgeschwindigkeit usw. maßgeblich. Die Bestimmung der Halogene erfolgte nach *Punkt 16.3*.

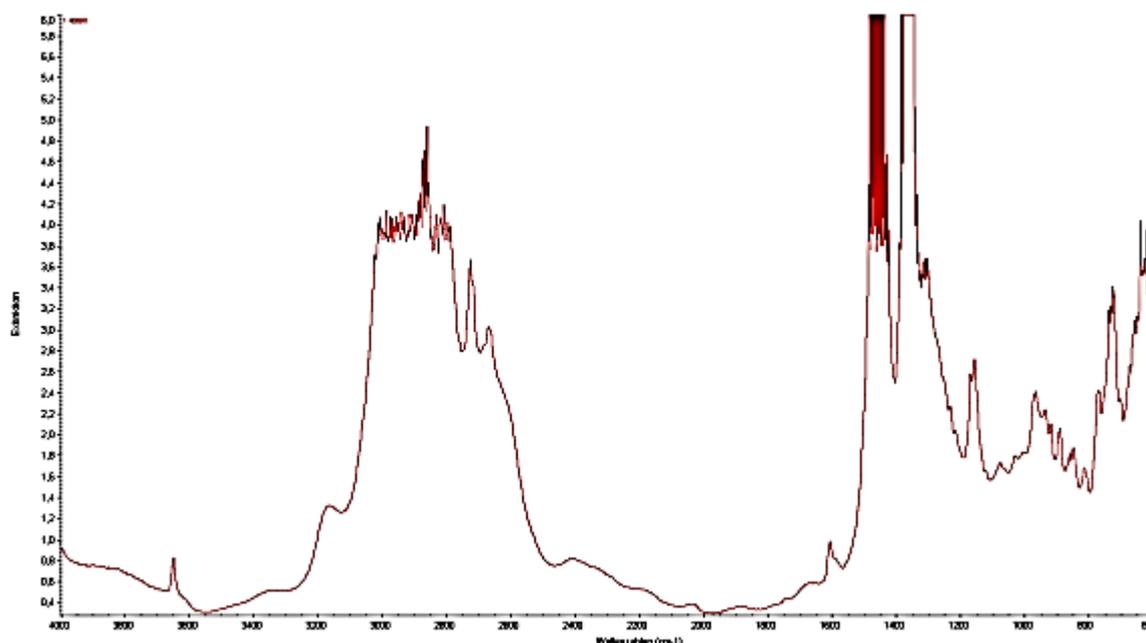
Die Ergebnisse (*Tabelle 5*) zeigen, dass Esterflüssigkeiten, die natürlichen Ursprungs sind, einen höheren Halogengehalt aufweisen und deutlich über dem Mineralöl liegen. Die Ursache liegt wohl in den Ausgangsstoffen (*Tabelle 6*). Überraschenderweise liegt der Halogengehalt des Siliconöles im Bereich der natürlichen Ester, was wohl herstellungsbedingt sein muss. Der Halogengehalt der untersuchten Isolierflüssigkeiten reicht nicht aus, um bei der Verbrennung nennenswerte toxische, halogenhaltige Verbindungen zu bilden. Untersuchungen an rindenbefeuerten Kesseln zeigten, dass die Dioxin- und Furankonzentration den Grenzwert im Rauchgas nicht überschritten [77], wenn der Halogen- Chlorgehalt in der Größenordnung der *Tabelle 5* liegt. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass hier nicht jene Furane gemeint sind, die bei der Papieralterung entstehen.

Pflanzenart	Chlorgehalt <sub>(TS)</sub> [ppm]
Mais	14800
Getreide	4900
Zuckerhirse Topinambur	3100
Leguminosen	4600
Raps	6200
Sonnenblumen	4000
Holz	100
Rinde	200
Stroh	4900
Gräser	8800
Miscanthus	2300
Amaranth	5600
Knöterich	4800
Hanf	1600

**Tabelle 6:** Chlorgehalt verschiedener Pflanzengruppen [76]

### 2.4.3 Vergleich der Infrarotspektren (FTIR Spektren) der Isolierflüssigkeiten

Die für die Strukturaufklärung der Isolierflüssigkeiten besonders nützlichen Banden liegen im Bereich von 4000 bis 700 Wellen pro cm. Zur besseren Übersicht sind die Spektren im Fingerprintübergangsbereich abgeschnitten.



**Abbildung 8:** FTIR Spektrum - Nynas Transformer Oil – Nytro 4000X

Die Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionellen Gruppen lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. Dadurch können funktionelle Gruppen durch ihre Absorptionsbande identifiziert werden [78] (Punkt. 16.1).

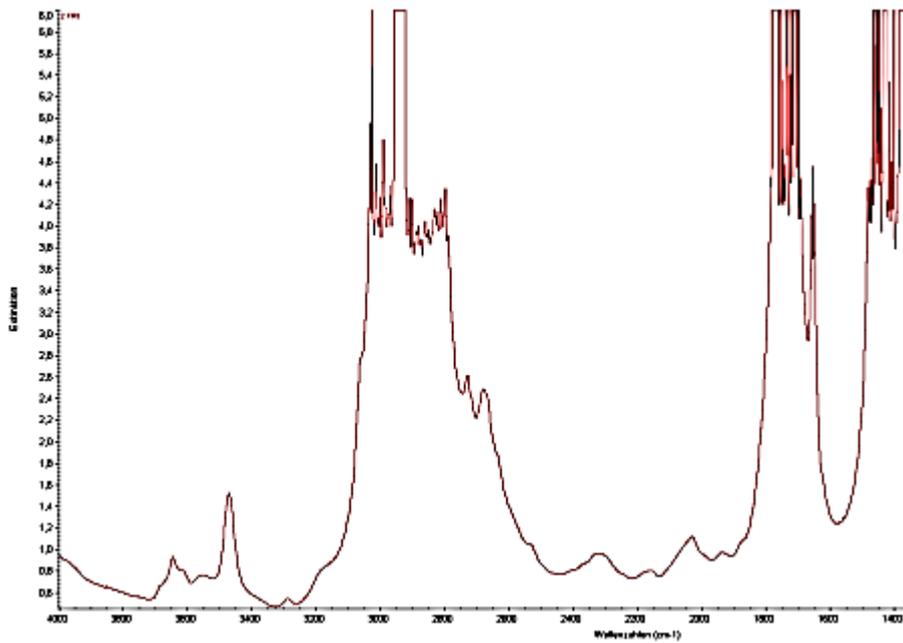


Abbildung 9: FTIR Spektrum - Natürlicher Ester – Envirotemp® FR3™ Fluid

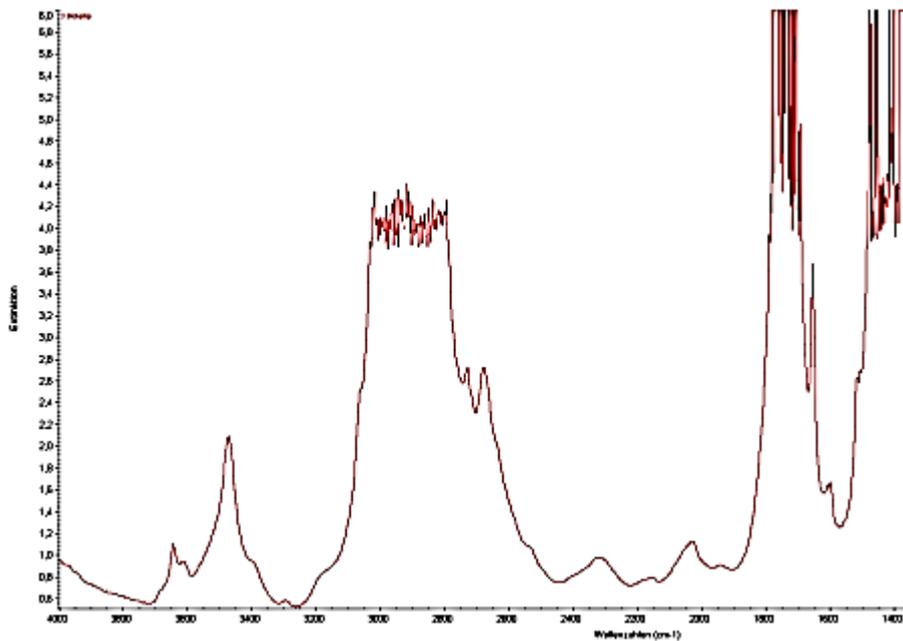


Abbildung 10: FTIR Spektrum - Natürlicher Ester – BIOTEMP®

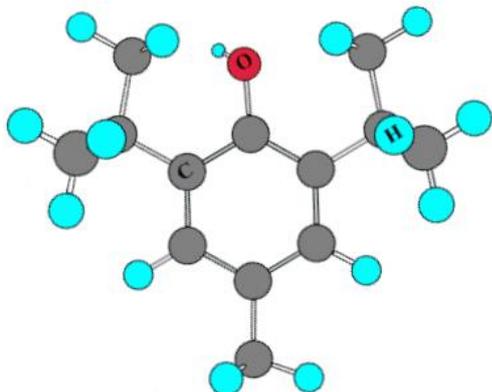


Abbildung 11: Dibenzylparakresol (2,6-Di-tert-Butyl-4-Methylphenol)

In *Tabelle 7* sind die Ergebnisse der qualitativen Aussage zusammengefasst. Alle Isolierflüssigkeiten zeigen einen Peak bei einer Wellenzahl von  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Damit muss angenommen werden, dass alle geprüften Isolierflüssigkeiten Dibenzylparakresol (*Abbildung 11*) als Inhibitor verwenden [79]. Diese Aussage muss bei Betrachten der MS Chromatogramme (*Punkt 2.4.4*) relativiert werden. Hier zeigen nur Nynas 4000X und FR3 diese Übereinstimmung. Die einzelnen Isolierflüssigkeitsgruppen zeigen teilweise sehr ähnliche FTIR-Spektren. So besteht zwischen den natürlichen Ester

FR3 und Midel eN sowie zwischen Midel 7131 und BecFluid kein großer Unterschied.

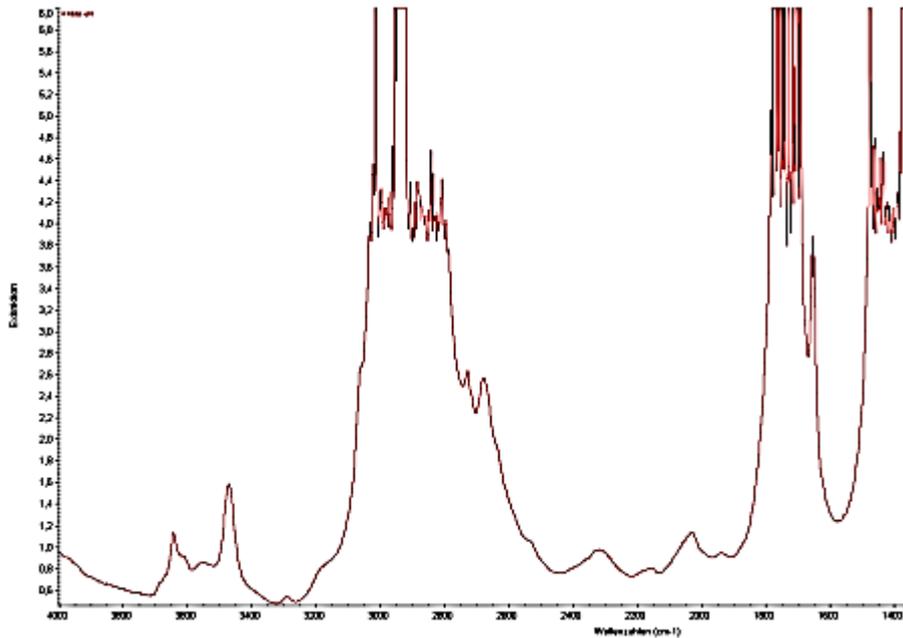


Abbildung 12: FTIR Spektrum - Natürlicher Ester – Midel® eN

Man kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit davon ausgehen, dass jeweils das gleiche Basisöl verwendet wird. Wenig überraschend besteht bei den Esterflüssigkeiten bei der Wellenzahl zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  eine Anhäufung von Peaks die auf Carbonylgruppen hinweisen (Abbildung 9 bis Abbildung 14). Ähnliches gilt für das Mineralöl, wo der Peak zwischen  $1480\text{ cm}^{-1}$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  auf die im Mineralöl häufig vorkommende Stoffgruppe (Alkane, Methylenverbindungen) hinweist (Abbildung 8). Deutliche Unterschiede gegenüber den oben angeführten Isolierflüssigkeiten zeigt das Siliconöl (Abbildung 15). Anhand der FTIR Spektren ist eine Unterscheidung zwischen Mineralöl, natürlicher Ester, synthetischer Ester und Siliconöl möglich, nicht jedoch innerhalb der jeweiligen Estergruppen.

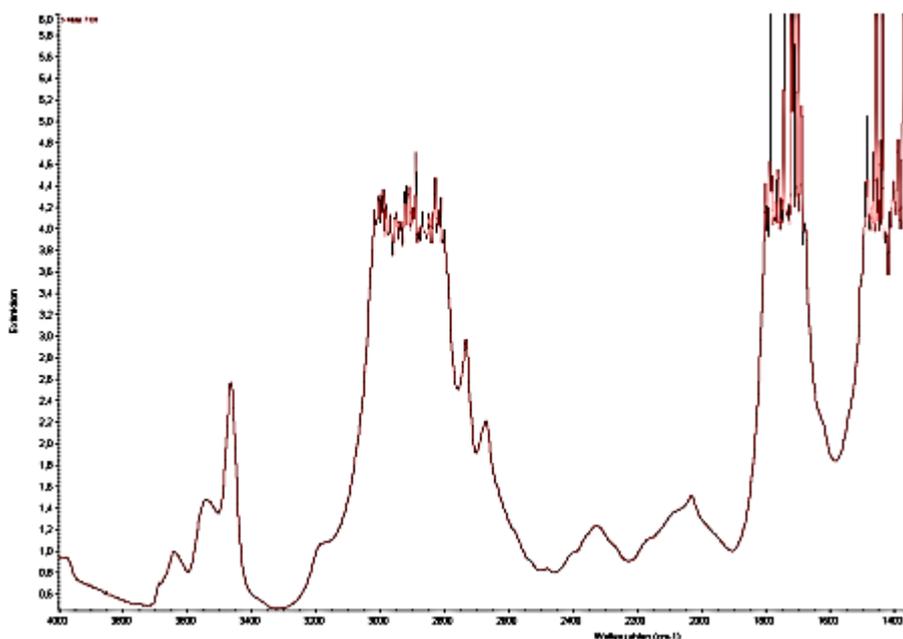


Abbildung 13: FTIR Spektrum - Synthetischer Ester – Midel® 7131

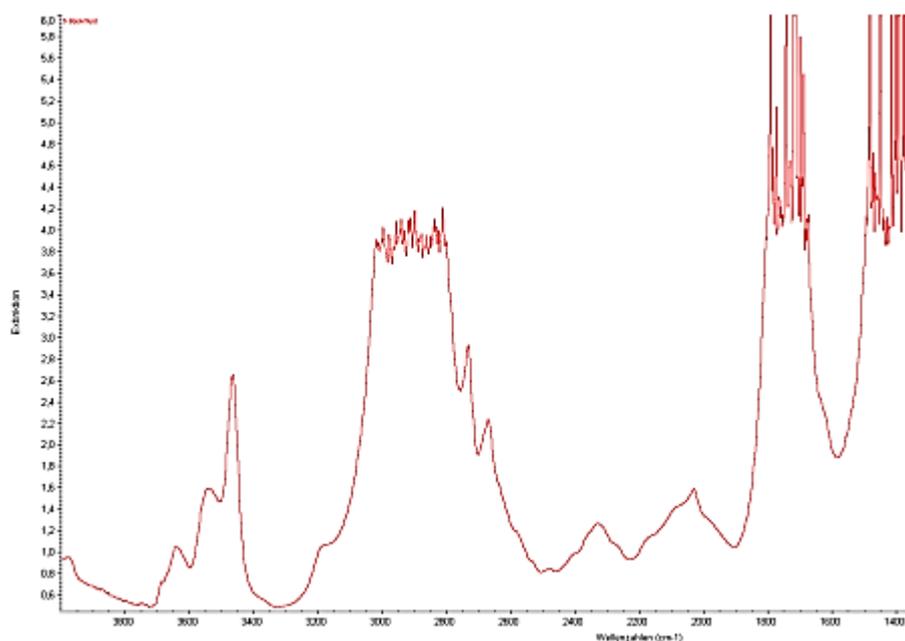


Abbildung 14: FTIR Spektrum - Synthetischer Ester – BecFluid® 9902

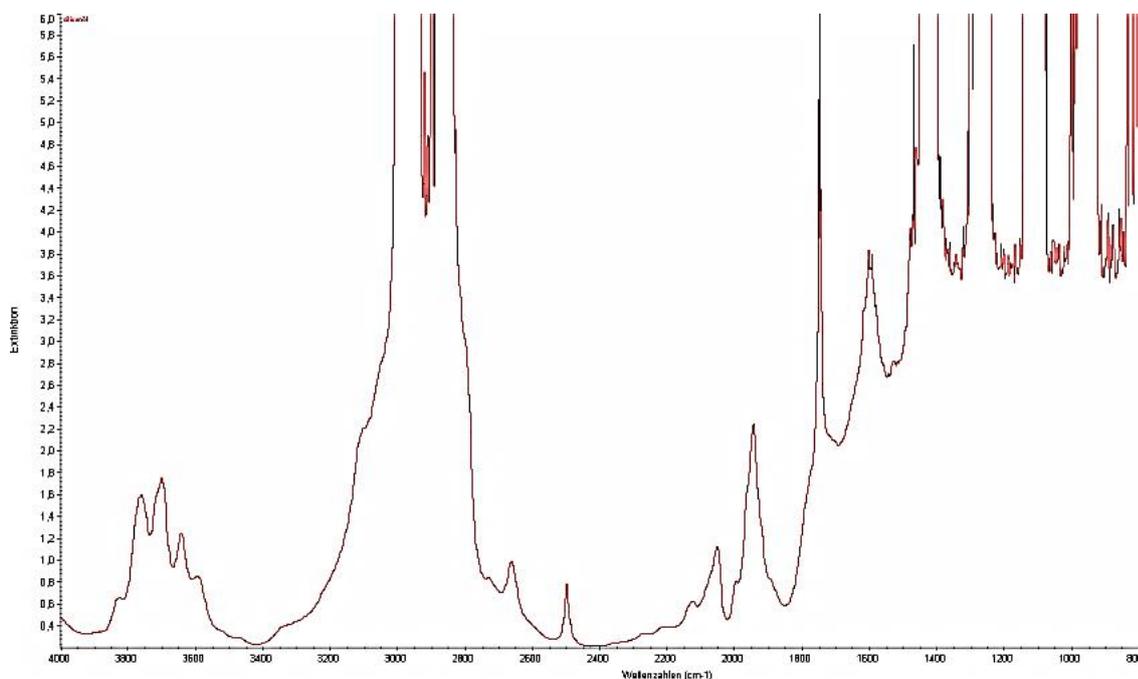


Abbildung 15: FTIR Spektrum - Siliconöl Powersil® Fluid TR 50

Wellenzahl $\text{cm}^{-1}$	Nynas Nytro 4000X	Envirotemp® FR3™ Fluid	Biotemp®	Midel® eN	Midel® 7131	BecFluid® 9902	Siliconöl Powersil® Fluid TR 50	Hinweis auf Substanzgruppen	verwendete Literatur
3750							X	Si-OH	[80]
3700							X	Valenzschwingungen von -OH	[81]
3650	X	X	X	X	X	X	X	Valenzschwingungen von -OH Gruppen ; DBPC	[78] [84]
3550					X	X		Alkohole, Phenole	[82]

Wellenzahl $\text{cm}^{-1}$	Nynas Nytro 4000X	Envirotemp® FR3™ Fluid	Biotemp®	Midel® eN	Midel® 7131	BecFluid® 9902	Siliconöl Powersil® Fluid TR 50	Hinweis auf Substanzgruppen	verwendete Literatur
3460		X	X	X	X	X		Stickstoffverbindungen	[82]
3170	X							Carbonsäuren	[78]
3025 - 2800	X	X	X	X	X	X	X	C-H – Valenzschwingungen, Methyl-, Methylengruppen	[78] [82]
2725	X	X	X	X	X	X		Aldehyde	[85]
2660	X	X	X	X	X	X	X	C-H Schwingung im $\text{CH}_2$	[86]
2500							X	C-H Schwingung im $\text{CH}_2$	[86]
2400	X							Kohlendioxid als Spaltprodukt	[78]
2325		X	X	X	X	X		Kohlendioxid als Spaltprodukt	[87]
2030		X	X	X	X	X		ungesättigte Kohlenwasserstoffe (können auch S und N enthalten)	[78]
1950							X	Propadien	[88]
1800 - 1700		X	X	X	X	X	X	Aldehyde, Ester, Ketone, Carbonsäuren	[82] [83] [84]
1600							X	C=C Bindungen	[88]
1480 - 1425	X						X	Alkane, Methylenverbindungen, C-H – Deformationsschwingungen	[85]
ab 1480		X	X	X	X	X		„fingerprint“ – Bereich; kein Aussagen möglich	
1330 - 1380	X							Methylgruppen; Deformationsschwingungen	[78] [83]
1300	X							S – Verbindungen; Aromaten	[78] [83]
1250							X	Methylengruppen	[86]
1100							X	C-C; C-O Valenzschwingung	[86]
975	X						X	Alkene	[78]
ab 850							X	„fingerprint“ – Bereich; keine Aussage möglich	
730	X							aromatische C-H – Verbindungen; =C-H Deformationsschwingungen	[78] [83]
ab 640	X							„fingerprint“ – Bereich; keine Aussage möglich	

Tabelle 7: Qualitative Spektrenanalyse

## 2.4.4 Vergleich der GC-MS Chromatogramme

Ein weiterer Vergleich erfolgt mittels GC-MS Chromatogrammen, aufgenommen im Full Scan Mode. Die Massenspektroskopie ist ein bedeutendes Hilfsmittel zur Strukturaufklärung und der Erstellung von Fingerprints als auch für die Spurenanalytik. Die in *Abbildung 16* bis *Abbildung 21* gezeigten Chromatogramme wurden mittels der Gerätkonfiguration – GC Varian 3800, MS Varian 300 – erstellt (*Punkt: 16.2*). Gegenüber den FTIR Spektren zeigen die GC-MS Chromatogramme, dass sich die Isolierflüssigkeiten, wenn schon nicht grundsätzlich, so doch in dem einen und anderen Bereich unterscheiden, was sich auf die verschiedenen eingesetzten

Additive zurückführen lässt. Nynas und FR3 zeigen deutlich den Peak des Inhibitors Dibutylparakresol (DBPC). Deutlich zu erkennen ist auch, dass die Ester höher siedende Bestandteile enthalten, die erst nach langer Retentionszeit (> 50 Minuten) als Peaks erscheinen.

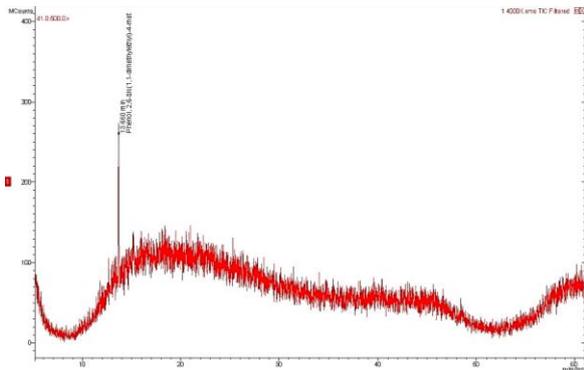


Abbildung 16: Nynas - MS Chromatogramm

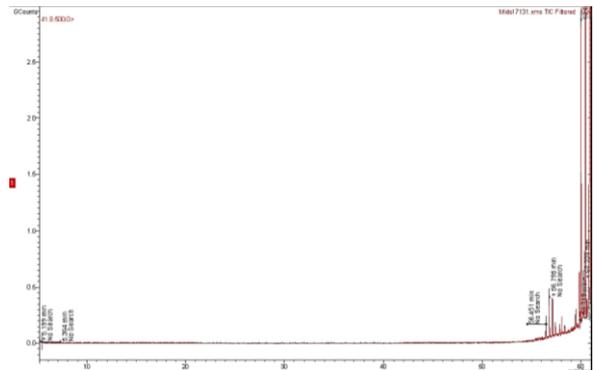


Abbildung 20: Midel 7131 - MS Chromatogramm

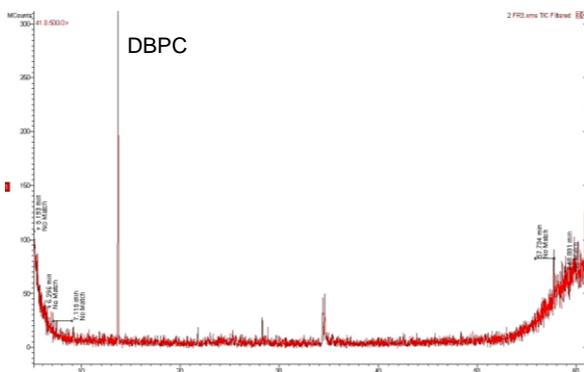


Abbildung 17: FR3 – MS Chromatogramm

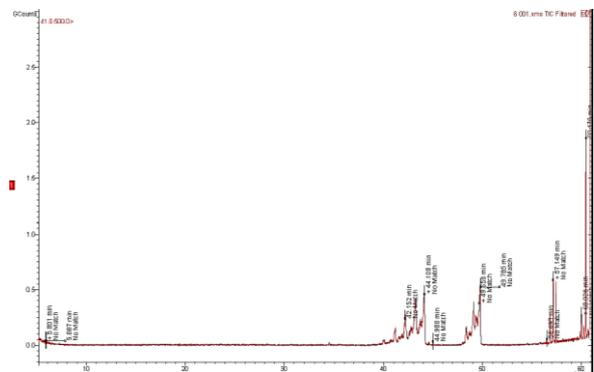


Abbildung 21: BecFluid - MS Chromatogramm

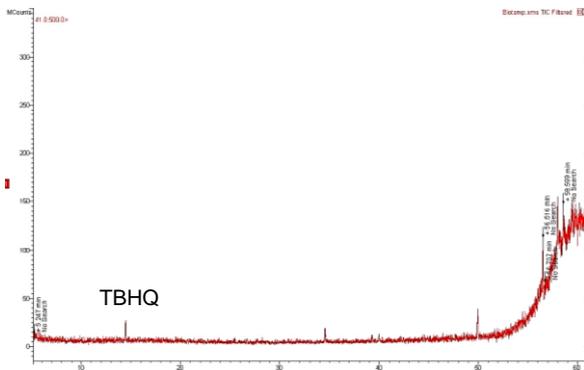


Abbildung 18: Biotemp - MS Chromatogramm

Abbildung 22 zeigt das Chromatogramm des Siliconöles gelöst in THF. Neben dem Lösungsmittelpeak bei einer Retentionszeit von 10,793 Minuten und dem DBDS Peak bei einer Retentionszeit von 14,238 Minuten, stammend aus der DBDS Dotierung (siehe Punkt 7.1.4), sind eine Reihe von höheren Siloxanepicks vorhanden, resultierend aus der Siliconölzersetzung.

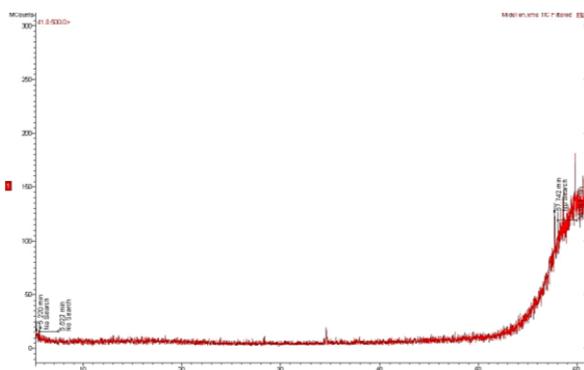


Abbildung 19: Midel eN - MS Chromatogramm

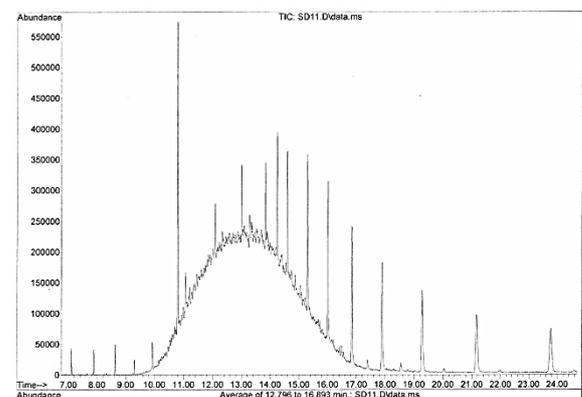


Abbildung 22: Siliconöl – MS Chromatogramm

### 3 Physikalische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten

Hier sind deutliche Unterschiede zwischen den Isolierflüssigkeitsgruppen erkennbar, die auch in die Konstruktion, Auslegung und Verarbeitung der Betriebsmittel einfließen müssen [89].

#### 3.1 Vergleichende Untersuchungen physikalischer Eigenschaften

##### 3.1.1 Physikalische Eigenschaften der untersuchten Isolierflüssigkeiten

In *Tabelle 8* sind Teilergebnisse – untersucht nach [71] – gegenübergestellt.

Isolierflüssigkeit	Dichte (20 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	Grenzflächen- spannung [mN/m]
Nynas Nytro 4000X	0,857-0,868	23,3-39,0
Envirotemp® FR3™ Fluid	0,919-0,921	21,3-24,0
Biotemp®	0,914-0,915	21,9-23,9
Midel® eN	0,920	25,3
Midel® 7131	0,965-0,967	28,3-30,9
BecFluid 9002	0,971-0,973	28,3-32,2
Siliconöl Powersil® Fluid TR 50	0,949	34,8

*Tabelle 8: Physikalische Eigenschaften (Dichte und Grenzflächenspannung)*

#### 3.2 Viskosität der Isolierflüssigkeiten mit unterschiedlichen Wassergehalten

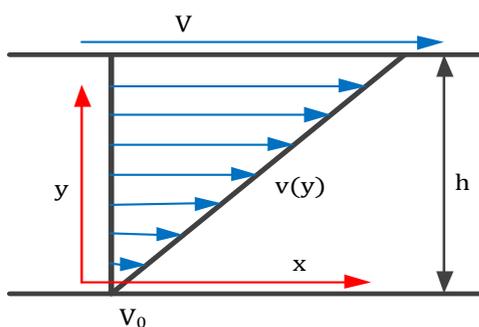
Die Viskosität ist ein wesentlicher Parameter für die mechanische Auslegung von Transformatoren. McShane Patrick et. al. berichten in [90], dass die Viskosität der Isolierflüssigkeit FR3 nach sieben Jahren Betrieb um 8,6 % zugenommen hat. Die Dimensionierung von Pumpen, Rohren und Kanälen ist entscheidend von der Viskosität abhängig. Je niedriger die Viskosität, desto besser die Kühlung [91]. Neben der bereits bekannten Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur, wurde hier untersucht, ob die Feuchtigkeit der Isolierflüssigkeit, die im Laufe des Betriebes sich ändern kann, die Viskosität beeinflusst und wie sich die unterschiedlichen Flüssigkeiten verhalten.

Laut Möller und Nasser [92] steigt die Viskosität bei Bildung von Wasser-in-Öl-Emulsionen nach der empirischen Gleichung (G-1) an.

$$\eta_E = \eta_I + \eta_I * 0,025 * y \quad (G-1)$$

Auch in [93] wird beschrieben, dass durch Öloxidation, Ruß- oder Staubeintragung, Wasser, Schlamm- und Oxidationsprodukte, oxidierte Additive und Rückstände von alternativen Kraftstoffen die Viskosität ansteigt.

##### 3.2.1 Grundsätzliches zur Viskosität



**Abbildung 23: Couette-Strömung**

Viskosität ist die innere Reibung, die sich dem Fließen einer Flüssigkeit entgegensetzt [93].

Wird die obere Platte mit konstanter Geschwindigkeit in x-Richtung bewegt, während die untere Platte unbewegt bleibt (*Abbildung 23*), so ergibt sich unter den Rahmenbedingungen, dass

- die Flüssigkeit an beiden Platten haftet
- ein linearer Geschwindigkeitsverlauf gegeben ist, das heißt, dass die Geschwindigkeit proportional zum Abstand ist

c) und dass die zur Aufrechterhaltung des Bewegungszustandes erforderliche Reibungskraft pro Flächeneinheit (Reibungsschubspannung) proportional dem Geschwindigkeitsanstieg in y-Richtung ( $\frac{dv}{dy}$ ) ist

das Newtonsche Reibungsgesetz [94] (G-2), (G-3):

$$v(y) = V * \frac{y}{h} \quad (G-2)$$

$$\tau_{yx} = -\eta * \frac{dv}{dy} \quad (G-3)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\eta$  ( $\frac{N*s}{m^2}$ ) ist die dynamische Viskosität [95]. Das Verhältnis zwischen der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$  wird über die Dichte  $\rho$  definiert (G-4).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (G-4)$$

Der unter b) angeführte Geschwindigkeitsverlauf ist gesichert gegeben, wenn die dimensionslose Reynoldszahl (G-5) unter 1160 liegt. Zwischen 1160 und 2300 liegt ein Übergangsbereich, wo sowohl laminare als auch turbulente Strömungen vorherrschen können, vor [96].

$$Re = \frac{L * \rho_{\text{Isolierflüssigkeit}} * v_{\text{Isolierflüssigkeit}}}{\eta_{\text{Isolierflüssigkeit}}} \quad (G-5)$$

Für Rohrströmungen ist die charakteristische Länge definiert als:  $L=d=2r$ .

Als Grundlage für das Kapillarviskosimeter dient das Hagen-Poiseuillsche Gesetz, welches besagt, dass der Durchfluss pro Zeiteinheit durch ein Rohr der Länge  $L$  und dem Radius  $r$  umgekehrt proportional zur Viskosität  $\eta$  und der Länge  $L$  und direkt proportional zur Druckdifferenz  $\Delta p$  an den Rohrenden und zur vierten Potenz des Rohrradius  $r$  ist [96] (G-6).

$$\dot{V} = \frac{\pi * r^4 * \Delta p}{8 * \eta * L} \quad (G-6)$$

Die Strömung in einem Rohr kann man sich so vorstellen, dass unendlich viele Zylinder ineinander geschachtelt sich verschieben, wobei der innerste Zylinder die größte Geschwindigkeit besitzt.

Voraussetzung für die oben angeführten theoretischen Überlegungen ist, dass es sich um newtonsche Flüssigkeiten handelt. Dies ist der Fall, wenn  $\tau$  gegen  $\frac{dv}{dy}$  eine von der Zeit unabhängige Gerade mit der Steigung des Viskositätskoeffizienten bildet. In der Natur sind newtonsche Flüssigkeiten eher die Ausnahme. Wesentlich öfter kommen nicht newtonsche Flüssigkeiten vor.

Klassen nicht newtonscher Flüssigkeiten [97]:

- Zeitunabhängige (bzw. viskose) nicht newtonsche Fluide: Das sind Fluide, für die die Scherrate jederzeit eine eindeutige Funktion nur der Schubspannung ist (Industrie- und Abfallschlämme, Suspension von Kreide und Kalk, Zahnpaste, Ölfarben)
- Zeitabhängige nicht newtonsche Fluide: Komplexe Systeme, für die die Beziehung zwischen Schubspannung und Scherrate von der Zeit, der das Fluid einer Scherbelastung ausgesetzt wurde, oder seiner Deformationsgeschichte abhängt (Gipssuspension, Bohrschlämme, Puddings)
- Viskoelastische Fluide: Systeme, die sowohl Eigenschaften von Festkörpern als auch von Flüssigkeiten aufweisen und sich nach vorangegangener Deformation partiell elastisch zurückverformen (Gele, Polymere)

## 3.2.2 Wahl des Wassergehaltes

Als Ausgangspunkt wurde der in den neuen, nicht eingesetzten Flüssigkeiten vorhandene Wassergehalt gewählt. Für den zweiten Punkt ein Wert der möglichst in der Nähe der Wassersättigung liegt. Dazu wurden die Isolierflüssigkeiten mit deionisiertem Wasser versetzt, mit einem Magnetrührer gerührt, und nach einer Äquilibrzeit von drei Stunden die „feuchte Isolierflüssigkeit“ über dem am Boden vorhandenen freien Wasser abgezogen. Entscheidend war das Erreichen eines zweiten Messpunktes, der möglichst weit vom Startwert entfernt liegt. In welchem Bereich der Wassersättigung dieser Wert liegt, war für die diese Aufgabenstellung nicht entscheidend. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach [100]. Die gebräuchlichste Form zur Beschreibung des funktionalen Zusammenhanges zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck eines Reinstoffes erfolgt mit der Gleichung nach Antoine [98] (G-7).

$$\log S_{(T)} = A - \frac{B}{T + 273,15} \quad (\text{G-7})$$

A und B sind die experimentell ermittelten Konstanten. In [99] werden sie für den natürlichen Ester und für das Mineralöl wie folgt definiert (Tabelle 9).

Isolierflüssigkeit	A	B
Natürlicher Ester	5,3318	684
Mineralöl	7,0895	1567

Tabelle 9: Antoine Konstanten für natürliche Ester und Mineralöl [99]

## 3.2.2.1 Wassergehalt Nynas Nytro 4000X

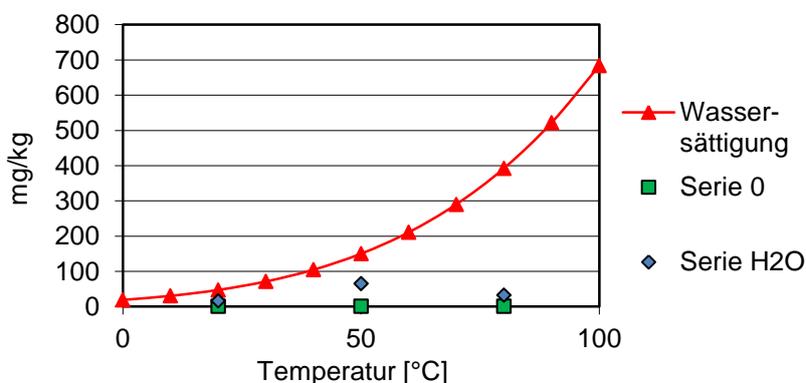


Abbildung 24: Wassersättigung - Nynas Nytro 4000X

Vor allem bei 80 °C liegt der verwendete Wassergehaltswert deutlich unter der Sättigungslinie [101] (Abbildung 24). Die Ursache ist darin begründet, dass durch die Viskositätsbestimmung bei erhöhter Temperatur laufend Wasser ausgetrieben wird. Bei den weiteren Untersuchungen wurde dies berücksichtigt.

## 3.2.2.2 Wassergehalt Envirotemp® FR3™ Fluid

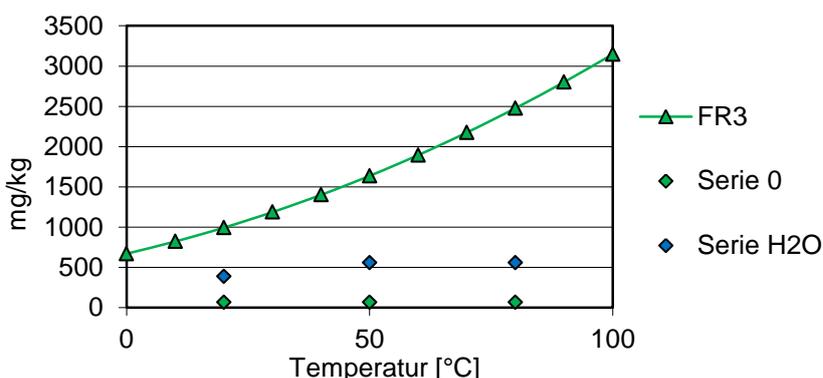


Abbildung 25: Wassersättigung - Envirotemp® FR3™ Fluid

In Abbildung 25 sind die Daten der Wassergehaltsbestimmung und die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit von der Temperatur eingetragen. Die Berechnung der Wassersättigung erfolgt nach [102] (G-8).

$$S_{(T)} = 10^{\left(5,3318 - \frac{684}{T+278}\right)} \tag{G-8}$$

### 3.2.2.3 Wassergehalt Biotemp®

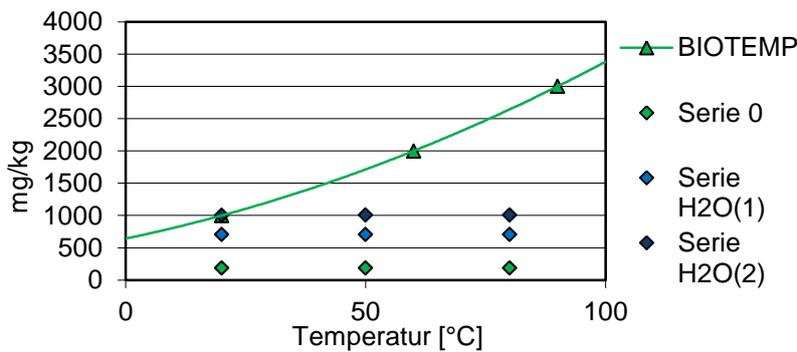


Abbildung 26: Wassersättigung - Biotemp®

Für die Wassersättigungslinie (Abbildung 26) wurde [103] herangezogen. Bei 20 °C wurde trotz der kurzen Verweilzeit der Sättigungswert erzielt. Auffallend ist jedoch, dass trotz ähnlicher Versuchsdurchführung nicht immer dieselbe Wassersättigung erzielt wird (Vergleich Serie (1) mit Serie (2)). Da die Aufgabenstellung eine andere ist, wurde die Ursache nicht näher untersucht.

### 3.2.2.4 Wassergehalt Midel® eN

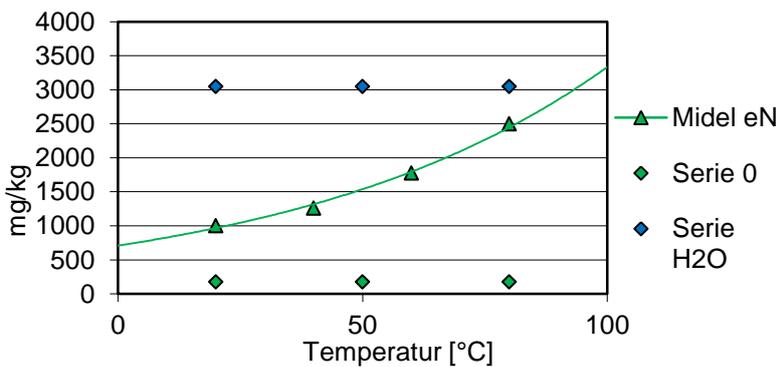


Abbildung 27: Wassersättigung - Midel eN

Die erzielten Wassersättigungswerte (Abbildung 27) liegen deutlich über jenen von [104], die für die theoretische Linie herangezogen wurden. Die theoretischen Werte wurden mit [105] bestätigt. Das heißt, der Wassergehalt über der Sättigungslinie liegt als freies Wasser in emulgierter Form vor. Hier gilt das Gleiche wie unter 3.2.2.3. Nachdem das Hauptaugenmerk auf die

Viskosität gelegt ist, wurde dieser Umstand nicht weiter untersucht.

### 3.2.2.5 Wassergehalt Midel® 7131

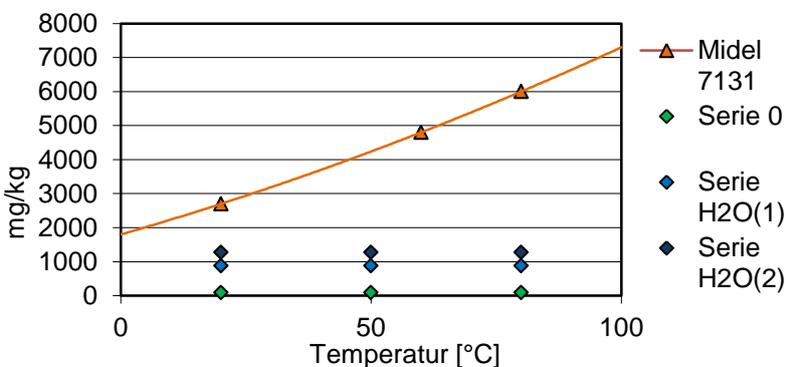
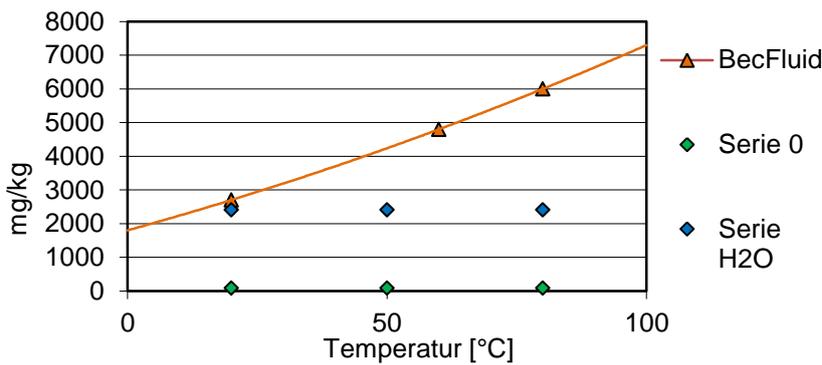


Abbildung 28: Wassersättigung - Midel 7131

Die Wassersättigungslinie wurde aus [106] entnommen. Die untersuchten Punkte liegen deutlich unter der Sättigungslinie (Abbildung 28).

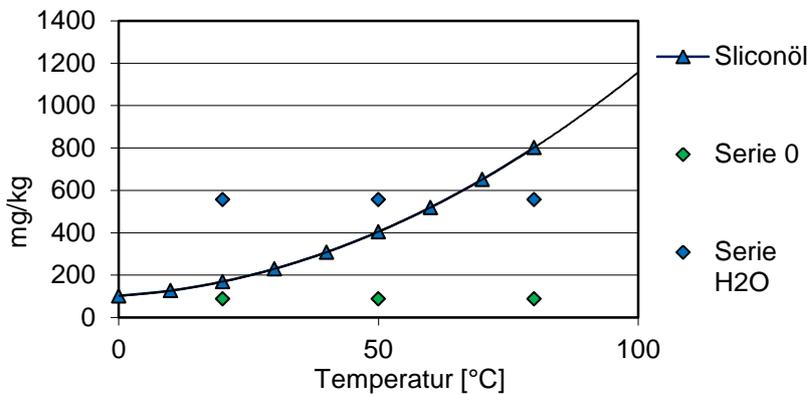
3.2.2.6 Wassergehalt BecFluid® 9002



Da in der Literatur für BecFluid 9002 keine Wassersättigungslinie gefunden wurde, wurde jene von Midel 7131 herangezogen. Das Maximum bei 20 °C liegt knapp unter der Sättigungslinie (Abbildung 29).

Abbildung 29: Wassersättigung - BecFluid 9002

3.2.2.7 Wassergehalt Siliconöl Powersil® Fluid TR 50



Durch die Wasserzugabe wurden bei der Temperatur 20 °C und 50 °C Werte erzielt, die deutlich über der Sättigungslinie liegen. Das zeigt, dass freies Wasser in der Öl- Wasseremulsion vorliegt (Abbildung 30).

Abbildung 30: Wassersättigung - Siliconöl Powersil® Fluid TR 50

3.2.3 Ergebnisse – Veränderung der Viskosität durch den Wassergehalt

In Tabelle 12 bis Tabelle 18 sind die Ergebnisse dargestellt. Abbildung 31 zeigt den Verlauf der Viskosität beim Feuchtigkeitsstartwert, Tabelle 10 die Dichte der geprüften Isolierflüssigkeiten bei 20 °C. Eine Zunahme der Viskosität wie in [92] für Mineralöl beschrieben, wurde nur beim Mineralöl für die Temperaturen 20 °C und 50 °C und beim Siliconöl für die Temperaturen 50 °C und 80 °C festgestellt. Die restlichen Isolierflüssigkeiten zeigten in allen Bereichen eine Abnahme der Viskosität (Abbildung 32).

Wegen der niedrigeren Viskosität des Wassers (Tabelle 11) gegenüber den Isolierflüssigkeiten, wäre sowieso zu erwarten, dass mit Zunahme des Wassergehaltes die Viskosität sinkt.

(G-1) ist für alternative Isolierflüssigkeiten nicht anwendbar. Am nächsten kommen noch die Ergebnisse für Mineralöl.

Die Ergebnisse zeigen allgemein, dass die zu erwartende Viskositätsveränderung durch die Feuchtigkeitsaufnahme während des Betriebes der Geräte so gering ist, dass sie bei der Auslegung der Geräte nicht berücksichtigt werden muss.

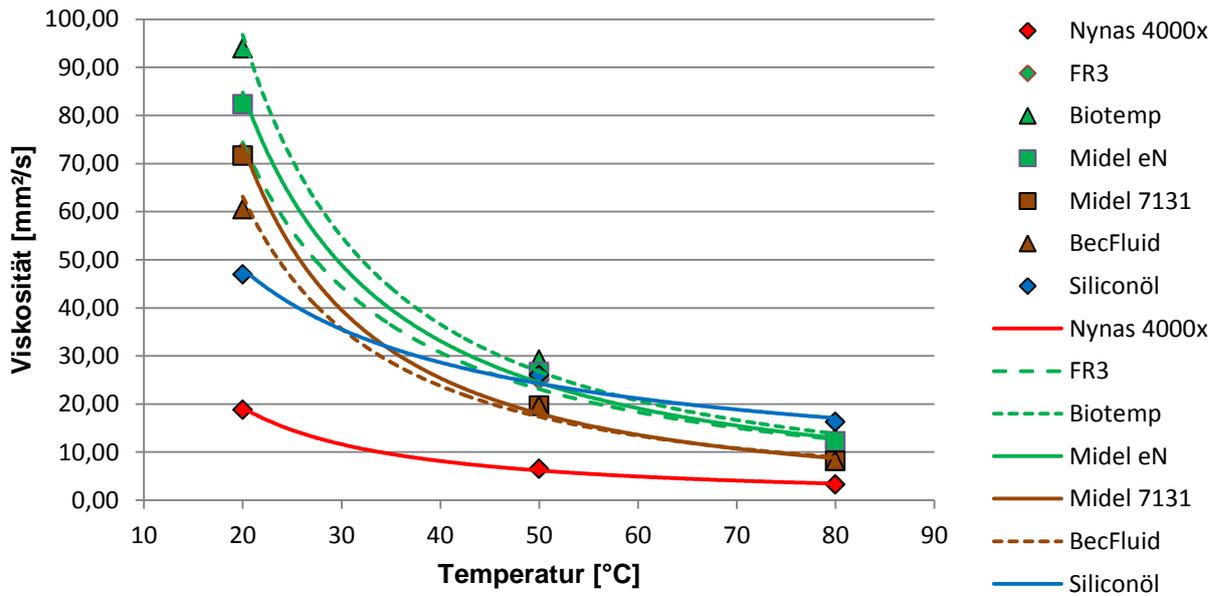


Abbildung 31: Viskosität – Startwerte

Isolierflüssigkeit	Nynas Nytro 4000X	Envirotemp® FR3™ Fluid	BIOTEMP®	Midel® eN	Midel® 7131	BecFluid® 9902	Powersil® Fluid TR 50
Dichte (20 °C) [kg/m³]	882	919	916	920	965	975	949

Tabelle 10: Dichte - Isolierflüssigkeiten

Temperatur [°C]	20	50	80
Viskosität [mm²/s]	1,004	0,553	0,365
Viskosität [mPa*s]	1,001	0,548	0,355

Tabelle 11: Viskosität - Wasser [107],[108]

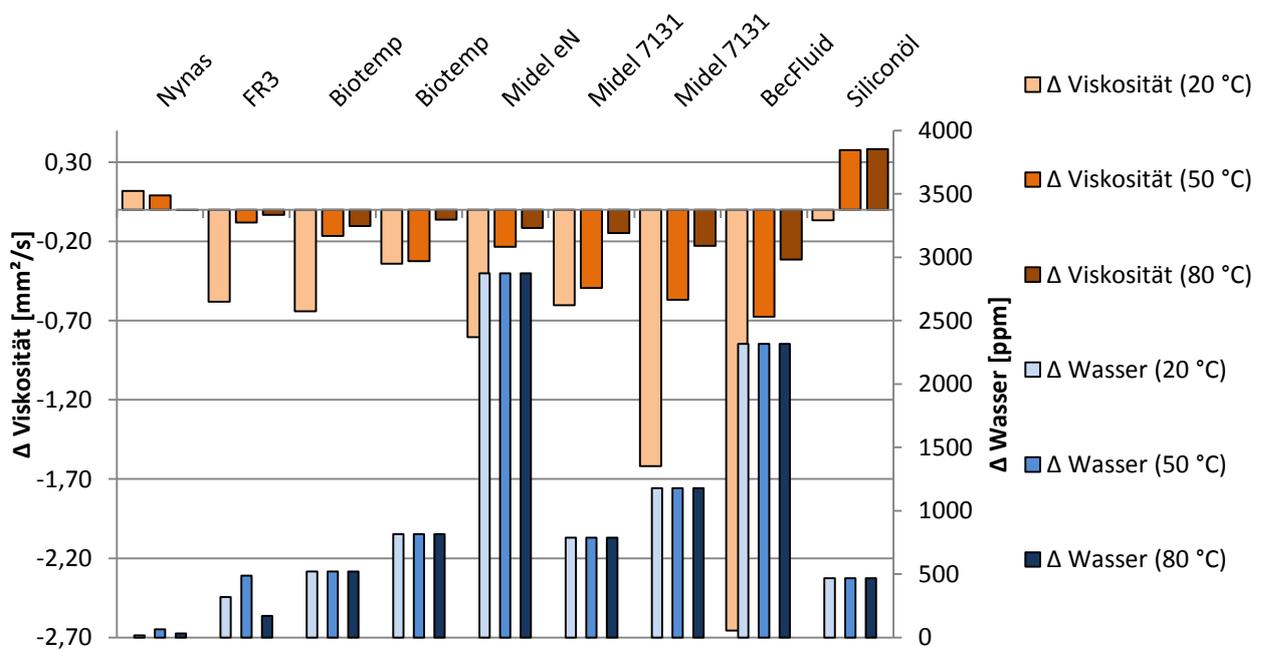


Abbildung 32: Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit der Feuchtigkeitsänderung

Temperatur [°C]	Wassergehalt [ppm]	Viskosität [mm²/s]
20	0,70	18,84
20	16,35	18,96
50	0,70	6,55
50	65,36	6,64
80	0,70	3,33
80	32,72	3,33

Tabelle 12: Viskosität - Nynas Nytro 4000X

Temperatur [°C]	Wassergehalt [ppm]	Viskosität [mm²/s]
20	67,25	72,37
20	386,85	71,79
50	67,25	25,06
50	556,30	24,98
80	67,25	12,02
80	556,30	11,99

Tabelle 13: Viskosität - Envirotemp FR3™ Fluid

Temperatur [°C]	Wassergehalt [ppm]	Viskosität [mm²/s]
20	187,35	93,94
20	708,35	93,30
20	1003,95	92,96
50	187,35	29,23
50	708,35	29,06
50	1003,95	28,90
80	187,35	13,04
80	708,35	12,93
80	1003,95	12,97

Tabelle 14: Viskosität - Biotemp®

Temperatur [°C]	Wassergehalt [ppm]	Viskosität [mm²/s]
20	175,00	82,36
20	3047,85	81,55
50	175,00	26,66
50	3047,85	26,43
80	175,00	12,23
80	3047,85	12,11

Tabelle 15: Viskosität - Midel® eN

Temperatur [°C]	Wassergehalt [ppm]	Viskosität [mm²/s]
20	89,90	71,64
20	877,55	71,04
20	1267,75	70,02
50	89,90	19,69
50	877,55	19,20
50	1267,75	19,13
80	89,90	8,23
80	877,55	8,09
80	1267,75	8,00

Tabelle 16: Viskosität - Midel® 7131

Temperatur [°C]	Wassergehalt [ppm]	Viskosität [mm²/s]
20	87,40	60,49
20	2405,00	57,83
50	87,40	17,60
50	2405,00	16,92
80	87,40	7,64
80	2405,00	7,33

Tabelle 17: Viskosität - BecFluid® 9902

Temperatur [°C]	Wassergehalt [ppm]	Viskosität [mm²/s]
20	88,80	46,96
20	557,00	46,89
50	88,80	26,04
50	557,00	26,42
80	88,80	16,29
80	557,00	16,67

Tabelle 18: Viskosität - Powersil® Fluid TR 50

### 3.3 Brechungsindex und Dielektrizitätszahl (Permittivität)

Der Brechungsindex (Brechung) ist die Änderung der Ausbreitungsrichtung von Wellen an der Grenzfläche zweier Medien, in denen sie verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten haben. Das Brechungsgesetz nach W.Snellius (G-9) besagt, dass

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n \quad (\text{G-9})$$

entspricht [109].

In mehreren Literaturstellen [110], [111] wird ein Zusammenhang der Elektrizitätszahl  $\epsilon_r$  der Elektrotechnik mit dem Brechungsindex  $n$  aus der Optik mit der Formel

$$\varepsilon_r = n^2 \quad (\text{G-10})$$

beschrieben. Die in *Tabelle 19* und in *Abbildung 33* angeführten Ergebnisse zeigen diesen Zusammenhang nicht unbedingt. Während die Mineralöle (Nynas Nytro 4000X, Shell Diala G [20], Shell Switchgear X [21] und ein gebrauchtes Technol US 3000) sowie das synthetische Mineralöl Shell Produkt 4697 [112], welches aus linearen Alkylbenzolen besteht [113] [114] und somit zusammenfallende Ladungsschwerpunkte besitzt, weitestgehend der (G-10) entsprechen, weichen die restlichen alternativen Isolierflüssigkeiten deutlich davon ab.

Isolierflüssigkeit	$\varepsilon_r$ (50 Hz, 90 °C)	n (20 °C)	$n^2$	$\varepsilon_r - n^2$	Wassergehalt [ppm]
Nynas Nytro 4000X	2,08	1,4738	2,172	-0,09	3,6
Envirotemp® FR3™ Fluid	2,86	1,4741	2,173	0,69	73,9
Biotemp®	2,83	1,4700	2,161	0,67	147,6
Midel® eN	2,84	1,4728	2,169	0,67	186,9
Midel® 7131	2,97	1,4521	2,109	0,86	101,3
BecFluid® 9902	3,02	1,4516	2,107	0,91	90,0
Powersil® Fluid TR 50	2,55	1,4132	1,997	0,55	85,8
Shell Produkt 4697	2,16	1,4815	2,195	-0,03	60,9
Shell Diala G	2,15	1,4848	2,205	-0,05	34,4
Shell Switchgear X	2,08	1,4694	2,159	-0,08	32,4
Technol US 3000 gebraucht	2,10	1,4753	2,177	-0,08	23,7

**Tabelle 19:** Messergebnisse – Brechungsindex (20 °C), Dielektrizitätszahl (90 °C)

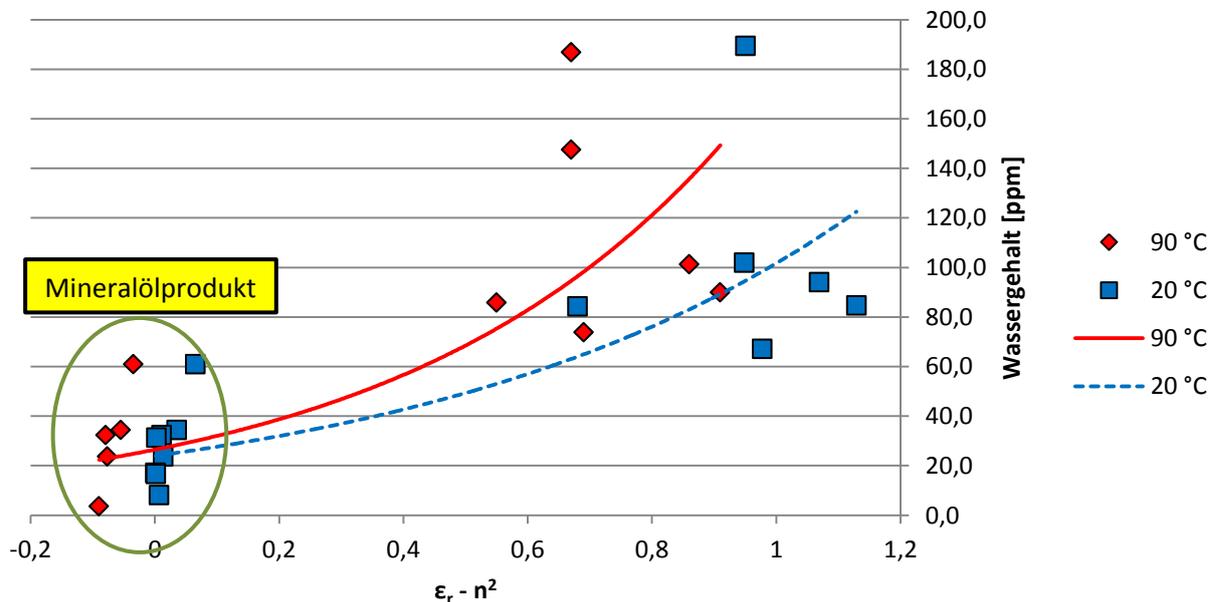
Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn man das Medium Wasser betrachtet. Wasser hat bei 20 °C einen Brechungsindex von 1,333 [115] und ein  $\varepsilon_r$  von 80,1 [116]. Um den Einfluss der Temperatur auszuschließen wurde eine weitere Versuchsserie mit Isolierflüssigkeiten gestartet, wobei sowohl das  $\varepsilon_r$  als auch der Brechungsindex bei 20 °C bestimmt wurden. Teilweise wurden für diese Versuchsserie neue Isolierflüssigkeiten verwendet und zum Teil die gleichen wie in der *Tabelle 19*, deshalb der nicht immer übereinstimmende Wassergehalt. Aus den Ergebnissen (*Tabelle 20*, *Abbildung 33*) sieht man, dass der Betrag im Term ( $\varepsilon_r - n^2$ ) noch größer geworden ist. Mit steigender Temperatur wird das  $\varepsilon_r$  kleiner und verkleinert dadurch den Abstand zum  $n^2$ .

Die Ursache ist darin zu finden, dass neben der Temperatur auch die Frequenzabhängigkeit zu berücksichtigen ist. Während das  $\varepsilon_r$  bei einer Frequenz von 50 Hz bestimmt wird, erfolgte die Bestimmung des Brechungsindex mittels Sonnenlicht, also bei mehreren THZ. Deshalb sollte man auch nicht von einer Dielektrizitätskonstanten, sondern von der Dielektrizitätszahl oder relativen Permittivität sprechen. *Abbildung 33* und vor allem *Abbildung 34* zeigen eine gewisse Abhängigkeit zwischen  $\varepsilon_r - n^2$  und dem Wassergehalt. Die große Streuung der Daten weist aber darauf hin, dass nicht das Wasser die alleinige Ursache sein kann. So hat die Isolierflüssigkeit Envirotemp® FR3™ Fluid einen ähnlichen Wassergehalt wie die Isolierflüssigkeit Shell Produkt 4697, jedoch eine wesentlich höhere Permittivität.

Isolierflüssigkeit	$\epsilon_r$ (50 Hz, 20 °C)	n (20 °C)	$n^2$	$\epsilon_r - n^2$	Wassergehalt [ppm]
Nynas Nytro 4000X	2,18	1,4741	2,173	0,01	8,1
Nynas Nytro 4000X	2,17	1,4722	2,167	0,00	31,3
Nynas Nytro 4000X	2,17	1,4727	2,169	0,00	17,2
Nynas Nytro 4000X	2,17	1,4725	2,168	0,00	16,6
Envirotemp® FR3™ Fluid	3,15	1,4739	2,172	0,98	67,1
Biotemp®	3,11	1,4702	2,161	0,95	102,0
Midel® eN	3,12	1,4729	2,169	0,95	189,4
Midel® 7131	3,18	1,4529	2,111	1,07	94,1
BecFluid® 9902	3,24	1,4529	2,111	1,13	84,7
Powersil® Fluid TR 50	2,68	1,4140	1,999	0,68	84,3
Shell Produkt 4697	2,26	1,4815	2,195	0,07	60,9
Shell Diala G	2,24	1,4848	2,205	0,04	34,4
Shell Switchgear X	2,17	1,4694	2,159	0,01	32,4
Technol 3000 gebraucht	2,19	1,4753	2,177	0,01	23,7

Tabelle 20: Messergebnisse – Brechungsindex (20 °C), Dielektrizitätszahl (20 °C)

Die Mineralölprodukte erfüllen die Gleichung (G-10) weitestgehend, während die alternativen Isolierflüssigkeiten ein deutlich unterschiedliches Verhalten zeigen. Bei den Mineralölen kann durch die Bestimmung der Permittivität und des Brechungsindex indirekt auf den Wassergehalt (Abbildung 34) geschlossen werden, nicht jedoch bei den alternativen Isolierflüssigkeiten.


 Abbildung 33:  $\epsilon_r - n^2$  versus Wassergehalt verschiedener Isolierflüssigkeiten

Die Höhe des  $\epsilon_r$  hängt von der Polarität der Substanz ab. So ist Wasser mit dem Dipol ausgesprochen polar und erfüllt die Voraussetzung für die Wasserstoffbindung (Abbildung 35). Je nach Abweichung der Ladungsschwerpunkte der Atome voneinander und je inhomogener die Ladungsverteilung, desto größer ist die Polarität.

Dipolmoleküle sind Moleküle, bei denen die Ladungsschwerpunkte der positiven Ladung und der negativen Ladung wegen der unterschiedlichen Elektronegativität der beteiligten Atome

nicht zusammenfallen. In einer Bindung zwischen Atomen werden die Bindungselektronen zu dem Atom mit der höheren Elektronegativität hingezogen – was bei den Estern durch den Sauerstoff verursacht wird (Abbildung 36). Das Ausmaß der Verzerrung wächst mit der Differenz der Elektronegativität, die zwischen den beteiligten Atomen vorliegt [117].

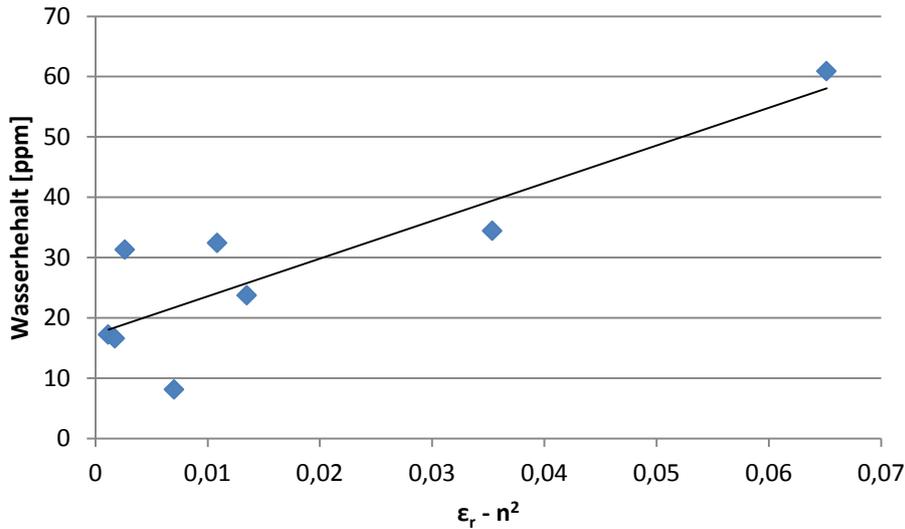


Abbildung 34:  $\epsilon_r - n^2$  versus Wassergehalt verschiedener Mineralölprodukte

Neben dem hier angeführten permanenten Dipolmoment gibt es noch das elektrische Dipolmoment, welches durch ein elektrisches Feld von außen induziert wird. Wenn kein äußeres Feld angelegt wird, ist das mittlere Dipolmoment einer Flüssigkeit, auch wenn die Moleküle polaren Charakter haben, wegen deren Rotationsbewegungen gleich Null. Das elektrische Feld, kann ein Verschieben der Ladungskerne in unpolaren Molekülen verursachen, sodass ein Dipolmoment entsteht. Die Polarisierbarkeit einer Substanz ist somit die Summe aus der Ladungsverschiebung im elektrischen Feld und den permanenten Dipolen.

Schwingt das angelegte Feld sehr schnell ( $\gg 50$  Hz), so sind die permanenten Dipole nicht mehr in der Lage den Schwingungen des Feldes zu folgen und deren Beitrag zur molaren Polarisation sinkt. Liegt die Frequenz im Bereich des sichtbaren Lichtes (750 THz – 400 THz [118]), dann sind nur noch die Elektronen schnell genug, um der schnellen Richtungsänderung zu folgen, sodass nur deren Beitrag für die Polarisation übrig bleibt (Abbildung 37) [119].

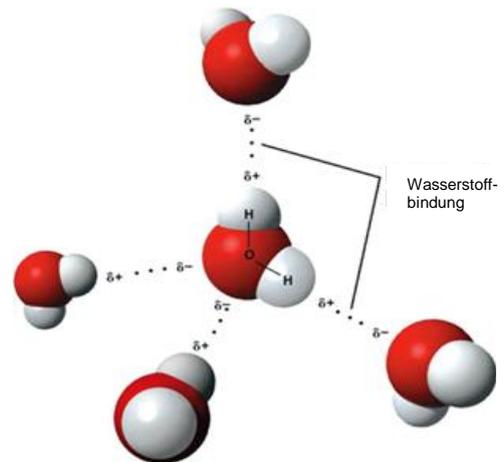


Abbildung 35: Wasserstoffbindung - Wasser

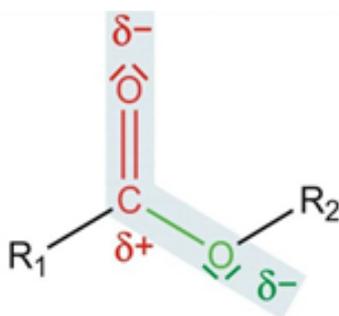
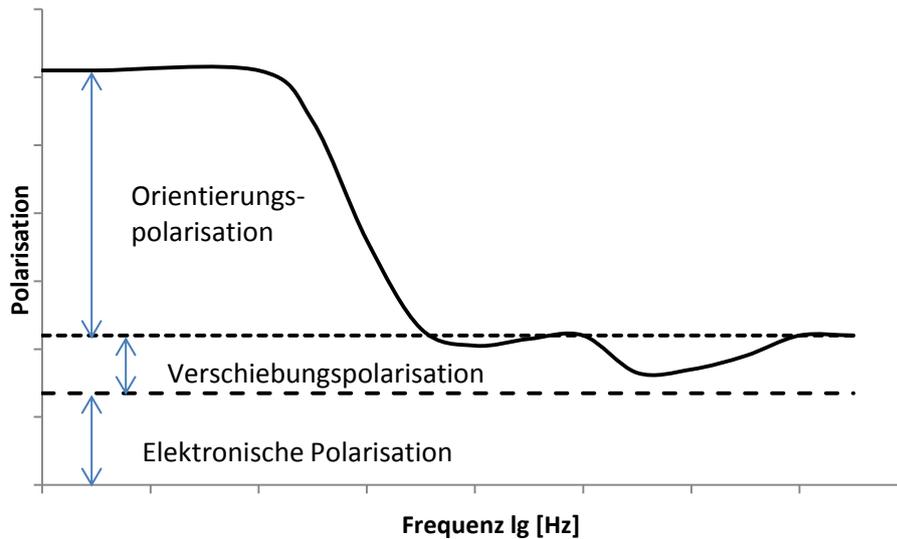


Abbildung 36: Polarität – Carbonsäure [120]

Damit gibt der Term  $\epsilon_r - n^2$  bei den Isolierflüssigkeiten neben dem Wassergehalt auch einen Hinweis zum Molekülaufbau. So besitzen die Alkane (paraffinische Mineralöle) wegen ihres tetraedischen Aufbaus, in dem alle vier Bindungen in alle Raumrichtungen gleich verteilt sind, praktisch kein Dipolmoment.

Die Ester besitzen wegen der höheren Elektronegativität des Carbonylsauerstoffs ein Dipol [120], welches je nach Kettenlänge und Anordnung des Sauerstoffes unterschiedlich ausgeprägt ist.



**Abbildung 37:** Polarisation in Abhängigkeit der Frequenz

In *Tabelle 19* und *Tabelle 20* sieht man, dass mit zunehmender Temperatur das  $\epsilon_r$  sinkt. Bei Zunahme der Temperatur reduziert der die Unordnung begünstigende Effekt der Wärmebewegung den Beitrag der permanenten Dipole.

Wird nur die Belastung des Dielektrikums durch das elektrische Feld betrachtet, so wäre ein Wassergehalt nahe der Sättigung, eine möglichst tiefe Betriebstemperatur und das Vorhandensein von permanenten Dipolmomenten wegen der Feldverdrängung [121] zu begrüßen, was am ehesten bei den synthetischen Estern der Fall ist.

Im Allgemeinen sind sowohl der Brechungsindex  $n$  als auch die relative Permittivität  $\epsilon_r$  komplexwertig. Da es sich hier um transparente Flüssigkeiten handelt, wird nur der Realteil betrachtet [116].

### 3.4 Grenz- Oberflächenspannung

Unter Grenzflächenspannung versteht man die Spannung an der Phasengrenze (Grenzfläche) zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten und unter Oberflächenspannung die Spannung an der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gasphase.

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten setzt sich aus polaren und dispersen Anteilen zusammen.

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_D$$

Der polare Anteil ( $\sigma_p$ ) wird verursacht durch

- Dipol-Dipol-Wechselwirkung
- Wasserstoffbrückenbindung
- Lewis Säure-Base-Wechselwirkung

und der disperse Anteil der Oberflächenspannung durch

- Van der Waals-Wechselwirkung [122].

Während die Oberflächenspannung des Wassers einen sehr hohen polaren Anteil besitzt, ist diese bei den bei Raumtemperatur flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen praktisch null.

Die Oberflächenspannung ist neben Dichte und Viskosität die dritte wesentliche Eigenschaft von Flüssigkeiten [123]. Ein Molekül, welches an der Phasengrenze lokalisiert ist, befindet sich in einem anderen energetischen Zustand als ein Molekül im Phaseninneren [124].

Im Inneren der Flüssigkeit ist die resultierende Kraft auf das Molekül gleich Null während an der Oberfläche die resultierende Kraft nach innen gerichtet ist. Um die Grenz- Oberfläche um  $dA$  zu vergrößern ist eine Arbeit von  $dW$  notwendig [125].

Daraus lässt sich folgende Definition ableiten:

$$\sigma = \frac{dW}{dA} = \frac{J}{m^2} = \frac{Nm}{m^2} = \frac{N}{m}$$

Da die Grenzflächenspannung die Spannung zwischen den beiden kondensierten Phasen darstellt, ist die Versuchung groß, sie durch Differenzbildung der Oberflächenspannung zu ermitteln.

Da aber zwischen den – wenn auch nicht mischbaren Flüssigkeiten – immer Wechselwirkungen bestehen, ist die bloße Subtraktion der Oberflächenspannungen zur Bestimmung der Grenzflächenspannung nicht zulässig. Wegen der Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeiten ist die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten immer kleiner, als die Differenz der Oberflächenspannungen beider Flüssigkeiten [126].

Ölalterungsprodukte wie Wasser, organische Säuren und polare Öloxidationsprodukte, die meist hydrophilen Charakter besitzen, senken die Grenzflächenspannung des Öles im System Wasser/Öl.

Die Grenzfläche wird mittels Tensiometer und der Ring-Methode bestimmt (Anhang: Analysen- und Bestimmungsmethoden *Punkt 16.8*). Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgt einerseits wie oben und zusätzlich über die Steighöhe in der Kapillare. Dadurch kann der bei unvollständiger Benetzung sich einstellende Kontaktwinkel ermittelt werden.

Nach [126] ergibt sich die Oberflächenspannung bei der Kapillarmethode aus der Steighöhe (h), der Dichte (ρ), der Fallbeschleunigung (g) und dem Röhrenradius (r) (G-11).

$$\sigma_K = \frac{h \cdot r \cdot g \cdot \rho}{2} \quad (G-11)$$

Bei unvollständiger Benetzung kommt der Kontaktwinkel ins Spiel. Ist die Oberflächenspannung, bestimmt mittels Tensiometer und die Steighöhe (h) bekannt, so kann der Kontaktwinkel (θ) berechnet werden (G-12), (G-13).

$$\sigma_K = \frac{h \cdot r \cdot g \cdot \rho}{2 \cdot \cos \theta} \quad (G-12)$$

$$\sigma_K = \sigma_T$$

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{h \cdot r \cdot g \cdot \rho}{2 \cdot \sigma_T} \right) \quad (G-13)$$

### 3.4.1 Grenz- Oberflächenspannung und Kontaktwinkel der untersuchten Isolierflüssigkeiten

*Tabelle 21* zeigt die Grenzflächenspannung (Wasser/Isolierflüssigkeit) der neuen, noch nicht verwendeten Isolierflüssigkeiten bei 20 °C. Die Grenzflächenspannung der natürlichen Ester ist am geringsten.

Isolierflüssigkeit	Grenzflächenspannung (σ <sub>G</sub> ) [mN/m] bei 20 °C	Oberflächenspannung (σ <sub>O</sub> ) [mN/m] bei 20 °C
<b>Wasser</b>		71,6
<b>Nynas Nytro 4000X</b>	39,0	30,2
<b>Envirotemp® FR3™ Fluid</b>	24,0	34,7
<b>Biotemp®</b>	23,9	31,8
<b>Midel® eN</b>	25,0	34,3
<b>Midel® 7131</b>	30,9	28,4
<b>BecFluid® 9902</b>	32,2	31,4
<b>Powersil® Fluid TR 50</b>	35,0	22,5

**Tabelle 21:** Grenzflächenspannung und Oberflächenspannung bei 20 °C

Die Oberflächenspannung mittels Tensiometer wurde bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt und die Werte auf die Temperatur von 80 °C extrapoliert (Abbildung 38). Die niedrigste Oberflächenspannung hat das Siliconöl (Tabelle 21, Abbildung 38).

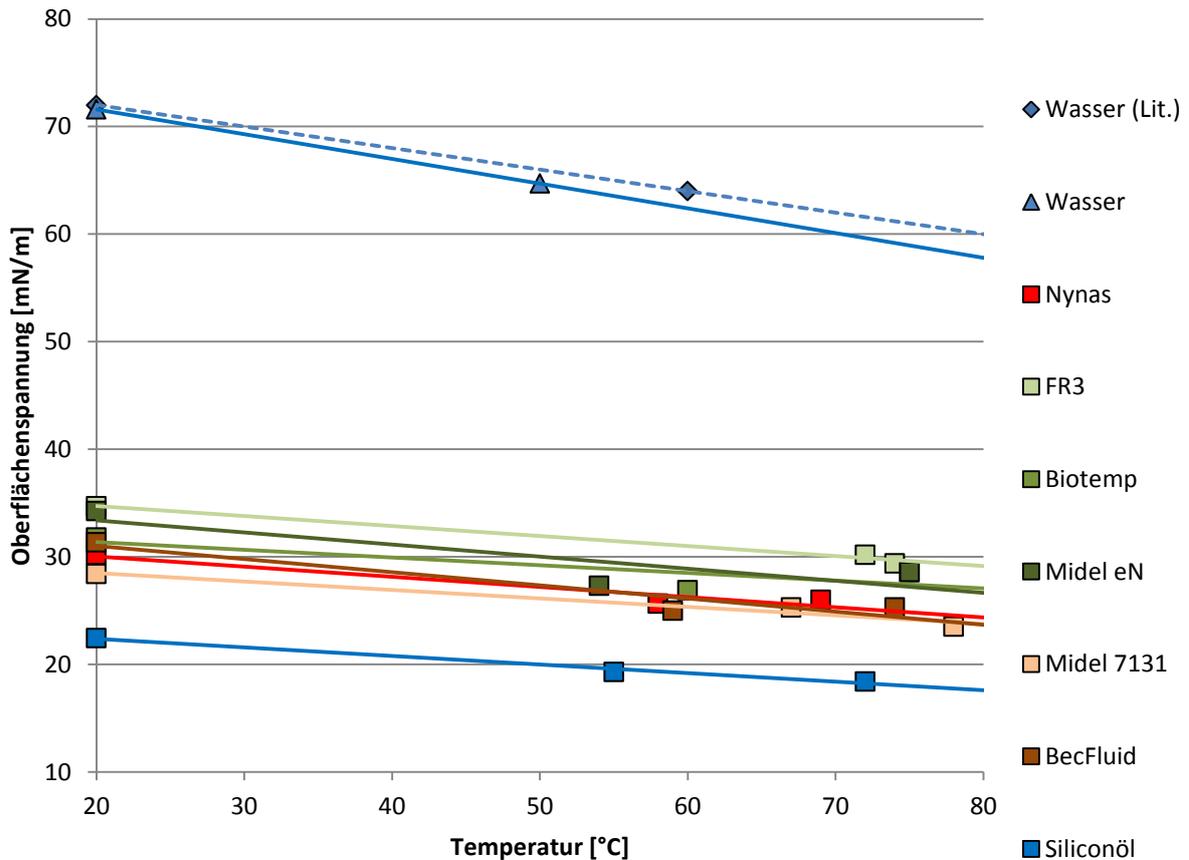


Abbildung 38: Oberflächenspannung bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt mittels Tensiometer

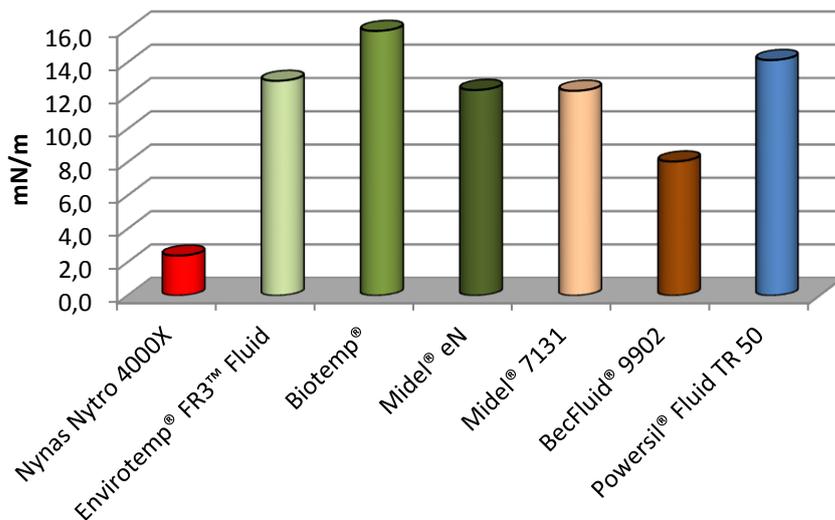
Wie bereits oben erwähnt, besteht an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten immer eine Wechselwirkung. Diese wird umso intensiver sein, desto mehr Moleküle in die Wechselwirkung eintreten.

Eine qualitative Beurteilung besteht darin, indem von der Differenz (Oberflächenspannung des Wassers minus Oberflächenspannung der Isolierflüssigkeit) die Grenzflächenspannung Wasser/Isolierflüssigkeit abgezogen wird.

Isolierflüssigkeit	$\sigma_{O,Wasser} - \sigma_{O,If}$ [mN/m] bei 20 °C	$(\sigma_{O,Wasser} - \sigma_{O,If}) - \sigma_{G,If}$ [mN/m] bei 20 °C
Nynas Nytro 4000X	41,4	2,4
Envirotemp® FR3™ Fluid	36,9	12,9
Biotemp®	39,8	15,9
Midel® eN	37,4	12,4
Midel® 7131	43,2	12,3
BecFluid® 9902	40,3	8,0
Powersil® Fluid TR 50	49,2	14,2

Tabelle 22: Differenzen der Oberflächenspannung zum Wasser und zur Grenzflächenspannung

Würde zwischen der Isolierflüssigkeit und dem Wasser keine Wechselwirkung bestehen, müsste der Wert in der rechten Spalte der Tabelle 22 Null sein. Je mehr hydrophile Substanzen enthalten sind, desto höher ist der Wert (Tabelle 22, Abbildung 39).



**Abbildung 39:** Differenz der Oberflächenspannung des Wassers zur Oberflächenspannung der Isolierflüssigkeit des Wassers minus Grenzflächenspannung der Isolierflüssigkeit

Der Kontaktwinkel wird mittels der Gleichung (G-13) berechnet und ist in *Tabelle 23* ausgewiesen.

Isolierflüssigkeit	Steig- höhe <sup>2</sup> [mm] [80 °C]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ] [80 °C]	Oberflächen- spannung [mN/m] [80 °C] Kapillar- methode	Oberflächen- spannung [mN/m] [80 °C] Tensiometer	Kontakt- winkel (θ) [°] [80 °C]
<b>Nynas Nytro 4000X</b>	18,0	821	21,0	23,0	24
<b>Envirotemp® FR3™ Fluid</b>	18,0	880	22,5	29,1	39
<b>Biotemp®</b>	17,0	874	21,1	27,1	39
<b>Midel® eN</b>	18,5	879	23,1	26,6	30
<b>Midel® 7131</b>	16,5	927	21,8	23,8	24
<b>BecFluid® 9902</b>	16,0	931	21,2	23,7	26
<b>Powersil® Fluid TR 50</b>	12,5	904	16,1	17,6	24

**Tabelle 23:** Berechnung des Kontaktwinkels

<sup>2</sup> Durchmesser der Kapillare: 580 µm

#### 4 Thermische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten

Nirgends liegen die Vorteile der alternativen Isolierflüssigkeiten gegenüber dem herkömmlichen Mineralöl so klar auf der Hand, wie bei den thermischen Eigenschaften. Vor allem der höhere Flamm- und Brennpunkt sind bedeutende sicherheitstechnische Assets. *Tabelle 24* zeigt eine Gegenüberstellung der thermischen Eigenschaften der unterschiedlichen Isolierflüssigkeiten. In [127] sind die thermischen Unterschiede der Isolierflüssigkeiten beschrieben.

Isolierflüssigkeit	Mineralöl	Natürlicher Ester <sup>3</sup>	Synthetischer Ester <sup>3</sup>	Siliconöl
Flammpunkt [°C] <sup>4</sup>	138 - 150	330	250 - 275	>250
Brennpunkt [°C] <sup>4</sup>	165 - 170	360	300 - 322	>340
Spezifische Wärmekapazität [J/(g x °C)]	1,88	1,82-1,85	1,82-1,86	1,51
Thermische Leitfähigkeit [J/(m x s x °C)]	0,15-0,17	0,18	0,25	0,15
Stockpunkt [°C]	-60 - -40	-21	-50	-55

**Tabelle 24:** Thermische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten



Für diverse Versuche wurden die Isolierflüssigkeiten in einer Kalorimeterbombe unter reiner Sauerstoffatmosphäre (30 bar) verbrannt (*Abbildung 40*). Unter diesen Rahmenbedingungen zündet die schlechteste Braunkohle, nicht jedoch der natürliche Ester C (Biotemp®). Hier musste der Ester mit Ethanol dotiert werden, um die Verbrennung zu starten. Noch extremer ist die Situation beim Siliconöl. Selbst bei den oben angeführten Verbrennungsbedingungen bildet sich eine Silikatkruste und die Verbrennung kommt zum Stillstand (*Abbildung 42*). Miyahara Hideyuki et al. erzielten in ihren Arbeiten ähnliche Ergebnisse [128].

**Abbildung 40:** Kalorimeterbombe



**Abbildung 42:** Siliconöl – selbsthemmende Verbrennung



**Abbildung 41:** Siliconöl – Blick in die Muffel bei 400 °C

Ein Blick in den Muffelofen zeigt, dass sich bei der Verbrennung des Siliconöles, solange die Verbrennung noch im Gang ist, weiße Schwaden aus fein verteiltem Siliciumdioxid entweichen,

<sup>3</sup> Durchschnittswerte

<sup>4</sup> Im offenen Tiegel

was für anwesendes Personal bei einem Gerätebrand ein Risiko darstellt (*Abbildung 41*). Wegen des schlechteren Wärmeabtransportes muss bei mit Askarelen betriebenen Geräten nach einer Neufüllung mit Siliconöl dies bei der Leistung berücksichtigt werden [72].

Untersuchungen bezüglich des Brandverhaltens an einem mit Midel 7131 gefüllten Transformators, wobei die Energie von außen zugeführt wurde, zeigten, dass die Isolierflüssigkeit sehr schwer entzündlich ist [129].

#### 4.1 Veränderung der thermischen Eigenschaften durch Vermischen

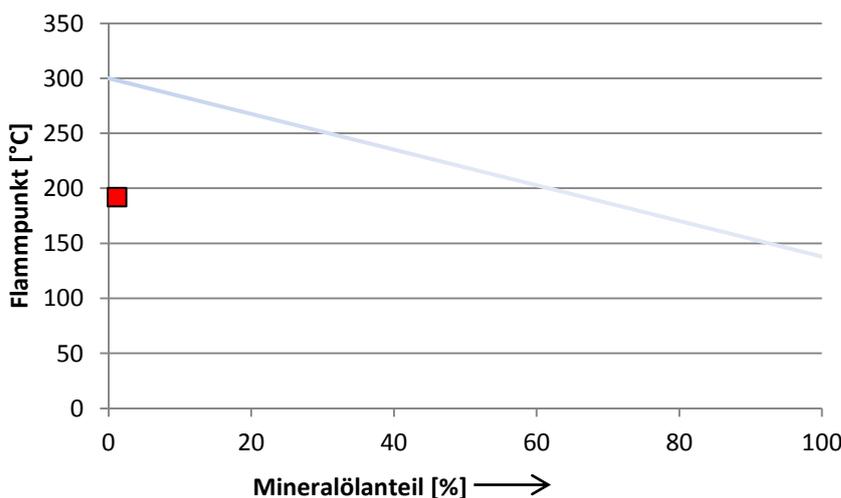


**Abbildung 43:** Homogene Phase nach Vermischung

Das Wiederbefüllen von ehemals mineralöhlhaltigen Betriebsmitteln mit alternativen Isolierflüssigkeiten wird von deren Herstellern stark propagiert. Dabei ist zu beachten, dass bezüglich Flamm- und Brennpunkt die Mischung nicht linear gerechnet werden darf. Wie zu erwarten werden diese Parameter zuerst von jenem Produkt, welches den niedrigeren Siedepunkt hat, dominiert. Nachstehend ein Versuch mit Silicon- und Mineralöl.

Hergestellt wurde eine Mischung aus Siliconöl und Mineralöl, wobei der Mineralölanteil 1,2 % betrug. In diesem Konzentrationsbereich scheinen die beiden Flüssigkeiten mischbar zu sein. Nach Rühren mit dem Magnetrührer ist nur eine Phase feststellbar. Während des Beobachtungszeitraumes (ca. 4 Stunden) erfolgte keine Phasentrennung (*Abbildung 43*). Eine deutliche Beeinflussung des Flammpunktes wird festgestellt. Hat Siliconöl einen Flammpunkt  $> 250\text{ °C}$  und Mineralöl einen von  $138\text{ °C}$  bis  $150\text{ °C}$ , so hat die Mischung einen von  $192\text{ °C}$ .

In [1] wird geschrieben: Grundsätzlich dürfen Isolierflüssigkeiten auf Mineralölbasis nicht mit Isolierflüssigkeiten auf synthetischer Basis vermischt werden (Vermischungsverbot).



**Abbildung 44:** Veränderung des Flammpunktes durch Vermischung

Eine Beschreibung in [130] gibt wohl an, dass der Transformator bei einem Isolierflüssigkeitswechsel vom Mineralöl zum synthetischen Ester (BecFluid® 9902) vollständig zu entleeren und vor der Wiederbefüllung mit dem Ester zu spülen ist; ein Hinweis, dass die thermischen Eigen-

schaften bei geringen Mengen an Mineralöl sich gravierend ändern können, ist jedoch nicht zu finden. FR3 beschreibt in [131] exakt die Vorgangsweise bei einer Wiederbefüllung eines zuvor mit Mineralöl gefüllten Transformators. Auffallend ist, dass hier sogar eine Spülung mit einem auf 50 bis 60 °C erwärmten FR3 empfohlen wird.

## 5 Biologische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten

Abbildung 45 zeigt eine aus der Literatur entnommene Zusammenstellung über die biologische Abbaubarkeit der unterschiedlichen Isolieröflüssigkeitsgruppen. Siliconöle sind biologisch nicht abbaubar.

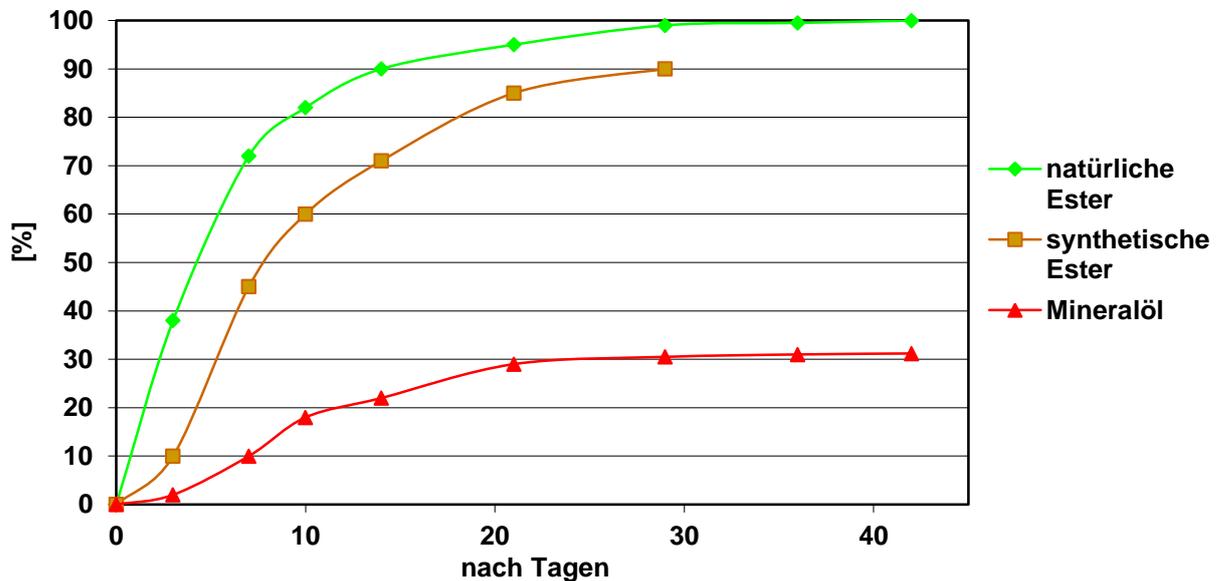


Abbildung 45: Biologische Abbaubarkeit

Ein großer Nachteil der Isolierflüssigkeiten auf Mineralölbasis liegt darin, dass sie neben dem Siliconöl in der freien Natur nur sehr schwer bis gar nicht abbaubar sind. Bei einem Gebrechen sind Umwelt, Wasser, Grundwasser und damit Fauna und Flora stark gefährdet. Ester sind wegen ihrer Beschaffenheit leichter abbaubar. Jedoch muss darauf geachtet werden, dass die Ester nicht schon während des Betriebes durch Hydrolyse (Verseifung) und Verharzung (Oxidation) chemisch zerstört werden.

Das sich die Ester im Gerät nicht, sehr wohl aber in der Natur abbauen, wird auf den Umstand des Wasserhaushaltes zurückgeführt [10]. Im Gerät ist durch das gute Wasseraufnahmevermögen der Ester die Umgebung für einen bakteriellen Abbau zu trocken.

Gerade für Windkraftanlagen, sowohl on-shore als auch off-shore, die meist in sensiblen Regionen situiert sind, ist es sehr wichtig, dass die Isolierflüssigkeiten, die sich sehr oft im Turmfuß, seltener in der Gondel befinden, biologisch gut abbaubar sind [132].

## 6 Elektrische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten

In [133] zeigen Eberhardt R. et al. vergleichende Teilentladungsmessungen im inhomogenen Feld. Bei diesen Verhältnissen zeigte das Mineralöl geringere Teilentladungen als die Ester. In [134] wird über Durchschlag- und Stoßspannungsmessungen im Vergleich Mineralöl und Midel 7131 berichtet. Dabei wurde auch Kraftpapier mit Nomex verglichen. Bei der Durchschlagspannung zeigte Midel 7131 bei größerem Elektrodenabstand schlechtere Ergebnisse. Der natürliche Ester Envirotemp® FR3™ Fluid soll angeblich seine elektrischen Eigenschaften über den gesamten Temperaturbereich bis -50 °C behalten [135].

### 6.1 Vergleichende Untersuchungen betreffend elektrischer Eigenschaften

#### 6.1.1 Elektrische Eigenschaften der untersuchten Isolierflüssigkeiten nach ÖVE/ÖNORM EN 60422

In *Tabelle 25* sind die Ergebnisse, bestimmt nach [71], gegenübergestellt.

Isolierflüssigkeit	Durchschlagspannung [kV]	Verlustfaktor (Tan Delta) (90 °C)	relative Permittivitätszahl (90 °C)	spezifischer Widerstand (90 °C) [GΩm]
<b>Nynas Nytro 4000X</b>	62	0,0011-0,0061	2,09-2,11	45,4-495,5
<b>Envirotemp® FR3™ Fluid</b>	>90	0,0352-0,0358	2,88	4,6-4,0
<b>Biotemp®</b>	90	0,0551-0,1001	2,82-2,83	2,0-3,4
<b>Midel® eN</b>	81	0,0171	2,84	9,5
<b>Midel® 7131</b>	83	0,0200-0,0468	2,97-2,99	3,0-9,5
<b>BecFluid® 9002</b>	82	0,0047-0,0054	3,03	2,7-3,4
<b>Siliconöl Powersil® Fluid TR 50</b>	66	0,0070	2,44-2,86	148

*Tabelle 25: Elektrische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten*

### 6.2 Durchschlagspannung in Abhängigkeit des Wassergehaltes

Beim Mineralöl hängt die Durchschlagspannung stark vom Wassergehalt ab und bricht bei einem Wassergehalt von 30 bis 50 ppm richtig ein [136], [137]. Die Ester vertragen bei gleicher Durchschlagspannung grundsätzlich einen höheren Wassergehalt.

*Abbildung 46* zeigt, dass

- ✓ die alternativen Isolierflüssigkeiten grundsätzlich einen höheren Wassergehalt vertragen bevor die Durchschlagfestigkeit einknickt.
- ✓ mit Zunahme des Wassergehaltes die Durchschlagfestigkeit im Allgemeinen sinkt.

Alternative Isolierflüssigkeiten zeigen bei Erreichen des kritischen Wassergehaltes einen noch abrupteren Einbruch der Durchschlagfestigkeit als das Mineralöl. Während die Reduktion der Festigkeit beim Mineralöl zwar früher beginnt, erfolgt der Abfall aber nicht so rasant. Dies ist bei der Überwachung von mit alternativen Isolierflüssigkeiten gefüllten Geräten zu beachten.

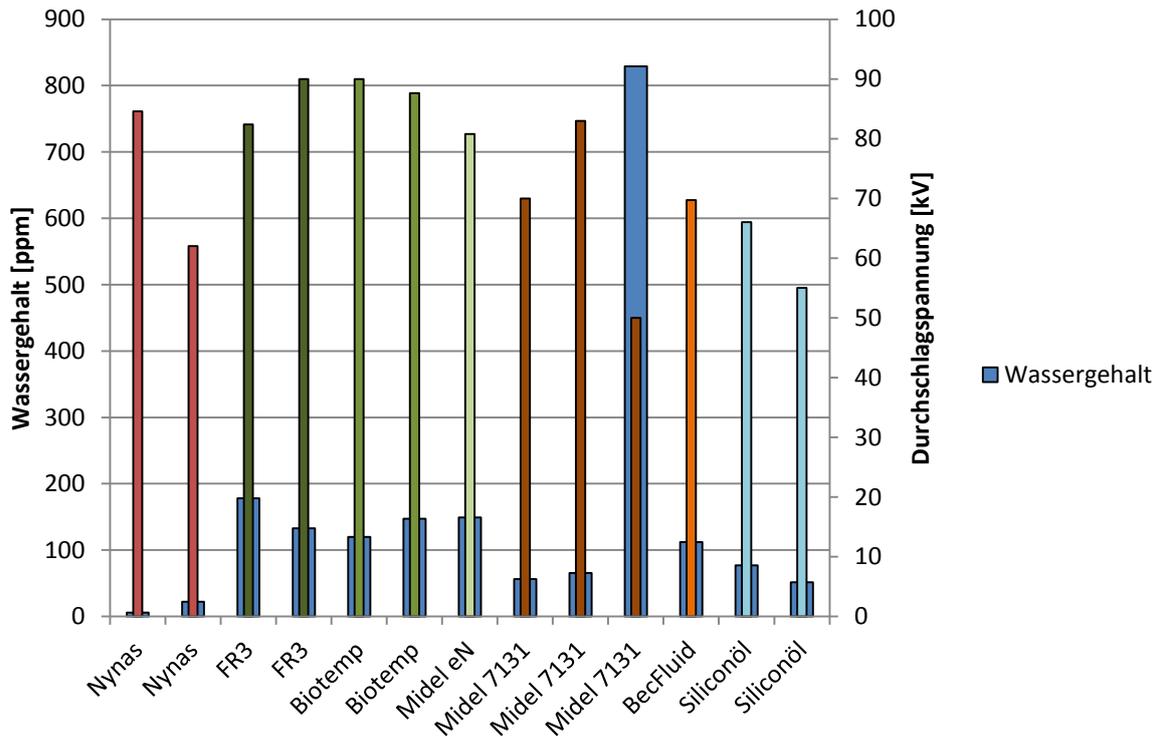


Abbildung 46: Durchschlagsspannung in Abhängigkeit des Wassergehaltes

### 6.3 Neigung zur Gasbildung

Teilentladungen sind mitunter ein Ergebnis der Schadgasproduktion und deren Anwesenheit in der Isolierflüssigkeit. Ist die Isolierflüssigkeit in der Lage dieses Gas zu absorbieren, so stehen diese „Gasblasen“ für Teilentladungen nicht zur Verfügung. Paraffinische Mineralöle haben den Vorteil der besseren Oxidationsstabilität, neigen aber mehr zur Gasbildung [138]. Die angeführte Gasbildungsneigung wird auch in [139] bestätigt. Weitere wesentliche Einflussfaktoren sind die umgebende Atmosphäre und die Temperatur, während nach den Ergebnissen aus [139] die Feuchtigkeit zu vernachlässigen ist. Bekannt ist, dass polyaromatische Verbindungen die Gasbildung deutlich reduzieren. Diese sind aber wegen ihrer karzinogenen Wirkung bezüglich Personenschutzes nicht unproblematisch [16]. Aromaten können bei Zutritt von Sauerstoff und Licht zu einer beschleunigten Alterung führen [140]. Laut Testing Guide von Cooper [141] besitzt FR3 wegen der vielen ungesättigten chemischen Bindungen die Möglichkeit, Wasserstoff welcher durch Teilentladung entstanden ist, zu binden. Sollte FR3 diese Eigenschaft wirklich besitzen, so ist das nicht ganz unproblematisch, da dieser Wasserstoff bei einer DGA Analyse als Marker nicht zur Verfügung steht.

## 7 Isolierflüssigkeiten in Wechselwirkung mit Trafowerkstoffen

Chemische Wechselwirkungen zwischen dem Dielektrikum und den verwendeten Trafowerkstoffen sind unerwünscht. Ein wesentliches Merkmal einer guten Isolierflüssigkeit aus chemischer Sicht ist, dass sie sich möglichst inaktiv gegenüber den mit ihr in Kontakt stehenden Materialien verhält. Die wichtigsten Trafobaustoffe sind [1]:

- Eisen
- Buntmetalle – vorwiegend Kupfer
- Cellulose (Papier, Pressboard)
- Holz
- Klebstoffe
- Kunststoffe

In [142] (Basisflüssigkeiten für Schmierstoffe) wird von Problemen der Schmierstoffe auf Esterbasis wegen ihrer geringen Verträglichkeit mit Elastomeren und Lacken berichtet. Besonders die niedrigviskosen Ester, die für dünnflüssige Metallbearbeitungsöle und Spindelöle verwendet werden, sollen sich gegenüber Dichtungs- und Isoliermaterialien sehr aggressiv verhalten.

### 7.1 Korrosionen verursacht durch die Isolierflüssigkeit (korrosiver Schwefel)

Die Korrosionsneigung der Isolierflüssigkeit ist ein entscheidender Parameter. Gerade die jüngste Vergangenheit um die Jahrtausendwende hat gezeigt, wie schnell ein längst erledigt geglaubtes Kapitel wieder aufleben kann. Der korrosive Schwefel führte in manchen Ländern zu alarmierenden Ausfällen. Als Hauptverursacher wurde das Dibenzylsulfid herausgefunden. Es gibt aber auch andere Schwefelverbindungen, die durch Bildung von Kupfersulfid die elektrische Festigkeit der Feststoffisolierung herabsetzen. In diesem Unterkapitel wird das Verhalten der diversen Schwefelverbindungen in den unterschiedlichen Isolierflüssigkeiten untersucht. Die Schwefelmoleküle in der Isolierflüssigkeit können sowohl negative als auch positive Auswirkungen auf die Isolierflüssigkeit haben. Je größer deren Wirkung als Inhibitor, desto korrosiver sind sie gegenüber Kupfer [101].

Isolieröle auf Mineralölbasis können Schwefelverbindungen enthalten, die mit dem Kupfer der Wicklungen einwertiges Kupfersulfid [143] bilden. Kupfer (I)-sulfid ist ein blaues bis grauschwarzes Pulver welches den Strom gut leitet [144]. Die Schwefelverbindungen in den Isolierflüssigkeiten, die zu den Kupfersulfidablagerungen führen, werden als „korrosiver Schwefel“ bezeichnet. Um diesen Sachverhalt auch für die alternativen Flüssigkeiten abzuklären, wurden diese einer Prüfung nach [145] unterzogen, wobei die Proben unterschiedlich vorbehandelt wurden. Transformatoren, die Isolierflüssigkeiten mit korrosivem Schwefel enthalten, unlackierte Kupferleiter besitzen, unter hoher Last (Temperatur) betrieben werden und ein abgeschlossenes Kühlsystem besitzen (geringer Sauerstoffgehalt im Öl), sind besonders gefährdet. Das im Papier ausgeschiedene Kupfersulfid ist elektrisch leitend und vermindert dadurch die Isoliereigenschaften des Papiers. Dadurch kam es zu Beschädigungen an Transformatoren, deren Einsatzzeit erst fünf bis sieben Jahre betrug [146], [147], [148], [149].

Obwohl neue Raffinieretechniken eine deutliche Reduktion der Schwefelverbindungen in den Mineralölen mit sich brachten, ist die Anzahl der Transformatoren, die positiv auf korrosivem Schwefel getestet wurden, gestiegen. Ob dieser Umstand durch neue Rohölquellen oder durch neue Raffinerieprozesse verursacht wird, ist nicht bekannt [148]. In dieser Literaturstelle werden auch EDX-Untersuchungen angeführt, die zeigen, dass es sich hier um ein Kupfer(I)sulfid handelt.

Alle Untersuchungen erfolgten exakt nach [145] (Insulating Liquids – Test method for detection of potentially corrosive sulfur in used and unused insulating oil). Bei dieser Methode wird ein mit einer Lage Papier umwickelter Kupferstreifen in der Isolierflüssigkeit 72 Stunden bei 150 °C in einem abgeschlossenen Gefäß behandelt. Weitere Einflussparameter (Geräteabschluss, Betriebsbedingungen etc.), wie in [150] beschrieben und zusätzlich mögliche Schwefelquellen

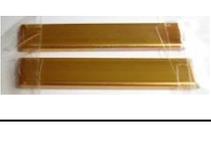
(Transformatorwerkstoffe [146]), werden damit nicht berücksichtigt. Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurden Methoden entwickelt, die im *Punkt 16.5* beschrieben sind.

7.1.1 Bestimmung des korrosiven Schwefels mit Luft als Flüssigkeitsabschluss (a)

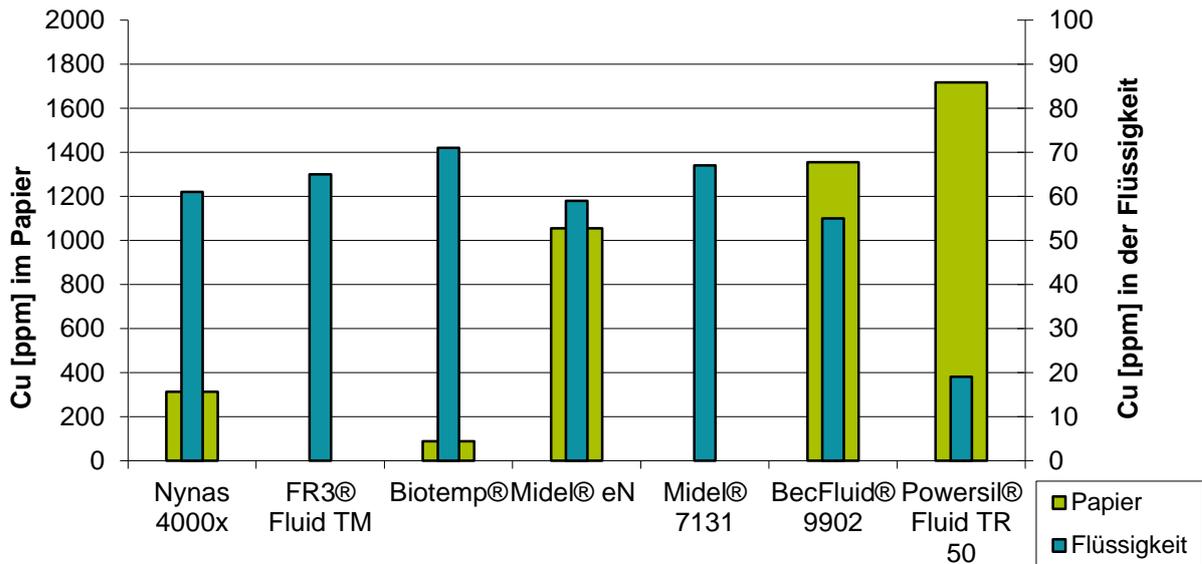
In diesem Fall ist der Raum zwischen Flüssigkeit und Verschluss mit Umgebungsluft gefüllt.

7.1.1.1 Ergebnisse - Luftabschluss

Zur Beurteilung, ob die Isolierflüssigkeit korrosive Schwefelverbindungen enthält oder potenziell schwefelkorrosiv ist, wird sowohl der Kupferstreifen als auch der Papierstreifen herangezogen.

<b>Behandlungsart:</b>	<b>Luftabschluss</b>			
Isolierflüssigkeit	Mineralöl Nynas 4000X	Natürlicher Ester Envirotemp® FR3™	Natürlicher Ester Biotemp®	Natürlicher Ester Midel® eN
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	313	0	88	1055
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	61	65	71	59
Isolierflüssigkeit	Synthetischer Ester Midel®7131	Synthetischer Ester BecFluid®	Siliconöl Wacker® TR50	
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	0	1355	1718	
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	67	55	19	

**Tabelle 26:** Korrosiver Schwefel – Luft als Flüssigkeitsabschluss



**Abbildung 47:** Korrosiver Schwefel – Luft als Flüssigkeitsabschluss – Kupfergehalt

Nach [148] ist das Ergebnis nicht mehr so eindeutig. Eindeutig keinen korrosiven Schwefel zeigen die restlichen Isolierflüssigkeiten. *Abbildung 47* bestätigt [145] – also kein korrosiver Angriff.

Die verwendeten Isolierflüssigkeiten zeigten kein korrosives Verhalten (*Tabelle 26*). Kupferleiter behandelt mit Nynas 4000X und mit Midel 7131 zeigten eine multi – coloured Oberfläche, die jedoch nach [145] nicht als potenziell schwefelkorrosiv zu bezeichnen ist, da am Papier noch keine Veränderungen feststellbar sind.

7.1.2 Bestimmung des korrosiven Schwefels mit Stickstoff als Flüssigkeitsabschluss (b)

Um einen hermetischen Abschluss gegenüber der Atmosphäre quasi zu simulieren, wurden die Isolierflüssigkeiten mit Stickstoff gestrippt und unter Stickstoffatmosphäre verschlossen. Die Behandlung erfolgte wie unter 7.1. beschrieben. Beim Siliconöl wurde beim Strippen eine massive Schaumbildung beobachtet.

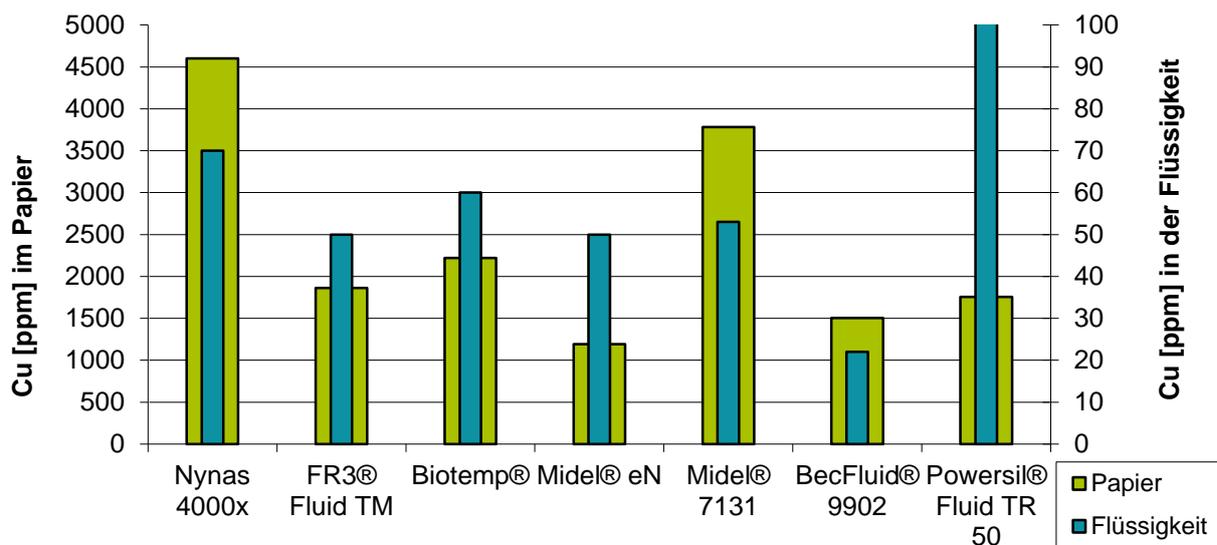
7.1.2.1 Ergebnisse - Stickstoffabschluss

Behandlungsart:	Gestrippt mit Stickstoff und Stickstoffabschluss			
Isolierflüssigkeit	Mineralöl Nynas 4000X	Natürlicher Ester Envirotemp® FR3™	Natürlicher Ester Biotemp®	Natürlicher Ester Midel® eN
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	4601	1861	2222	1192
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	70	50	60	50

Isolierflüssigkeit	Synthetischer Ester Midel®7131	Synthetischer Ester BecFluid®	Siliconöl Wacker®TR50
Aussehen Papier			
Aussehen Kupferleiter			
Kupfer im Papier [ppm]	3784	1503	1754
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	53	22	113

**Tabelle 27:** Korrosiver Schwefel – Stickstoff als Flüssigkeitsabschluss

Die Ergebnisse entsprechen weitgehend jenen, wie sie unter 7.1.1.1. beschrieben sind. Ausgeprägter ist das Ergebnis jedoch bei der Isolierflüssigkeit Midel 7131. Diese zeigt gegenüber „Luftabschluss“ noch deutlichere „Anlassfarben“ (Tabelle 27). Nach ASTM D 130/IP [148] entspricht dies der Einstufung 2c bis 3b.



**Abbildung 48:** Korrosiver Schwefel – Stickstoff als Flüssigkeitsabschluss – Kupfergehalt

Dies ist durchaus überraschend, wird bei inertem Gasabschluss, wie es mit Stickstoff der Fall ist, doch ein geringerer Angriff erwartet. Auch die Kupferwerte im Papier zeigen keinen Vorteil des Stickstoffabschlusses (Abbildung 48).

### 7.1.3 Bestimmung des korrosiven Schwefels nach Dotierung mit elementarem Schwefel und Schwefelverbindungen

Hier wurden die Isolierflüssigkeiten mit drei unterschiedlichen Schwefelverbindungen dotiert, um die Kupfersulfidbildung unter bekannten Rahmenbedingungen zu untersuchen. Die Einwaage wurde so gewählt, dass die Dosierung 4-5 mg Schwefel pro 15 ml Isolierflüssigkeit betrug. Der weitere Versuchsablauf entsprach der Vorschrift [145].

7.1.3.1 Dotierung mit elementarem Schwefel (c)

Zu erwarten war, dass Kupfer mit dem Schwefel zu Kupfersulfid reagiert (RG- 7).



7.1.3.1.1 Ergebnisse – Dotierung mit elementarem Schwefel

Der Kupferleiter zeigt bei allen Probanden mit Ausnahme von BecFluid massiven chemischen Angriff und deutliche Kupfersulfidbeläge. Alle Proben, außer jene vom BecFluid, sind somit der Beurteilungsklasse 4a – 4c nach [145] zuzuordnen. Deutlich unterschiedliches Verhalten zeigen die Papierproben. Die Probe mit der Isolierflüssigkeit Nynas 4000X zeigt starke Kupfersulfidablagerungen über den gesamten Bereich.

<b>Behandlungsart: Dotierung mit elementarem Schwefel</b>				
Isolierflüssigkeit	Mineralöl Nynas 4000X	Natürlicher Ester Envirotemp® FR3™	Natürlicher Ester Biotemp®	Natürlicher Ester Midel® eN
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	144859	10519	50921	10730
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	46	68	51	53
Isolierflüssigkeit	Synthetischer Ester Midel®7131	Synthetischer Ester BecFluid®	Siliconöl Wacker®TR50	
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	14153	1230	4065	
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	52	49	52	

Tabelle 28: Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Schwefel

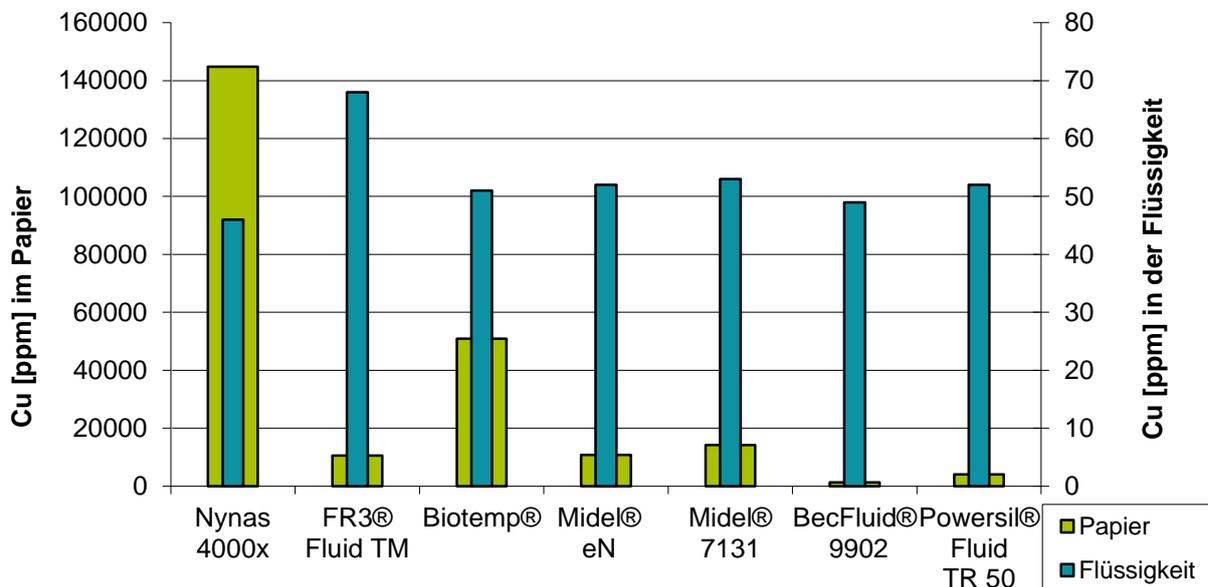


**Abbildung 49:** Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit Schwefel

Die Proben der Isolierflüssigkeiten Biotemp, Midel eN und Siliconöl zeigen über den gesamten Bereich mäßig verteiltes Kupfersulfid.

Die Proben der Isolierflüssigkeit FR3 zeigt nur an jenen Stellen Kupfersulfidablagerungen, die unmittelbar mit den Kanten des Kupferleiters in Berührung standen. Nicht nur zu Ablagerungen, sondern zu einer totalen Zerstörung des Papiers kommt es durch die Isolierflüssigkeit Midel 7131 dotiert mit elementarem Schwefel. Kaum beeinflusst sind die Proben vom BecFluid (Tabelle 28). Dies ist überraschend, da beide Isolierflüssigkeiten (synthetische Ester) den gleichen Grundstoff (Pentaerythritol) enthalten.

Eine Korrelation zwischen visueller Beurteilung und analytisch bestimmtem Kupfergehalt ist mit Ausnahme beim Siliconöl erkennbar (Abbildung 50). Auch die Verfärbung der Isolierflüssigkeiten gibt Hinweise auf die Wirkung des Schwefels. So zeigt BecFluid (B<sub>S1</sub>) kaum eine Verfärbung, was weitestgehend auch der Beurteilung des Kupferleiters und der Papierproben entspricht (Abbildung 49).

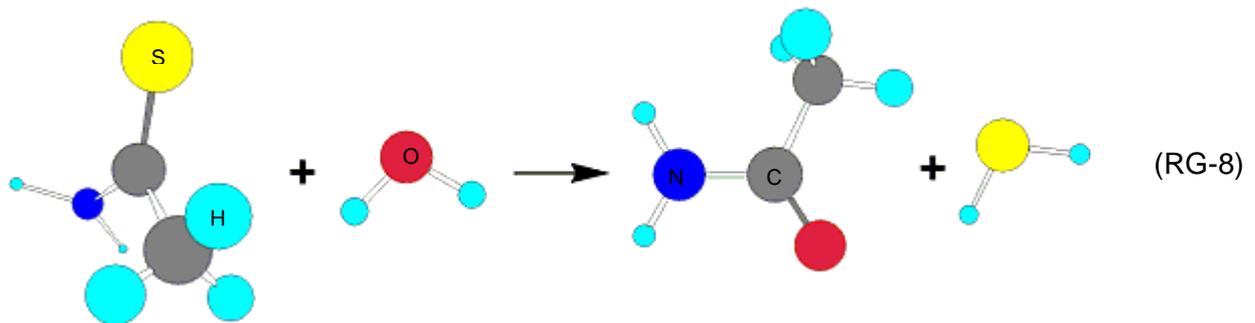


**Abbildung 50:** Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Schwefel – Kupfergehalt

### 7.1.3.2 Dotierung mit Thioacetamid (d)

Thioacetamid ( $C_2H_5NS$ ) bildet unter Aufnahme von Wasser Acetamid und gibt Schwefelwasserstoff ab (RG-8). Dieser Schwefelwasserstoff reagiert mit dem Kupfer zu Kupfersulfid und Wasserstoff (RG-9).

Thioacetamid wird in der qualitativen Analyse als Ersatz für Schwefelwasserstoff verwendet [151] und dient unter anderem auch als Kupfernachweis. Die Einwaage betrug 10-11 mg pro 15 ml Isolierflüssigkeit, was einen Schwefelgehalt von 4-5 mg entspricht.



#### 7.1.3.2.1 Ergebnisse – Dotierung mit Thioacetamid

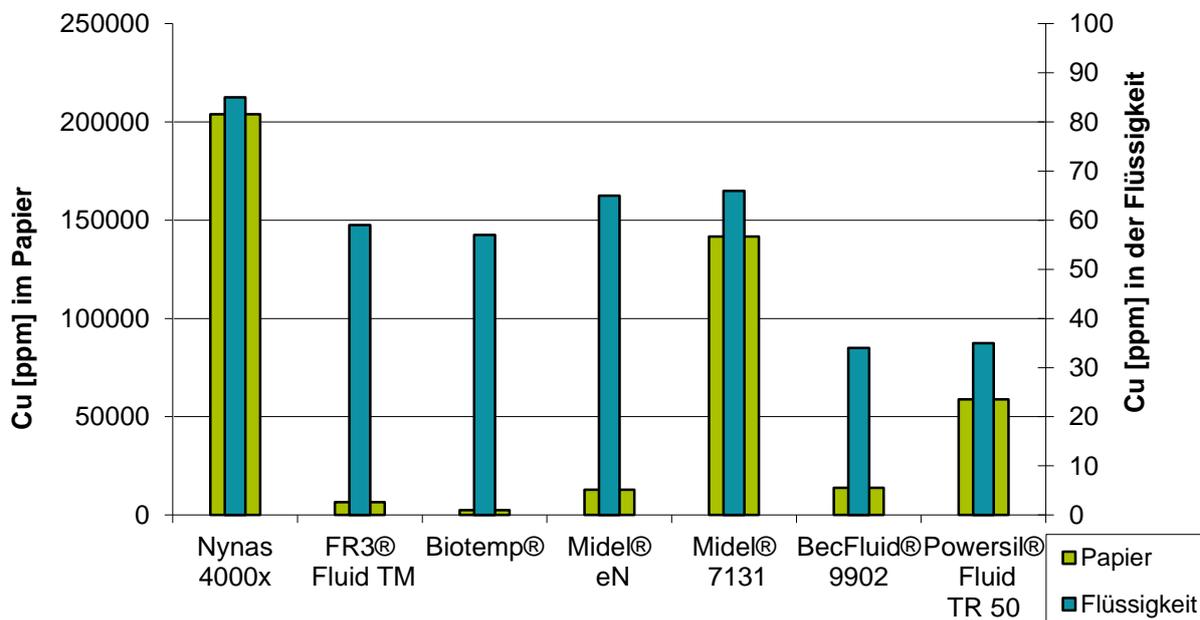
Massiver korrosiver Angriff an den Kupferleitern unabhängig von der Art der Isolierflüssigkeit. Die Papierproben stellen sich nach der Behandlung wieder sehr unterschiedlich dar. Die Behandlung mit Nynas 4000X hatte massive Kupfersulfidablagerungen zur Folge. Besonders dramatisch ist das Ergebnis nach der Behandlung mit Midel 7131. Neben einer starken Deposition von Kupfersulfidkristallen wurde auch die Struktur des Papiers derart geschädigt, sodass es spröde und brüchig wurde. Das Papier behandelt mit FR3 ist visuell mittelmäßig und jenes behandelt mit Biotemp ist schwach mit Kupfersulfid kontaminiert. Weder Ablagerungen noch strukturelle Veränderungen können am Papier nach der Behandlung mit Midel eN festgestellt werden (Tabelle 29).

Behandlungsart:	Dotierung mit Thioacetamid			
Isolierflüssigkeit	Mineralöl Nynas 4000X	Natürlicher Ester Envirotemp® FR3™	Natürlicher Ester Biotemp®	Natürlicher Ester Midel® eN
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	203867	6555	2480	12866
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	85	59	57	65
Isolierflüssigkeit	Synthetischer Ester Midel®7131	Synthetischer Ester BecFluid®	Siliconöl Wacker®TR50	

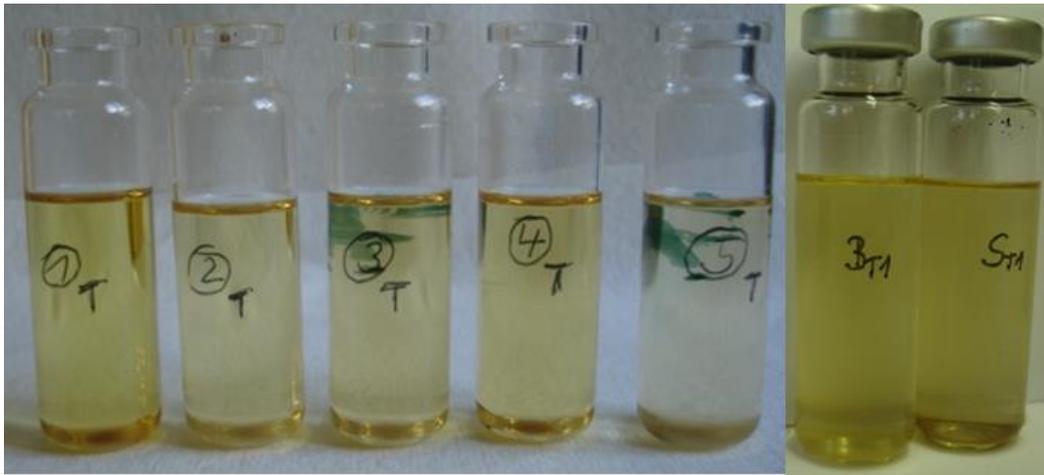
Aussehen Papier			
Aussehen Kupferleiter			
Kupfer im Papier [ppm]	141735	13858	58833
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	66	34	35

**Tabelle 29:** Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Thioacetamid

Im Großen und Ganzen korreliert die visuelle Beurteilung mit den am Papier gefundenen Kupferwerten. Beim Midel eN ist jedoch der ermittelte Wert höher als der visuell festgestellte. Da am Papier überhaupt keine Ablagerungen festzustellen ist, wird ein äußerst niedriger Kupferwert erwartet (*Abbildung 51*). Für die hohen Kupfergehalte im Papier ist die Farbänderung in den Isolierflüssigkeiten noch relativ gering (*Abbildung 52*). Bei den Proben Nynas (1<sub>T</sub>) und Siliconöl (S<sub>T1</sub>) ist ein deutlicher Bodensatz (Schlamm) zu erkennen.



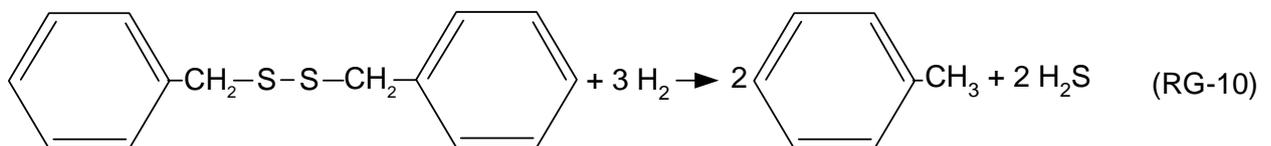
**Abbildung 51:** Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Thioacetamid – Kupfergehalt



**Abbildung 52:** Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit Thioacetamid

#### 7.1.4 Dotierung mit Dibenzyldisulfid

Dibenzyldisulfid ( $C_{14}H_{14}S_2$ ) ist eine in Wasser, nicht jedoch in Benzol, Ether und heißem Ethanol lösliche Substanz. Dibenzyldisulfid wird als Antioxidans und Antischlammittel für Petroleumöle und Erdwaxe sowie als Hochdruckzusatz zu Schneidölen, als Additiv zur Grenzschichtbildung von Schmierstoffen [152] und als Zusatz zu Siliconölen verwendet [153]. Wegen seiner Eigenschaft als Antioxidans war Dibenzyldisulfid ein nicht unbedingt unerwünschter Begleitstoff der Isolierflüssigkeiten. Erst als weltweit [154] Schäden festgestellt wurden, die in Zusammenhang mit Dibenzyldisulfid standen, wurde diese chemische Verbindung aus den Isolierölen (Mineralölen) verbannt. Die korrosiven Eigenschaften gegenüber Kupfer werden in [155] beschrieben. Dibenzyldisulfid kann mit Wasserstoff Schwefelwasserstoff entwickeln (RG-10), welcher wiederum sich mit Kupfer zu Kupfer (I)-sulfid umsetzt [145], [156].



Wegen der Wichtigkeit dieser chemischen Verbindung wurden drei Versuchsserien mit unterschiedlichen Konzentrationen an DBDS (Dibenzyldisulfid) angesetzt. Damit wurde das gesamte mögliche vorkommende Konzentrationsspektrum abgedeckt.

##### 7.1.4.1 Versuchsserie (a) (1050 mg Dibenzyldisulfid pro kg Isolierflüssigkeit) (e)

Die Einwaage an Dibenzyldisulfid betrug bei dieser ersten Versuchsserie 17-18 mg pro 15 ml ( $\approx 1050 \text{ mg/kg}$ ) Isolierflüssigkeit was einem Schwefeläquivalent von 4-5 mg pro 15 ml Schwefel entspricht.

##### 7.1.4.1.1 Ergebnisse – Dotierung mit 1050 mg/kg Dibenzyldisulfid

Die Papierproben verhalten sich wieder teilweise sehr unterschiedlich. Die Proben behandelt mit Nynas 4000X und Midel 7131 zeigen deutliche Ablagerungen von Kupfersulfid. Die Papierprobe behandelt mit Biotemp zeigt nur an den Stellen, wo das Papier an den Kanten am Kupferleiter anlag, Ablagerungen von Kupfersulfid. Auf den Papierproben behandelt mit FR3 Midel eN, BecFluid und Siliconöl sind keine Kupfersulfidablagerungen ersichtlich (Tabelle 30). Überraschend ist, dass die Papierprobe vom Siliconöl mehr analytisch bestimmtes Kupfer enthält als Midel 7131 (Abbildung 54). Obwohl manche Isolierflüssigkeiten bereits eine bestimmte Eigenfärbung haben, können bei Biotemp ( $3_{12}$ ) und Midel 7131 ( $5_{12}$ ) eine leichte und beim Siliconöl ( $S_{D12}$ ) eine deutliche zusätzliche Verfärbung festgestellt werden (Abbildung 53).

Behandlungsart:		Dotierung mit Dibenzyldisulfid (ca. 1050 ppm)			
Isolierflüssigkeit	Mineralöl Nynas 4000X	Natürlicher Ester Envirotemp® FR3™	Natürlicher Ester Biotemp®	Natürlicher Ester Midel® eN	
Aussehen Papier					
Aussehen Kupferleiter					
Kupfer im Papier [ppm]	61060	3892	9533	3286	
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	43	41	29	16	
Isolierflüssigkeit	Synthetischer Ester Midel®7131	Synthetischer Ester BecFluid®	Siliconöl Wacker®TR50		
Aussehen Papier					
Aussehen Kupferleiter					
Kupfer im Papier [ppm]	3333	2905	5484		
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	27	24	48		

Tabelle 30: Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 1050 mg/kg Dibenzyldisulfid



Abbildung 53: Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit 1050 mg/kg DBDS

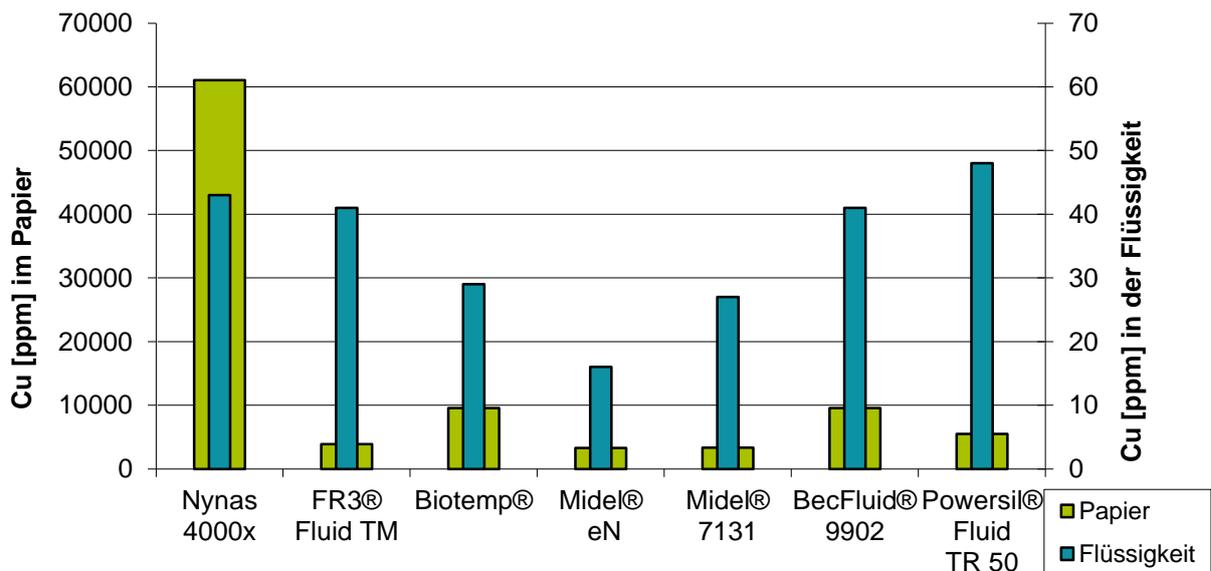


Abbildung 54: Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 1050 mg/kg Dibenzylsulfid – Kupfergehalt

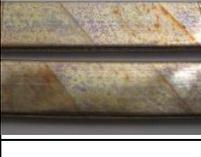
#### 7.1.4.2 Versuchsserie (b) (150 mg Dibenzylsulfid pro kg Isolierflüssigkeit) (f)

Bei dieser Versuchsserie wurden die Proben mit 150 mg Dibenzylsulfid pro kg Isolierflüssigkeit dotiert, was einem Schwefelgehalt von ca. 39 mg pro kg Isolierflüssigkeit entspricht. Diese Konzentration kann bei im Betrieb befindlichen Transformatoren durchaus enthalten sein [155].

##### 7.1.4.2.1 Ergebnisse – Dotierung mit 150 mg/kg Dibenzylsulfid

Gegenüber der Versuchsserie (a) zeigen die Proben deutlich geringere Kupfer (I)-sulfid – Ablagerungen. Die Kupferleiter der Proben Nynas 4000X, FR3, Biotemp und Midel eN verhalten sich sehr ähnlich. Der Kupferleiter der Probe Midel 7131 hat sich praktisch nur verfärbt und jener der Probe BecFluid zeigte kaum eine Veränderung gegenüber dem Ausgangszustand. Überhaupt keine Veränderung zeigt der Kupferleiter vom Siliconöl (Tabelle 31). Von den

Papierproben zeigt die Probe Nynas 4000X am deutlichsten Kupfersulfidkristallausscheidungen. Die Probe Midel 7131 zeigt eine stärkere, die Proben FR3, Biotemp und Midel eN eine schwächere bis kaum wahrnehmbare Braunfärbung des Papiers. Die Papierprobe der Proben BecFluid und Siliconöl zeigen keine Veränderungen. Die visuelle Beurteilung stimmt auch in der Größenordnung mit der analytisch bestimmten Kupfermenge überein (Abbildung 56). Deutliche Verfärbung und Niederschlag beim Siliconöl ( $S_{D22}$ ) (Abbildung 55).

<b>Behandlungsart: Dotierung mit Dibenzyldisulfid (ca. 150 ppm)</b>				
Isolierflüssigkeit	Mineralöl Nynas 4000X	Natürlicher Ester Envirotemp® FR3™	Natürlicher Ester Biotemp®	Natürlicher Ester Midel® eN
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	12313	1590	2950	3307
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	63	31	42	39
Isolierflüssigkeit	Synthetischer Ester Midel®7131	Synthetischer Ester BecFluid®	Siliconöl Wacker®TR50	
Aussehen Papier				
Aussehen Kupferleiter				
Kupfer im Papier [ppm]	4167	1156	2250	
Kupfer in der Flüssigkeit [ppm]	38	29	25	

**Tabelle 31:** Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 150 mg/kg Dibenzyldisulfid



Abbildung 55: Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit 150 mg/kg DBDS

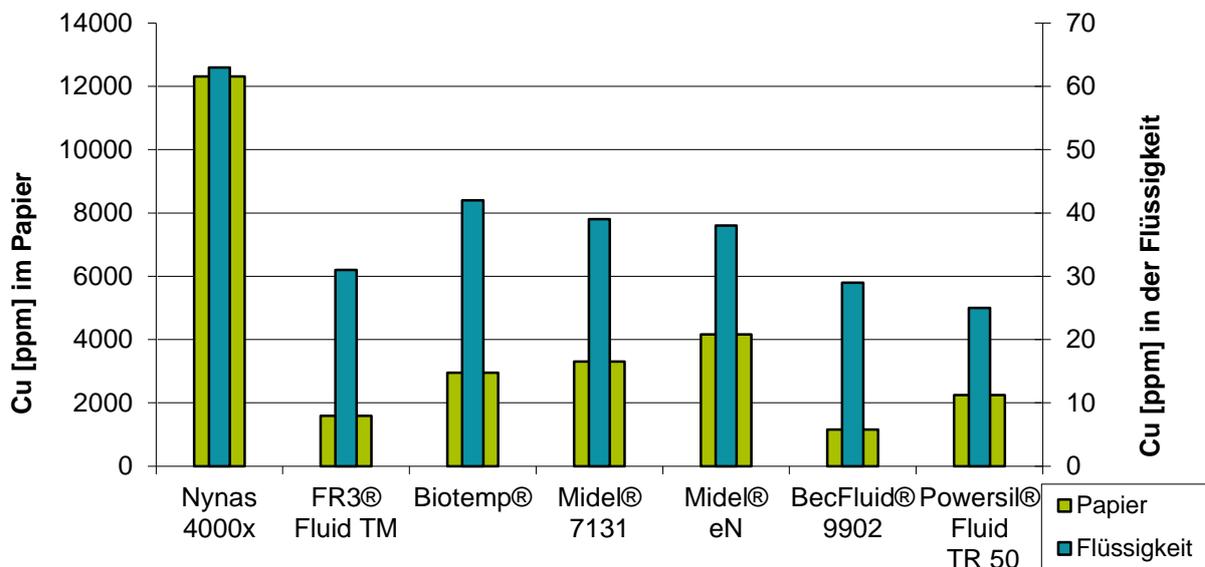


Abbildung 56: Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 150 mg/kg Dibenzyldisulfid – Kupfergehalt

#### 7.1.4.3 Versuchsserie (6) (5 mg Dibenzyldisulfid pro kg Isolierflüssigkeit) (g)

Mit dem 5 ppm-Wert liegt man bereits am Grenzwert von < 5 ppm [157]. Dies entspricht einem Schwefelgehalt von ca. 1,3 mg/kg Isolierflüssigkeit.

##### 7.1.4.3.1 Ergebnisse – Dotierung mit 5 mg/kg Dibenzyldisulfid

Erkennbare Kupfersulfidablagerungen am Papier des Mineralöles und des Esters Midel 7131. Überraschenderweise ergibt die analytische Kupferbestimmung bei der Probe Midel 7131 einen höheren Kupferwert als jene vom Mineralöl, obwohl optisch dies so nicht zu erkennen ist (Tabelle 32). Jedenfalls muss mit dem Grenzwert von 5 ppm vorsichtig umgegangen werden, wenn auch bei diesen Versuchsserien mit einer weit höherer Temperatur (150 °C), wie sie bei einem Betriebsmittel unter normalen Bedingungen nicht vorkommt, gearbeitet wurde. Eine Bestimmung des Kupfergehaltes in der Isolierflüssigkeit wurde bei dieser Versuchsserie nicht durchgeführt. Auch die Kupferleiter sind weitestgehend – mit Ausnahme vom BecFluid –

angegriffen. Die Isolierflüssigkeiten zeigten nach der Behandlung kaum eine visuelle Veränderung gegenüber dem Neuöl (*Abbildung 57*).

<b>Behandlungsart:</b>		<b>Dotierung mit Dibenzylsulfid (ca. 5 ppm)</b>			
Isolierflüssigkeit	Mineralöl Nynas 4000X	Natürlicher Ester Envirotemp® FR3™	Natürlicher Ester Biotemp®	Natürlicher Ester Midel® eN	
Aussehen Papier					
Aussehen Kupferleiter					
Kupfer im Papier [ppm]	2500	1765	1656	1420	
Isolierflüssigkeit	Synthetischer Ester Midel®7131	Synthetischer Ester BecFluid®	Siliconöl Wacker®TR50		
Aussehen Papier					
Aussehen Kupferleiter					
Kupfer im Papier [ppm]	8077	1683	1630		

**Tabelle 32:** Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 5 mg/kg Dibenzylsulfid



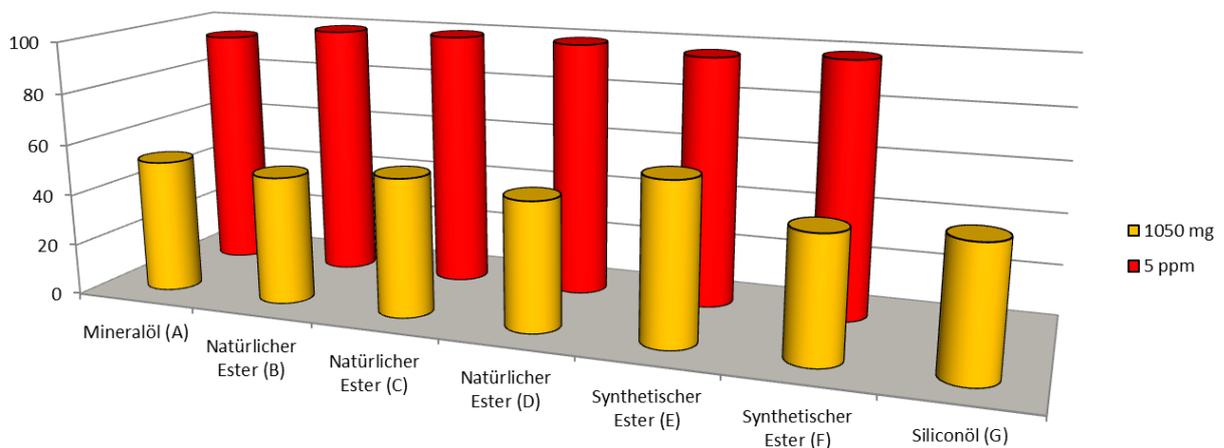
**Abbildung 57:** Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit 5 mg/kg DBDS

#### 7.1.4.4 Abbau des Dibenzylsulfid (DBDS) durch die thermische Behandlung

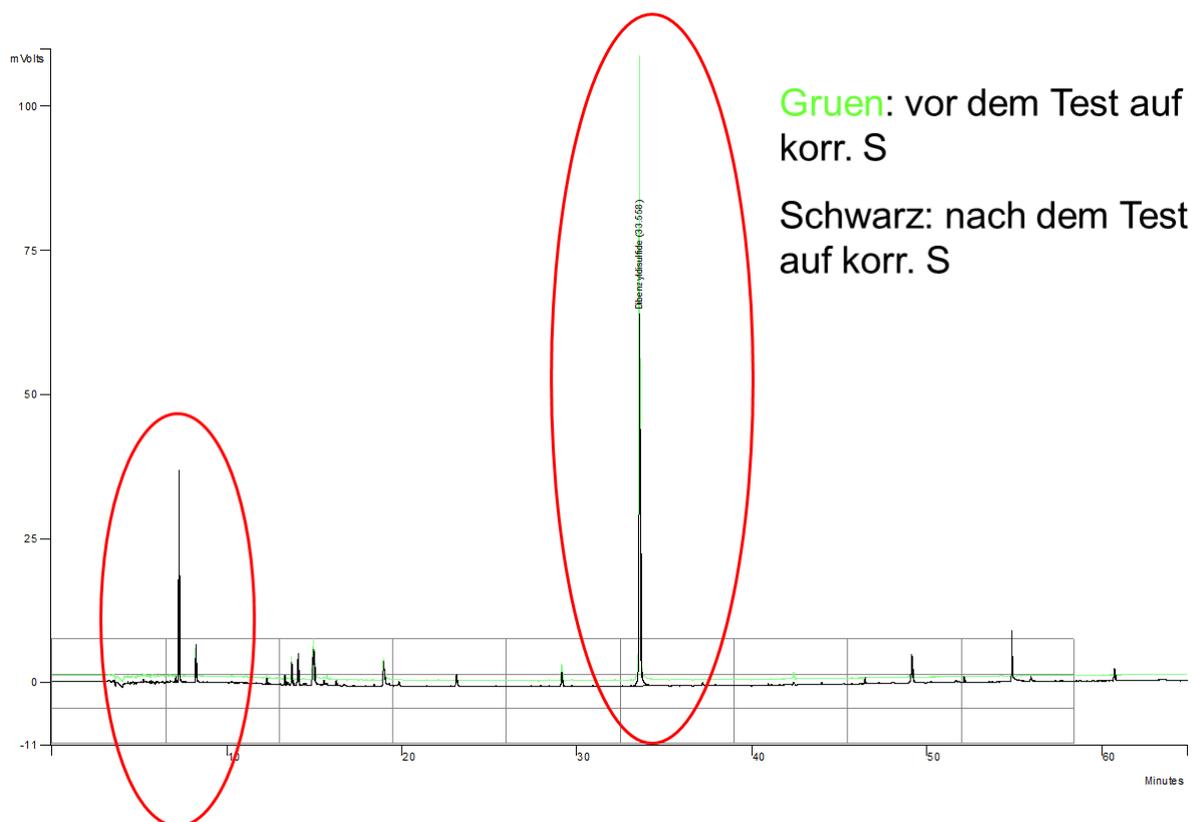
Über den Abbau des Dibenzylsulfids soll festgestellt werden, ob sich die Abnahme des Dibenzylsulfids in den verschiedenen Isolierflüssigkeiten unterschiedlich verhält und ob eine Korrelation zwischen Dibenzylsulfidabbau und Kupfersulfidabscheidung gegeben ist.

Dazu wurden die Isolierflüssigkeiten aus den Versuchsserien 7.1.4.1 und 7.1.4.3 (mit Ausnahme des Siliconöles) nach dem Versuch auf ihren DBDS Gehalt hin untersucht. Die Bestimmung erfolgt mit einer Gerätekombination bestehend aus Gaschromatographen und einem ECD zur Detektion [158]. Abbildung 59 zeigt ein entsprechendes Chromatogramm. Das Chromatogramm zeigt bei ca. 5 Minuten einen Peak (Dibenzylmercaptan) der als Spaltprodukt zu identifizieren ist. Der Hauptpeak liegt bei einer Retentionszeit von ca. 33 Minuten.

Die Auswertung zeigt, dass zwischen der Kupfersulfidabscheidung und der Abnahme an DBDS keine Korrelation vorhanden ist (Abbildung 58). Beim hohen Startwert (1050 ppm) war die Abbaurrate ca. 50 % und beim niedrigen Startwert (5 ppm) zwischen 90 und 99 %.



**Abbildung 58:** DBDS – Abbau in [%]



**Abbildung 59:** Bestimmung des DBDS mit GC-ECD [157]

In [157] wird ein Verfahren zur DBDS Entfernung vorgestellt, welches an mehreren Transformatoren im In- und Ausland bereits sehr erfolgreich eingesetzt wurde.

#### 7.1.5 Zusammenstellung der visuellen Beurteilung

Abbildung 60 zeigt eine Matrix der visuellen Auswertung. Die Großbuchstaben stehen für die Isolierflüssigkeit und die Kleinbuchstaben stehen für die Behandlungsmethoden. Links oben stehen die Isolierflüssigkeiten mit den Behandlungsmethoden, die die schlechtesten (korrosivsten) Ergebnisse zeigten und rechts unten, jene mit den besten Ergebnissen. Aus den Farbnuancen von Rot über Gelb nach Grün kann die Beeinflussung der Proben durch die Isolierflüssigkeiten abgeschätzt werden. Als gegen korrosiven Angriff am besten geeignete Isolierflüssigkeit hat sich die Isolierflüssigkeit BecFluid herausgestellt.

Zu erwähnen ist, dass das hier eingesetzte Midel 7131 einen Wassergehalt von 829 ppm hatte. Inwieweit der hohe Wassergehalt die Ergebnisse beeinflusst ist nicht geklärt.

## Isolierflüssigkeiten in Wechselwirkung mit Trafowerkstoffen

Papier	massive Ablagerungen an Cu <sub>2</sub> S	geringe Ablagerungen an Cu <sub>2</sub> S	Ablagerungen von Cu <sub>2</sub> S an den Kanten	Verfärbung	keine Verfärbung
starker korrosiver Angriff	[A,c] [E,c] [G,c] [A,d] [E,d] [A,e] [E,e]	[C,c] [D,c]	[B,c] [C,e] [G,d]	[C,d]	[B,d] [B,e]
leichter korrosiver Angriff			[F,d]	[B,f] [C,f]	[D,d] [D,e] [D,f] [D,g]
starke Verfärbung		[A,f] [A,g]		[E,b]	[B,g] [C,g] [E,f] [G,e]
leichte Verfärbung				[A,a] [E,a] [A,b] [E,g]	[G,a] [F,c] [G,b] [F,f] [G,g]
keine Verfärbung				[B,b]	[B,a] [C,a] [D,a] [F,a] [G,f] [C,b] [D,b] [F,b] [F,e] [F,g]

Abbildung 60: Auswertematrix der visuellen Beurteilung

### 7.1.6 Gegenüberstellung der Kupferwerte von den Papierproben

Bei der Darstellung der Diagramme (Abbildung 61, Abbildung 62, Abbildung 63) muss darauf geachtet werden, dass die Ordinate logarithmisch eingezeichnet ist. Abbildung 61 zeigt den Kupfergehalt im Papier in Abhängigkeit von der Art der Isolierflüssigkeit. Durch die logarithmische Darstellung sind die Unterschiede nicht so deutlich erkennbar. Eine bessere Übersicht zeigt hier schon Abbildung 62. Hier werden die alternativen Isolierflüssigkeiten direkt mit dem Mineralöl verglichen. Bei fast allen Proben liegt der Kupfergehalt im Papier unter jenem vom Mineralöl. Ein deutlicher Hinweis, dass Mineralöl als Fluid sich in Bezug auf korrosives Verhalten wesentlich schlechter verhält, wenn schwefelhaltige Substanzen in der Isolierflüssigkeit enthalten sind oder von außen in die Isolierflüssigkeit eingetragen werden. Als aggressivste Substanzen haben sich in der Reihenfolge Thioacetamid, Schwefel und DBDS in hoher Konzentration herausgestellt (Abbildung 63).

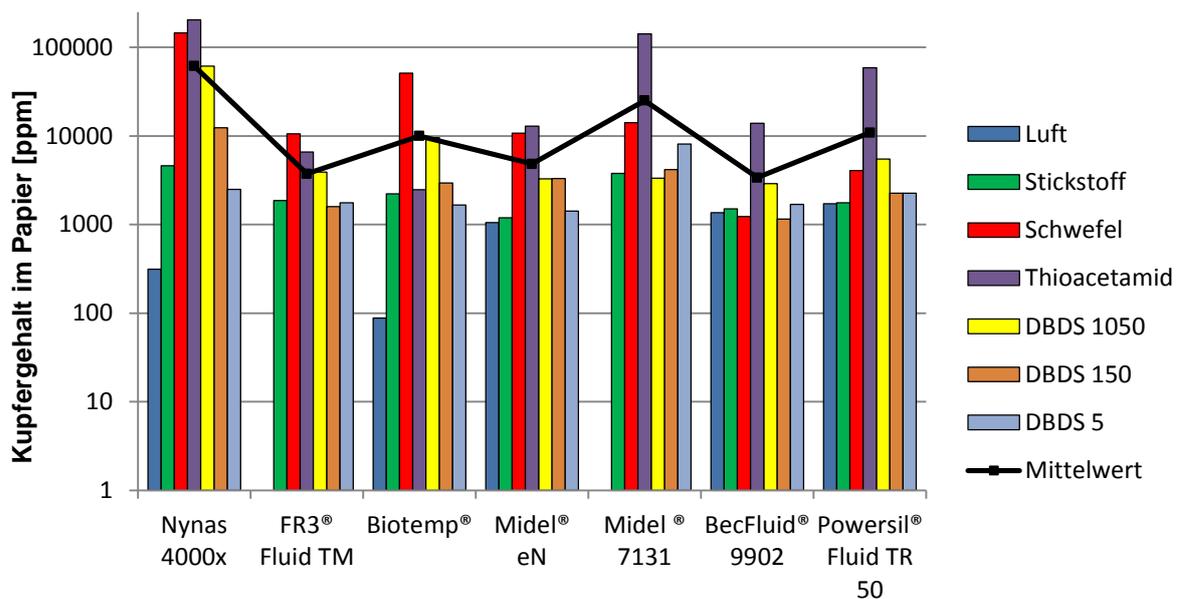


Abbildung 61: Kupfergehalt im Papier

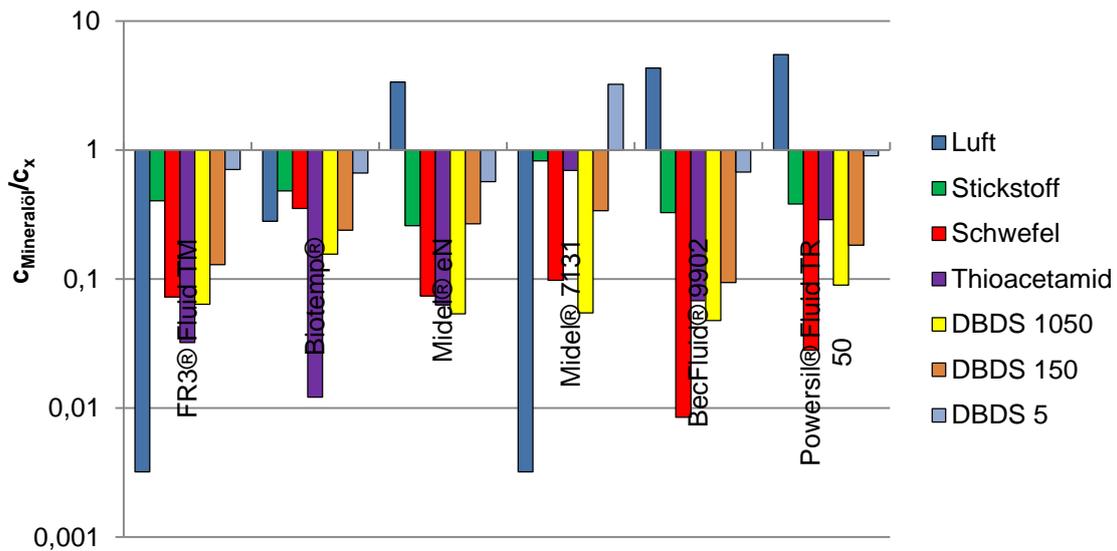


Abbildung 62: Kupfergehalt im Papier im Vergleich zum Mineralöl<sup>5</sup>

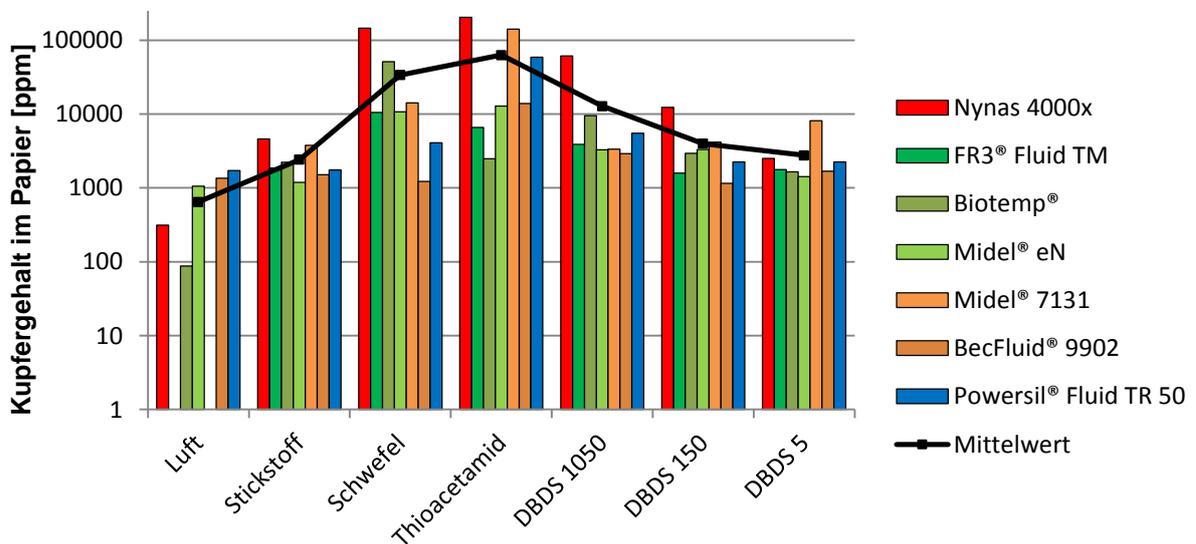


Abbildung 63: Kupfergehalt im Papier in Abhängigkeit der Behandlung

### 7.1.7 Korrelation zwischen Kupfergehalt im Papier und Kupfergehalt in der Isolierflüssigkeit

Eine Korrelation zwischen dem Kupfergehalt in der Isolierflüssigkeit und dem Kupfergehalt im Papier ist kaum gegeben (Abbildung 64). Damit ist eine Hochrechnung vom Kupfergehalt in der Isolierflüssigkeit auf jenen des Papiers, wie es beim Wassergehalt möglich ist, nicht zulässig.

<sup>5</sup>  $c_x$  ...Konzentration im Papier der jeweiligen alternativen Isolierflüssigkeit

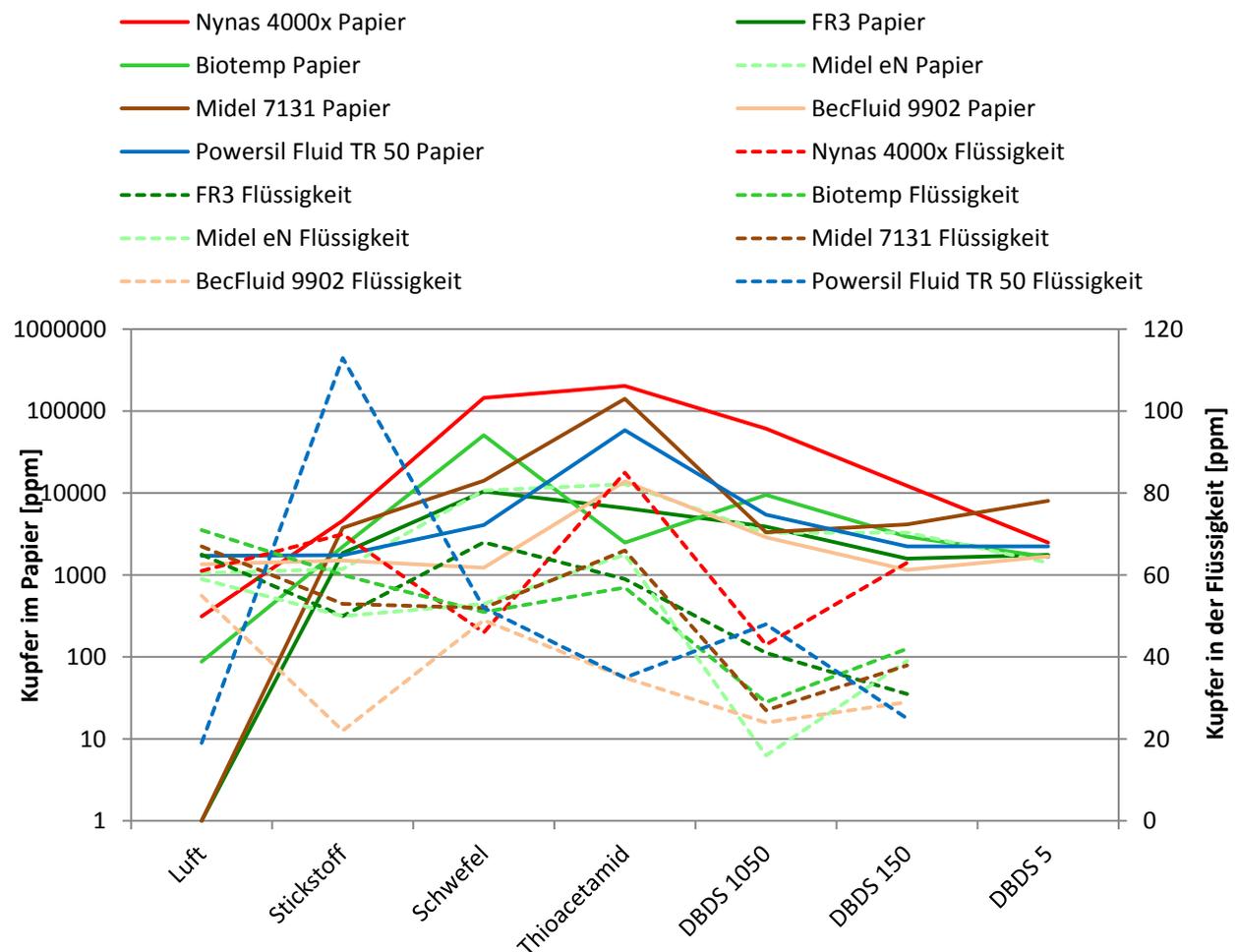


Abbildung 64: Kupfergehalte von Isolierflüssigkeit und Papier

### 7.1.8 Ermittlung des Kupfergehaltes am Papier über die elektrische Leitfähigkeit

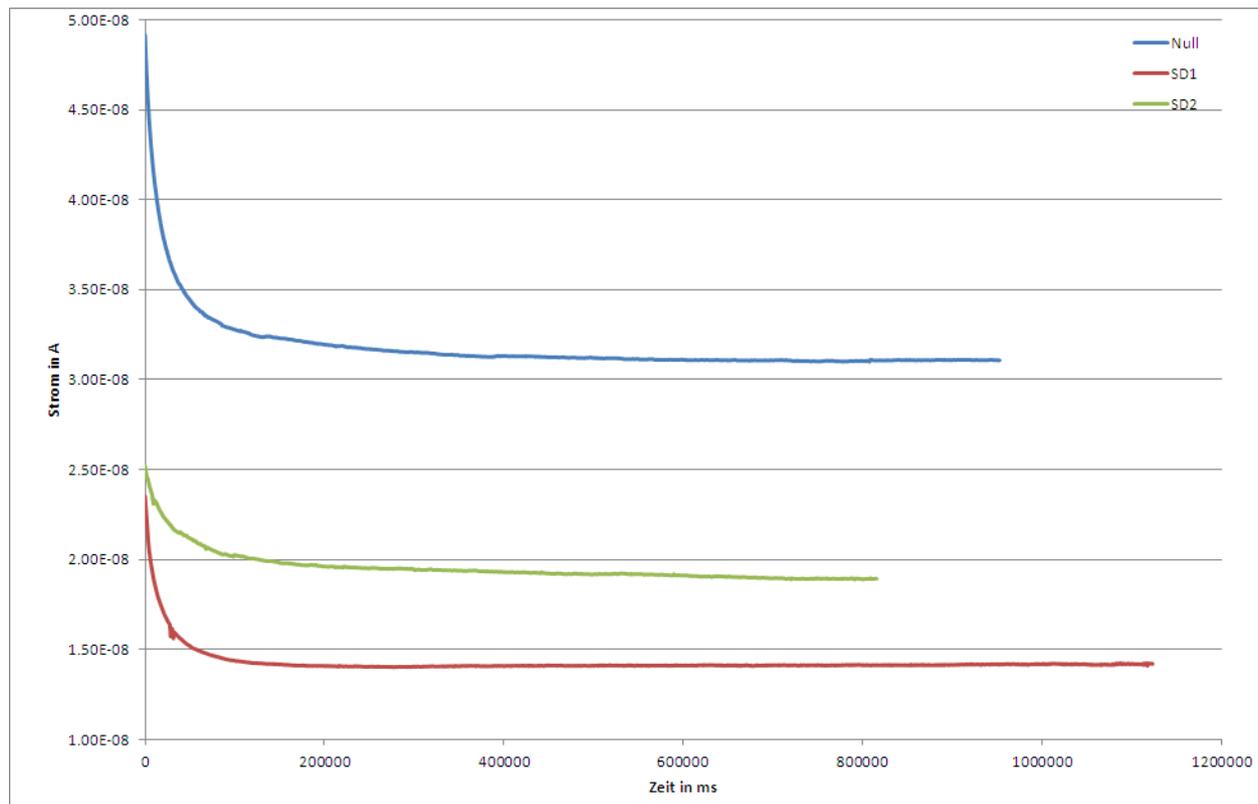
Durch die Ablagerung von Kupfersulfid müsste die Leitfähigkeit des Papiers deutlich erhöht werden. Dies ist ja auch die Ursache von Schäden an Transformatoren im Zusammenhang mit der Problematik des korrosiven Schwefels.

Ziel sollte sein, von der visuellen Beurteilung, welche immer einen subjektiven Beigeschmack hat, zu einer objektiven Messung zu kommen. Diesbezügliche Messungen wurden am Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement der TU Graz mit Unterstützung von Herrn Dipl.-Ing. Dr. Thomas Judendorfer durchgeführt (Versuchsaufbau: Punkt 16.9). Die Messspannung bei der ersten Versuchsserie (Abbildung 65) betrug 800 V. Prinzipiell ist die Gleichstromleitfähigkeit abhängig von der Beanspruchungsdauer und nähert sich asymptotisch einen stabilen Wert [159]. Abbildung 65 zeigt drei aufgenommene Kurven. Anhand des Abfalles des Stroms und der Steigung der Kurve kann auf den Anteil an polaren Molekülen, die durch die Spannung zuerst ausgerichtet werden, geschlossen werden.

Blaue Linie: Reines Trafopapier

Grüne Linie: Papier aus einem Silikonölversuch (Kupfergehalt 5484 ppm)

Rote Linie: Papier aus einem Silikonölversuch (Kupfergehalt 2250 ppm)



**Abbildung 65:** Kurvenverlauf bei Gleichstrombelastung

Alle drei Kurven zeigen am Beginn den für die Dipolorientierung typischen Kurvenverlauf. Auffallend ist, dass sich die Kurven den Erwartungen gegenüber entgegengesetzt verhalten. Das Papier mit dem höchsten Kupfergehalt zeigt den geringsten Strom, die „Nullprobe“ den höchsten.

### Ursachen könnten sein:

- ✓ Unterschiedlicher Wassergehalt der Proben. Die „Nullprobe“ ist nicht mit Isolierflüssigkeit imprägniert und kann somit mehr Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen. Der starke Abfall des Stromes am Beginn könnte ein Hinweis sein.
- ✓ Die Geometrie der Papierstreifen ist unterschiedlich. Die Streifen stammen aus den Versuchen zur Wechselwirkung mit den Trafowerkstoffen.
- ✓ Da hier mit sehr kleinen Strömen gearbeitet wird, ist auch die Abschirmung entscheidend und wurde eventuell zu wenig beachtet.

Bei einer zweiten Versuchsserie wurden neue, eigens für diesen Versuch hergestellte Elektroden eingesetzt und die Versuche bei einer Spannung von 300 V durchgeführt. Die Papierstreifen wurden getrocknet und die Länge auf ein einheitliches Maß zugeschnitten. Gegenüber der ersten Versuchsserie konnte bei der Probe Nynas 4000X, 1050 ppm ein wesentlich höherer, von der Blindprobe unterschiedlicher Strom gemessen werden. So lag der Strom bei dieser Probe im Bereich von  $7,5 \times 10^{-2}$  Ampere. Die Ergebnisse schwankten aber dermaßen, sodass sie keine Rückschlüsse auf den quantitativen Kupfergehalt des Papiers erlauben.

## 7.2 Wechselwirkung mit der Feststoffisolierung (Papier) im Zuge eines Alterungsversuches

In der Literatur werden große Vorteile der Ester gegenüber dem Mineralöl in Zusammenhang mit der Papieralterung beschrieben. In [160] wird berichtet, dass die Papierisolierung bei Einsatz von Envirotemp FR3 um fünf bis acht Mal länger hält.

In [161] wird bei Abnahme des Betriebsmittelzustandes durch Alterungsmechanismen zwischen „Degradation“ – eine temporäre Verschlechterung des Zustandes und „Deterioration“ – eine permanente Veränderung – unterschieden. Die in diesem Abschnitt angeführten Untersuchungen beschäftigen sich mit der permanenten Zustandsveränderung des Isoliersystems.

Die Alterung der Isolierflüssigkeiten erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit an der TU Graz – Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement. Die Proben wurden mit üblichen Trafowerkstoffen verhältnismäßig versetzt und 14 Tage bei 140 °C gelagert. Da nur eine begrenzte Anzahl an Isolierflüssigkeiten gealtert wurde, standen in diesem Fall nicht alle eingangs angeführter Isolierflüssigkeiten für die weiteren analytischen Auswertungen zur Verfügung. Nachstehend die Ergebnisse in Zusammenhang mit der Wechselwirkung mit dem Papier.

### 7.2.1 Furanproduktion bedingt durch Alterung

Furane sind neben Methanol zurzeit die einzigen Marker über welche der Zustand des Papiers der Feststoffisolierung im eingeschalteten Zustand überwacht werden kann. Mehrere empirische Formeln bieten die Möglichkeit, von der Furankonzentration in der Isolierflüssigkeit (zurzeit nur für Mineralöl) auf den Polarisationsgrad der Cellulose zu schließen. Wenn auch die ermittelnden DP-Werte mit entsprechender Vorsicht zu beurteilen sind, so geben sie doch Anhaltswerte. Besonders beachtet werden muss, dass mit dieser Methode nur ein durchschnittlicher DP-Wert erhalten werden kann und das der für den sicheren Betrieb des Gerätes entscheidende minimale DP-Wert nicht bekannt ist.

Abbildung 66 zeigt den 2-FAL Gehalt der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung.

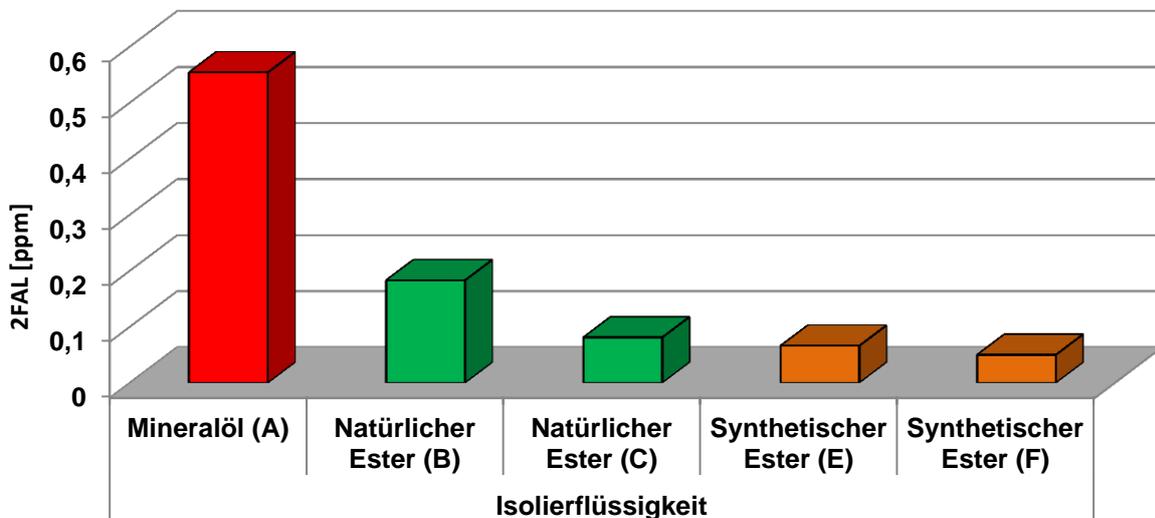
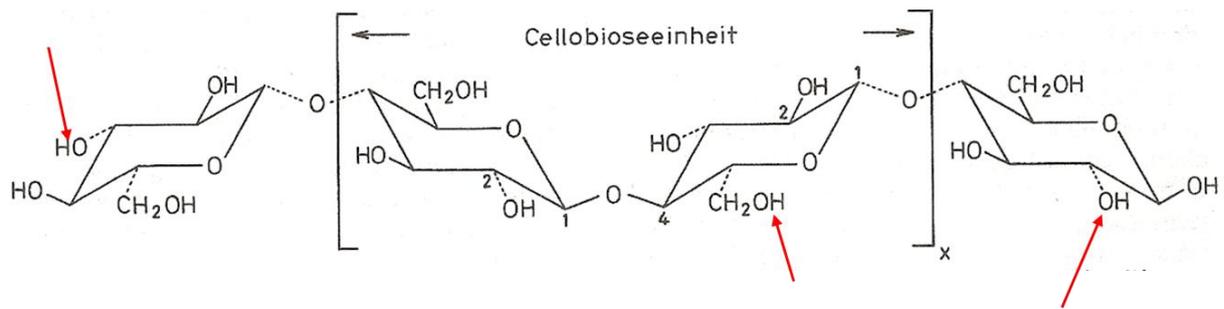


Abbildung 66: Furanproduktion durch Alterung

### 7.2.2 Veränderung der Neutralisationszahl (NZ) durch Alterung

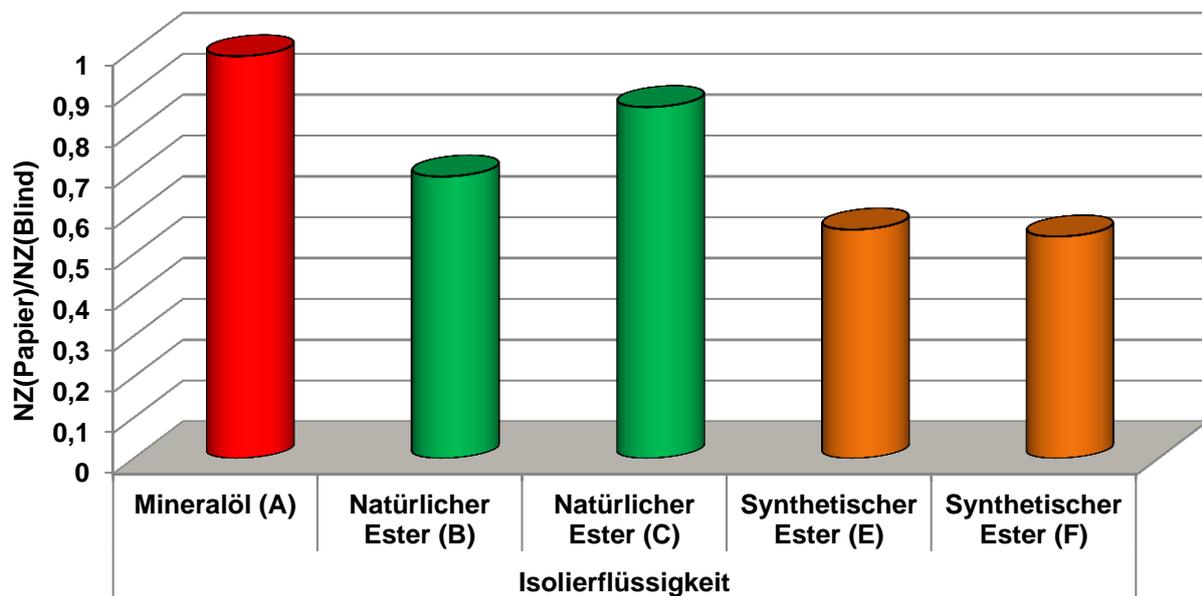
Durch die thermische Alterung war zu erwarten, dass sich die Neutralisationszahl bei jenen Proben, die die anteiligen Trafowerkstoffe enthalten, sich gegenüber den Blindproben – gleiche Versuchsbedingungen, jedoch ohne Trafowerkstoffe – erhöht. Das Gegenteil ist eingetreten.



**Abbildung 67:** Ankerstellen für die Transesterifikation

Bis auf das Mineralöl, wo die NZ ungefähr gleich blieb, sank die NZ, was auf den in der Literatur beschriebenen Effekt der „Transesterifikation“ [170] hinweist (*Abbildung 67*). In diesem Fall werden die Hydroxylgruppen der Cellulose durch Fettsäuren verestert und somit Säuren verbraucht.

Durch hydrolytische Spaltung der Ester, stammend aus der Isolierflüssigkeit, können Fettsäuren nachgeliefert werden. Damit wird einerseits Wasser, welches sich gegenüber Cellulose schädigend verhält, verbraucht und andererseits die Cellulose vor chemischen Angriff geschützt.



**Abbildung 68:** Veränderung der Neutralisationszahl durch Alterung

### 7.2.3 Veränderung des IR Spektrums durch den Alterungsversuch

Die deutlichste Veränderung zeigte das klassische Mineralöl. Beide Proben – sowohl jene ohne Trafowerkstoffen, als auch jene mit Trafowerkstoffen – zeigen eine starke Veränderung gegenüber dem neuen, nichtbelasteten Mineralöl (*Abbildung 8*). Sie zeigen einen massiven Anstieg der Carbonsäuren im Bereich der Wellenzahl 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Überraschend ist, dass auch hier eine deutliche Peakabschwächung bei  $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$  (*Abbildung 69*) nach der Alterung im Bereich der Carbonsäuren stattfand. Das heißt, auch hier hat eine Reaktion von Säuren mit den Trafowerkstoffen (Cellulose) stattgefunden. Da aber die Neutralisationszahl sich kaum änderte, muss angenommen werden, dass neue Säuren entstanden sind. Der neue Peak im Bereich von 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$  könnte ein Hinweis darauf sein.

Dass hier ein massiver Angriff auf die Cellulose stattfand, zeigt der Kohlendioxidpeak bei der Wellenzahl 2325  $\text{cm}^{-1}$ , dieser ist bei „normalen“ Mineralölproben nicht zu sehen.

Bei den Esterflüssigkeiten ist die Differenzierung anhand der FTIR Spektren schwieriger, da die Carbonylgruppe der Ester mit der Carboxylgruppe der organischen Säuren im Spektrum zusammenfallen (*Abbildung 70 bis Abbildung 73*). FR3 (*Abbildung 70*) zeigt von den Estern die

deutlichste Peakabschwächung in diesem Bereich. Ob diese vom Verbrauch an Säuren oder von der Reduktion an Estern stammt, ist nicht geklärt.

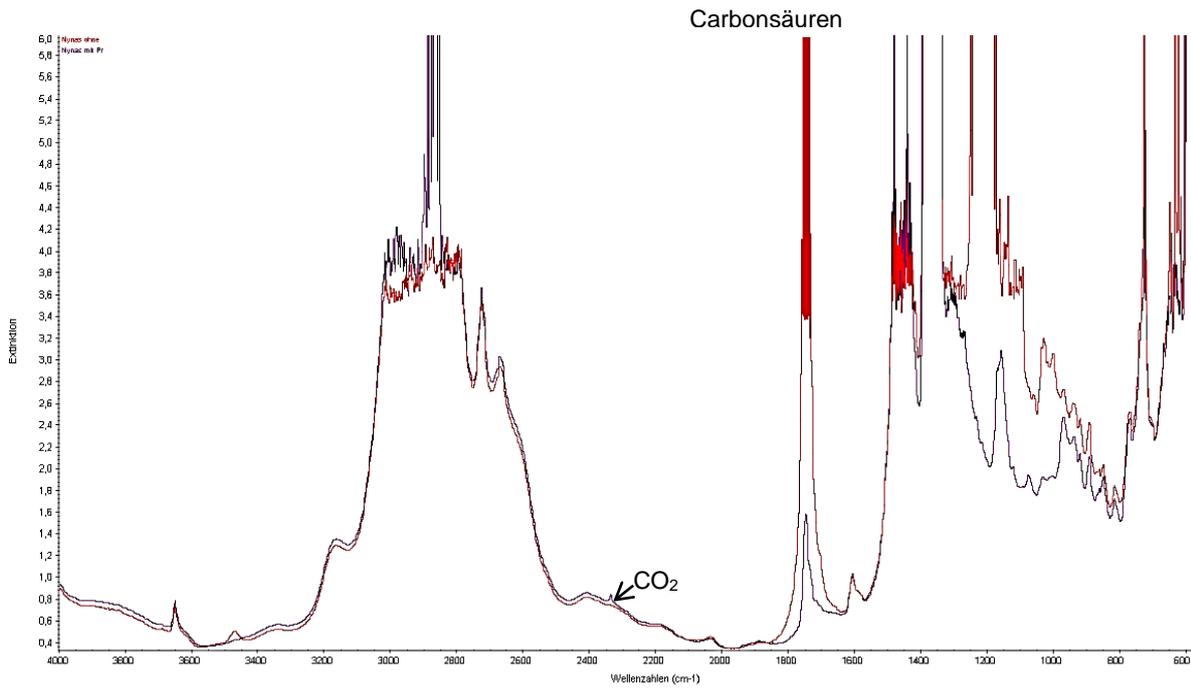


Abbildung 69: Veränderung des Nynas IR Spektrums – 140 °C

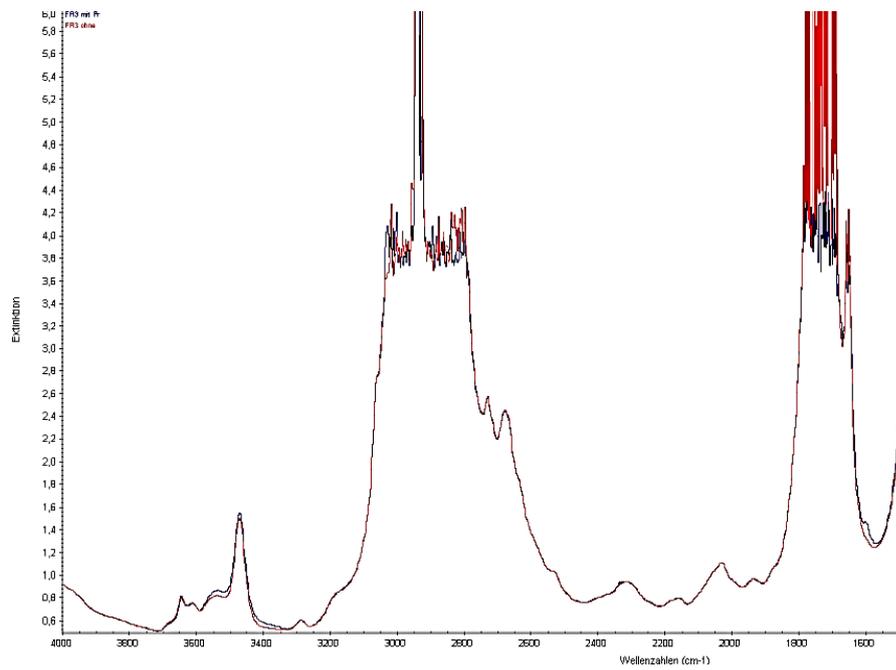


Abbildung 70: Veränderung des FR3 IR Spektrums – 140 °C

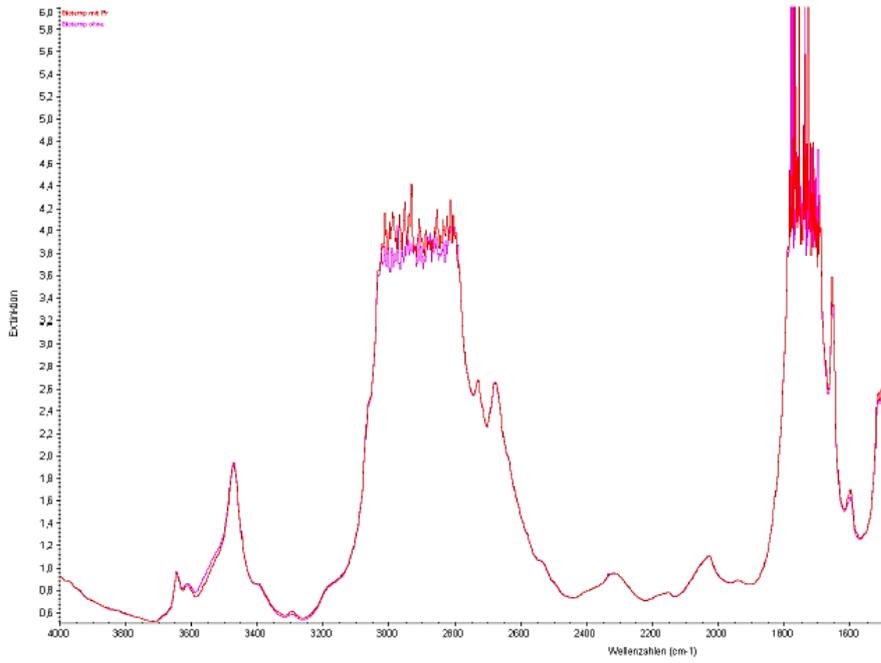


Abbildung 71: Veränderung des Biotemp IR Spektrums – 140 °C

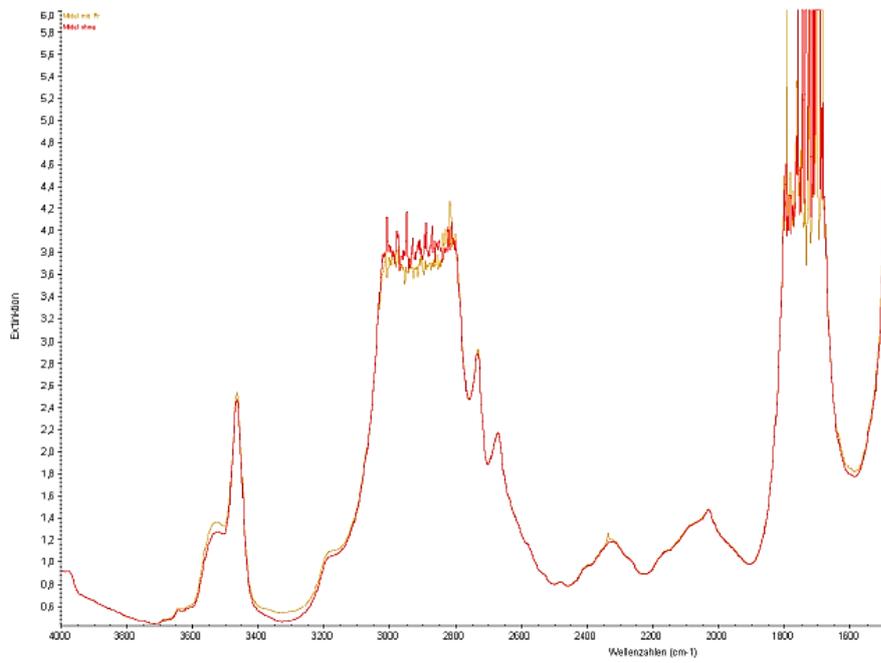


Abbildung 72: Veränderung des Midel 7131 IR Spektrums – 140 °C

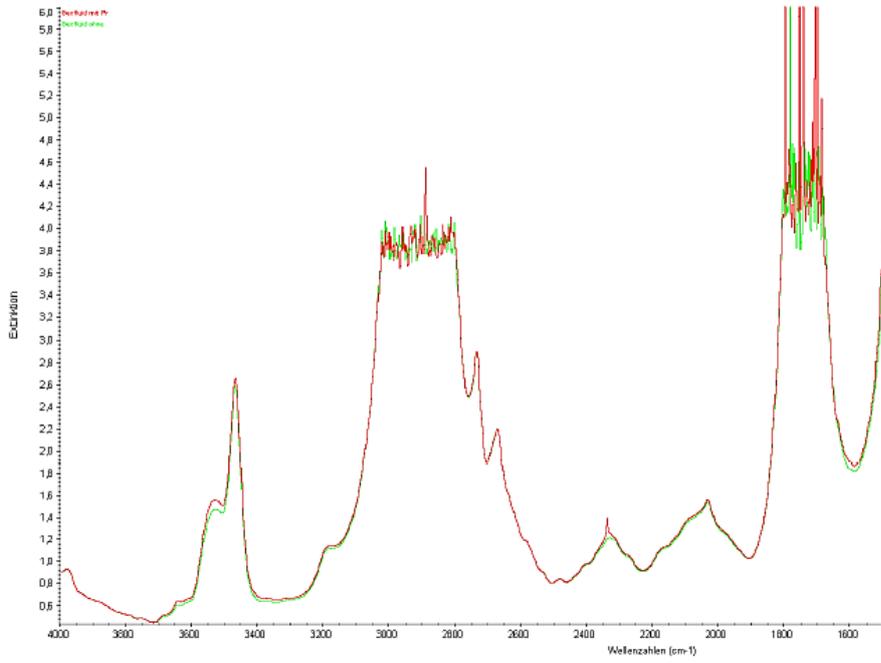


Abbildung 73: Veränderung des BecFluid IR Spektrums– 140 °C

## 8 Feuchtesystem Isolierflüssigkeit – Feststoffisolierung

Ein erhöhter Wassergehalt ist der Tod – oder wie [162] beschreibt der natürliche Feind – jeder Feststoffisolierung, die wiederum ist die Basis für das Lebensalter eines Transformators [163].

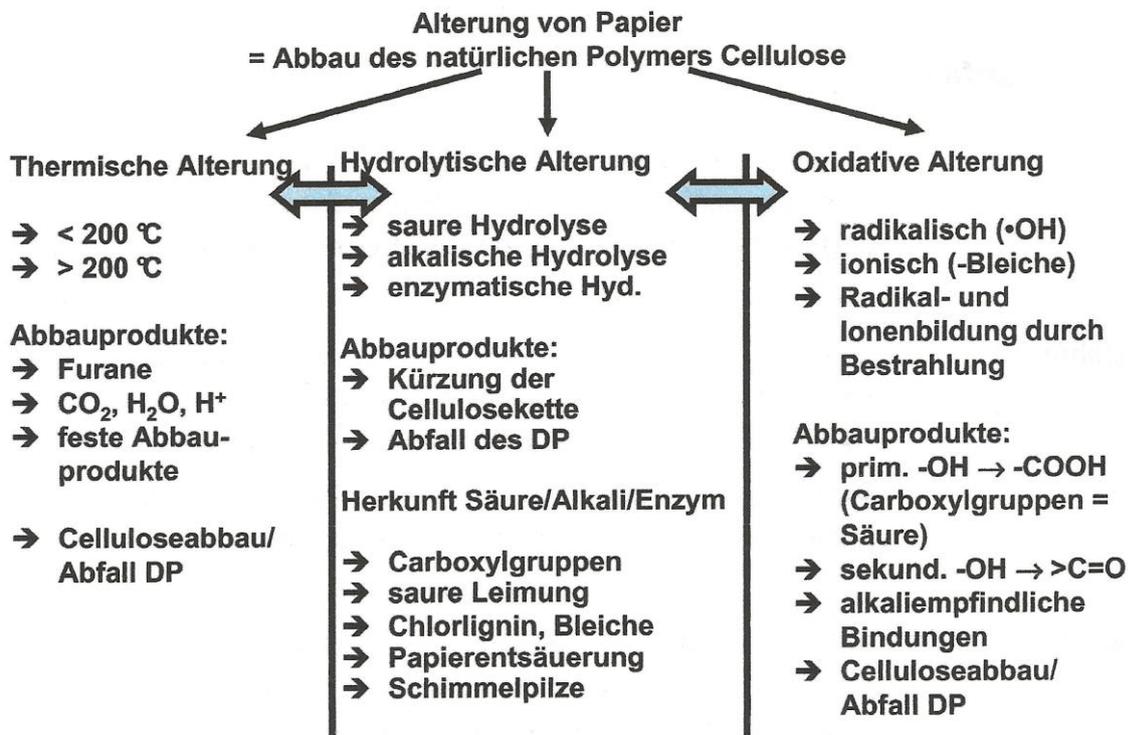


Abbildung 74: Alterung von Papier [164]

Abbildung 74 aus [164] zeigt schematisch bei welchen Bedingungen sich welche Spaltprodukte bilden. In der Praxis erfolgt die Papieralterung nicht durch eine der angeführten Bedingungen, sondern der Angriff erfolgt gleichzeitig durch mehrere Alterungsmechanismen. Die Feuchtigkeit kann sowohl von außen als feuchte Luft in das Gerät eingetragen werden, als auch von der Zersetzung der Cellulose stammen. Dieser Prozess, einmal gestartet, kann sich dann iterativ fortsetzen. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit beschleunigt also die Papieralterung. Sowohl die elektrische als auch die mechanische Festigkeit werden reduziert. Grundsätzlich kann Wasser im Isolationssystem Papier/Isolierflüssigkeit in

- gelöst
- gebunden an Fremdatomen und -molekülen, welche vorwiegend aus der Alterung stammen
- und als freies Wasser

vorliegen [165]. Grundsätzlich verhalten sich Cellulose und die Isolierflüssigkeiten in Bezug auf die Wasseraufnahme diametral. Cellulose ist hydrophil und mit Zunahme der Temperatur geht die Wasseraufnahme zurück. Die Isolierflüssigkeiten sind eher hydrophobisch und mit Zunahme der Temperatur nimmt die Wasserlöslichkeit zu [166].

Die thermische Zersetzung des Papiers ist nach [167] dem Wassergehalt proportional. Eine erhöhte Feuchtigkeit im Transformator reduziert die Lebenserwartung des Gerätes massiv [168].

Mit der Einführung neuer Isolationsmaterialien und alternativer Isolierflüssigkeiten sind weitere Untersuchungen notwendig, da kaum Datenmaterial vorhanden ist. Firma Weidmann zeigt in [169] Ergebnisse, wobei hier praktisch nur unterschiedliche Feststoffisolierungen untersucht wurden.

Hersteller alternativer Flüssigkeiten bewerben zum Teil ihr Produkt mit dem Hinweis, dass sie in der Lage wären, die Cellulose des Trafos zu trocknen [170], [35]. Weitere Literaturstellen berichten von einer gesteigerten Trafotrocknung, wenn nach einem Isolierflüssigkeitswechsel der natürliche Ester in kontinuierlicher Zirkulation gehalten wird [171].

Anhand der nachstehenden Versuche und Untersuchungen soll geklärt werden, wie sich die unterschiedlichen Isolierflüssigkeiten beim Zusammenspiel mit diversen Trafowerkstoffen und Wasser verhalten.

### 8.1.1 Versuchsdurchführung

Zur Evaluierung der Verteilung der Feuchtigkeit im Isoliersystem Feststoffisolierung – Isolierflüssigkeit wurden folgende Versuchsserien durchgeführt:

1. Versuchsserie 1: ohne Wasserzugabe
2. Versuchsserie 2: Zugabe von 30 mg Wasser ( $\approx 1\%$  der Masse der festen Isolierung)
3. Versuchsserie 3: Zugabe von 46 mg Wasser ( $\approx 1,5\%$  der Masse der festen Isolierung)
4. Versuchsserie 0: Zur Beurteilung der äußeren Einflüsse wurden Proben ohne Isolierflüssigkeit und Wasserzugabe unter sonst gleichen Bedingungen mitgeführt (Nullversuch).
5. Rohdaten, die in diesem Kapitel nicht enthalten sind, befinden sich im Anhang A Punkt 15

#### Eingesetzte Trafowerkstoffe:

- ✓ Cellulose Pressboard 2 mm {Bezeichnung: **Pressboard**}
- ✓ Nomex Pressboard 994 4 mm {Bezeichnung: **Nomex**}
- Nomex® ist ein synthetisches aromatisches Polyamid [172] und gibt bis zu einer Temperatur von 350 °C keine Nebenprodukte ab [173]. Weiters wird in dieser Literaturstelle zitiert, dass Nomex® eine geringere Feuchtigkeitsaufnahme zeigt, was bei der Imprägnierung von isolierflüssigkeitsgefüllten Transformatoren beim Trocknungsprozess ein Vorteil ist. Nomex® Pressboard 994 wird als sehr stabil gegenüber große Lasten bezeichnet.
- ✓ Mit vier Lagen papierumwickelter Kupferleiter (Kraftpapier; 0,08 mm x 11,2 mm) Kupferleiter (0,18 mm x 6 mm) {Bezeichnung: **Papier Lage 1 – 4**}

#### Eingesetzte Isolierflüssigkeiten:

- ✓ Nynas Nytro 4000X {Bezeichnung: **Nynas 4000X**}
- ✓ Envirotemp® FR3™ Fluid {Bezeichnung: **FR3**}
- ✓ Biotemp® {Bezeichnung: **Biotemp**}
- ✓ Midel® eN {Bezeichnung: **Midel eN**}
- ✓ Midel® 7131 {Bezeichnung: **Midel 7131**}
- ✓ BecFluid® 9902 {Bezeichnung: **BecFluid**}
- ✓ Powersil® Fluid TR 50 {Bezeichnung: **Siliconöl**}



**Abbildung 75:** Feste Isolierstoffe

Die Trafowerkstoffe (*Abbildung 75*), wurden in einem möglichst dem Transformatorenbau entsprechenden Verhältnis gemeinsam untersucht. Wichtig war auch, dass die eingesetzten Massen auch innerhalb der jeweiligen Spezies nicht zu stark variieren, damit die Auswirkungen auf die Isolierflüssigkeiten vergleichbar bleiben. Alle Versuche wurden in Form von Doppelproben durchgeführt (*Tabelle 60 bis Tabelle 63* im Anhang).

Nachstehend die Materialien mit Mengenangaben:

- Pressboard: E = 2,4380 g,  $\delta = \pm 0,1062$  g
- Nomex: E = 0,2805 g,  $\delta = \pm 0,0257$  g
- Papier (Kraftpapier): E = 0,3398 g,  $\delta = \pm 0,0037$  g
- Isolierflüssigkeit: 14 ml

Für die Bilanzierung wurden die effektiv gewogenen Massen herangezogen.

Vor der Versuchsdurchführung wurden Pressboard, Nomex und die mit Papier umwickelten Kupferleiter unter Vakuum (1300 Pa) bei 105 C° 24 Stunden getrocknet. Die eingesetzten Materialien hatten folgende Ausgangsfeuchtigkeit:

- Pressboard: W = 3,61 %,  $\delta = \pm 0,45$  %
- Nomex: W = 2,24 %,  $\delta = \pm 0,20$  %
- Papier (Kraftpapier): W = 3,95 %,  $\delta = \pm 0,75$  %

Die Daten sind im Detail in den Tabellen (*Tabelle 60 bis Tabelle 63 im Anhang*) enthalten.

Wassergehalt:

Die Berechnung des Wassergehaltes erfolgt außer beim Papier nach (G-14).

$$[\%] = \frac{\text{Einwaage} - \text{Auswaage}}{\text{Einwaage}} * 100 \quad (\text{G-14})$$

Beim Papier muss der Kupferleiter nach der Behandlung gewogen und das Gewicht zum Abzug gebracht werden, um die Papiereinwaage zu erhalten (G-15).

$$[\%] = \frac{(\text{Einwaage mit Kupfer} - \text{Kupfer}) - (\text{Auswaage mit Kupfer} - \text{Kupfer})}{\text{Einwaage mit Kupfer} - \text{Kupfer}} * 100 \quad (\text{G-15})$$

### 8.1.2 Imprägnierung der Feststoffproben

Durch die zum Teil doch deutlich höhere Viskosität der alternativen Isolierflüssigkeiten gegenüber dem Mineralöl, wird eine langsamere Isolierflüssigkeitsaufnahme in das feste Isolationsmaterial erwartet.

Grundlage für die Aufnahme der Isolierflüssigkeit in den Kapillaren der Feststoffisolierung ist das Hagen-Poiseuillesche Gesetz [174] welches für Reynoldszahlen bis 2000 gut anwendbar ist (G-16).

$$dV = \frac{\pi * r^4}{8 * \eta * l} * (p_1 - p_2) * dt \quad (\text{G-16})$$

Mit (G-17)

$$V = r^2 * \pi * l \quad (\text{G-17})$$

erhält man die Differenzialgleichung (G-18)

$$r^2 * \pi * dl = \frac{\pi * r^4}{8 * \eta * l} * (p_1 - p_2) * dt \quad (\text{G-18})$$

und durch Einsetzen der Anfangsbedingungen

$$t=0$$

$$l=0$$

die Gleichung (G-19)

$$t = \frac{l^2 * 8 * \eta}{r^2 * (p_1 - p_2)} \quad (\text{G-19})$$

Wegen der adhäsiven intermolekularen Kräfte muss die Oberflächenspannung an den Kapillarrändern berücksichtigt werden, die einen zusätzlichen Druck bewirken, wodurch folgender korrigierter Druckterm entsteht (G-20):

$$p = (p_1 + p_k - p_2) \quad (\text{G-20})$$

[175] beschreibt den Korrekturwert  $p_k$  wie folgt (G-21):

$$p_k = \frac{2 * \sigma_T * \cos \theta}{r} \quad (\text{G-21})$$

Die Imprägnierung wurde bei 80 °C 20 Stunden unter Vakuum (1300 Pa) durchgeführt. Für die Berechnung der Imprägnierzeit wurden folgende Annahmen getroffen:

a) Porenradius

Bezüglich des Porendurchmessers von Cellulose zeigt die Literatur große Unterschiede:

[175]  $1,3 \times 10^{-7}$  m

[176]  $1,5 \times 10^{-5}$  m für hochdichtes Pressboard und  $3,0 \times 10^{-5}$  m für niederverdichtetes Pressboard

[177]  $1,0 \times 10^{-5}$  m

[178]  $1,0 \times 10^{-9}$  m bis  $1,6 \times 10^{-9}$  m

[179] 0,01 bis  $7 \times 10^{-6}$  m

[180] einige  $\mu\text{m}$  bis  $10 \times 10^{-9}$  m

Die großen Unterschiede werden darin vermutet, dass die hergestellte Cellulose unterschiedlichen Verwendungszwecken dienen soll und daher unterschiedlichen Herstellungsprozessen unterworfen ist. Nur bei Dai J. et al. [175] und Heinrich B. [176] geht eindeutig hervor, dass die Cellulose als Feststoffisolierung verwendet wird.

Eine eigene mikroskopische Bestimmung beim eingesetzten Pressboard ergab einen Wert von  $2,7 \times 10^{-6}$  m (*Abbildung 76*). Da alle verwendeten Werte selbst bestimmt wurden, wurde auch hier dieser Wert für die Berechnung eingesetzt.

b) Der Porenradius für Pressboard wurde auch für Papier und Nomex verwendet.

c) Da die Papierisolierung aus vier Lagen besteht, wurde die Dicke einer Lage einfach mit vier multipliziert. Die Phasenübergänge zwischen den einzelnen Lagen werden nicht berücksichtigt.

d) Da die Isolierflüssigkeiten gemeinsam mit den getrockneten Proben (*Abbildung 75*) in den Vakuumtrockenschrank gegeben – und nicht von außen zugeführt wurden, wurde die Druckdifferenz zwischen Endvakuum und Umgebungsdruck nicht in die Berechnung einbezogen. Der Druckterm besteht somit ausschließlich aus dem Kapillardruck.

Die Ergebnisse (*Tabelle 33, Abbildung 77*) weichen deutlich von den in [175] publizierten Werten ab. Auch die in [175] getroffene Aussage, dass bezüglich Imprägnierverhalten bei höheren Temperaturen zwischen den verschiedenen Isolierflüssigkeiten praktisch kein Unterschied besteht, hat sich nicht bestätigt.

Nachdem die verwendete Imprägnierzeit deutlich über den theoretischen Wert liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die 20 Stunden ausreichen.

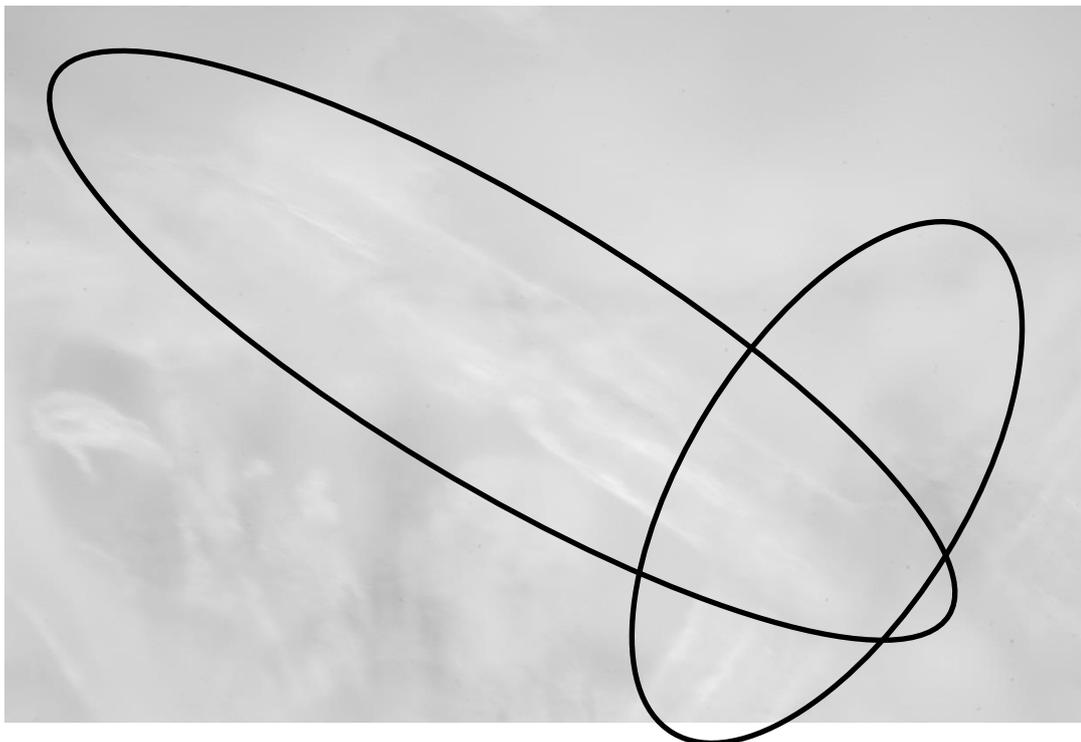


Abbildung 76: Mikroskopische Bestimmung des Porendurchmessers  $V=750:1$

Isolier- flüssigkeit	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ][80 °C]	Oberflächen- spannung [mN/m] [80 °C] Tensiometer	cos( $\theta$ )	$\rho_k$ [Pa] Papier Pressboard	Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	t [s] Papier	t [s] Pressboard	t [s] Nomex
<b>Nynas Nytro 4000X</b>	821	23,0	0,913	$3,16 \cdot 10^4$	3,3	0,01	0,4	1,6
<b>Envirotemp® FR3™ Fluid</b>	880	29,1	0,773	$3,39 \cdot 10^4$	12,0	0,04	1,4	5,6
<b>Biotemp®</b>	874	27,1	0,780	$3,18 \cdot 10^4$	13,0	0,04	1,6	6,5
<b>Midel® eN</b>	879	26,6	0,868	$3,48 \cdot 10^4$	12,2	0,04	1,4	5,6
<b>Midel® 7131</b>	927	23,8	0,916	$3,27 \cdot 10^4$	8,2	0,03	1,1	4,2
<b>BecFluid® 9902</b>	931	23,7	0,895	$2,42 \cdot 10^4$	8,2	0,03	1,1	4,4
<b>Powersil® Fluid TR 50</b>	904	17,6	0,914	$1,61 \cdot 10^4$	16,3	0,07	2,8	11,0

Tabelle 33: Berechnung der Imprägnierzeiten

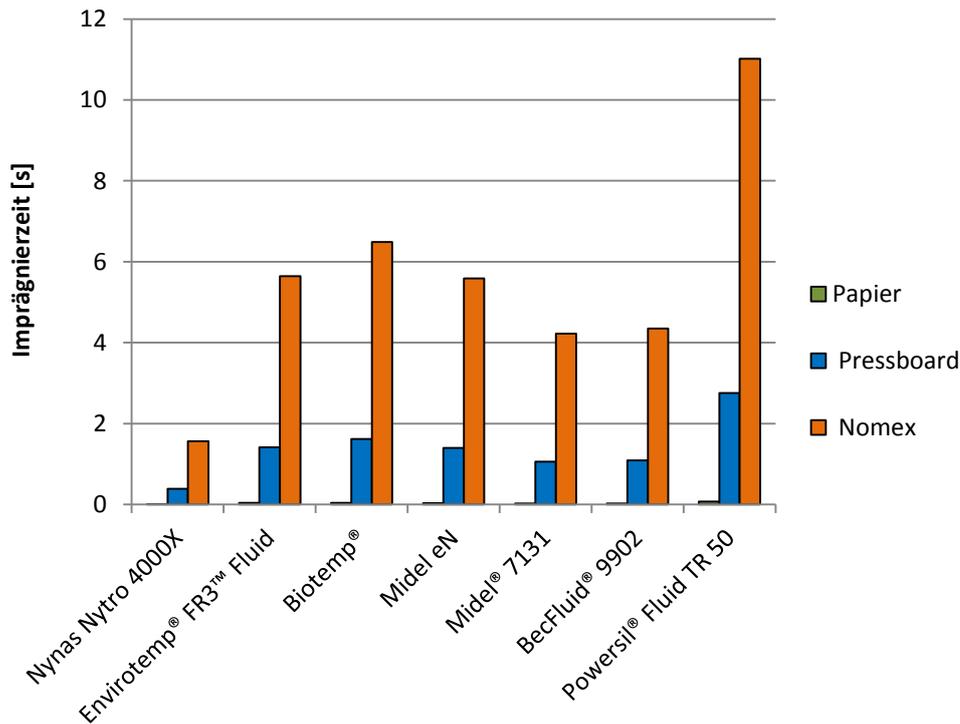


Abbildung 77: Imprägnierzeiten – graphische Darstellung

### 8.1.3 Dotierung und Behandlung der Proben

Die imprägnierten Proben (Abbildung 79) wurden in die Headspacefläschchen gegeben, die entsprechende Wassermenge mit der Mikroliterspritze dotiert, mit der jeweiligen Isolierflüssigkeit aufgefüllt und das Headspacefläschchen verschlossen. Zur Verteilung und Homogenisierung des dotierten Wassers wurden diese Headspacefläschchen in ein Ultraschallbad (Struers Metason 120, 70 W) gestellt und 15 Minuten mit Ultraschall behandelt.



Abbildung 79: Feste Isolierstoffe – imprägniert

Die so hergestellten Proben wurden im Trockenschrank über einen Zeitraum von 168 Stunden zur Gleichgewichtseinstellung bei 80 °C gelagert. Um einen eventuellen Feuchtigkeitsaustausch über das Septum zu verhindern, erfolgte die Lagerung der Headspacefläschchen in waagrechter Position, sodass das Septum vollständig mit Flüssigkeit umgeben war. Die Headspacefläschchen wurden von Zeit zu Zeit gerollt.



Abbildung 78: Headspacefläschchen nach der Flüssigkeitsentnahme

Nach der Trockenschranklagerung erfolgte als erstes die Feuchtigkeitsbestimmung in der Isolierflüssigkeit. Dazu wurde die Isolierflüssigkeit mittels Spritze direkt aus dem Headspacefläschchen entnommen (Abbildung 78). Die Wassergehaltsbestimmung erfolgte mittels der Karl-Fischer-Titration. Diese ist auch in der Praxis die Methode der Wahl, um von der Feuchtigkeit der Isolierflüssigkeit auf die Feuchtigkeit der Feststoffisolierung zu schließen, da

sie praktisch die einzige Methode ist, die am im Betrieb befindlichen Gerät durchgeführt werden kann.

### 8.1.4 Wassergehalt der Isolierflüssigkeiten

In *Tabelle 64*, *Tabelle 65* und *Tabelle 66* – im Anhang *Punkt 15.2* – sind die Ergebnisse ersichtlich und werden wie folgt interpretiert:

- Versuchsserie 1:  
Die Ergebnisse „ vor Behandlung“ und „ nach Behandlung“ weichen, obwohl kein Wasser zugesetzt wurde, bei Isolierflüssigkeiten mit höherem Wassergehalt ab. Werden die Proben längere Zeit im Kühlschrank, wenn auch kopfüber, sodass die Flüssigkeit einen Abschluss zur Umgebung bildet, gelagert, so weichen die Ergebnisse doch deutlich ab und streuen beträchtlich (*Tabelle 64*).
- Versuchsserie 2:  
Weitgehend realistische Erhöhung des Wassergehaltes – außer beim Siliconöl – durch die Wasserzugabe. Die Abnahme des Wassergehaltes beim Siliconöl ist nicht geklärt. Deutliche Unterschiede zwischen den Parallelproben bei den Isolierflüssigkeiten Biotemp und Midel 7131. Die Ergebnisse, die nach längerer gekühlter Lagerung erzielt wurden, zeigen, wie schon bei Versuchsserie 1, deutliche Minderbefunde (*Tabelle 65*).
- Versuchsserie 3:  
Hier wurde irrtümlich bei zwei Proben – BecFluid, Probe 2 und Siliconöl, Probe 2 – anstatt die 46 mg Wasser 65 mg zugesetzt. Während diese eigentlich ungewollte Erhöhung des Wassergehaltes beim BecFluid durchschlägt, ist sie beim Siliconöl kaum zu merken. Wie schon bei der vorangegangenen Versuchsserie kommt es beim Siliconöl „nach Behandlung“ zu einem ungeklärten Abfall des Wassergehaltes und auch nach langer gekühlter Lagerung wurden niedrigere Werte erhalten (*Tabelle 66*).

### 8.1.5 Isolierflüssigkeits- und Wassergehalt der Feststoffproben

Nach der Flüssigkeitsentnahme für die Wasserbestimmung wurden die Headspacefläschchen geöffnet und die festen Isoliermaterialien nach dem Abtropfen in die Vials für die Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer (860 KF Thermoprep) eingewogen (*Abbildung 80*). Da alle festen Isoliermaterialien bei jedem Schritt einer Wiegung unterzogen wurden, kann hier eine halbquantitative Aussage über die Aufnahme von Isolierflüssigkeit in die jeweilige feste Isolierung getätigt werden. Die Kenntnis des Restgehaltes an in der Feststoffisolierung verbliebener Isolierflüssigkeit ist außerdem für die Auswertung nach der Feuchtebestimmung notwendig, da die durch die Restflüssigkeit eingetragene Feuchtigkeit abgezogen werden muss, um auf die Feuchtigkeit des festen Isolierstoffes schließen zu können.

Um die Lagen des Wicklungspapiers separat untersuchen zu können, wurden diese einzeln abgewickelt und separat untersucht. Als Bezugsbasis wird ein Viertel der gesamten Papiereinwaage genommen.

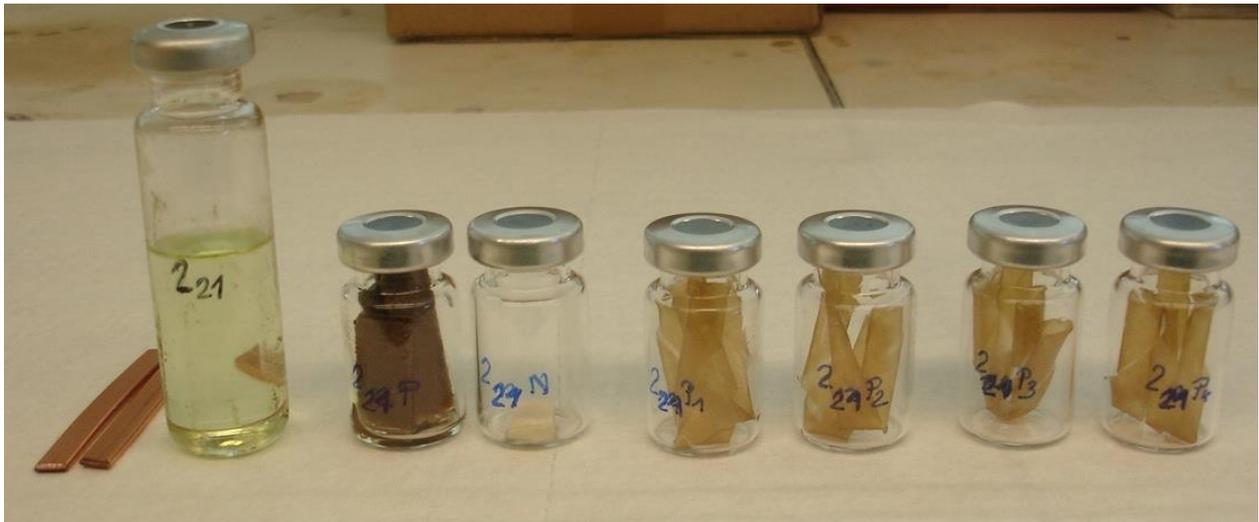
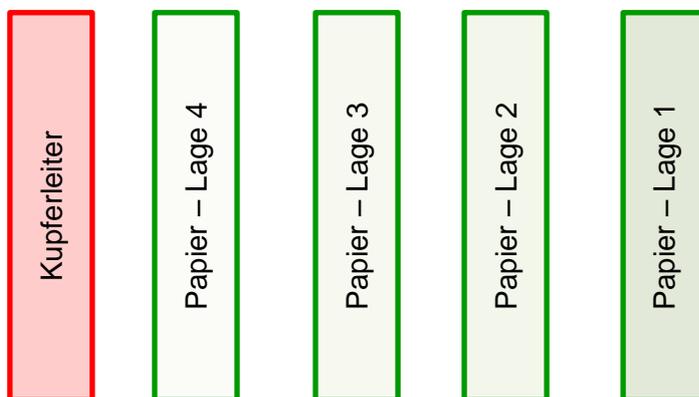


Abbildung 80: Für die Bestimmung der Feuchtigkeit vorbereitete Proben

Die Bezeichnung der Papierlagen erfolgte von außen nach innen wie unten dargestellt.



## 8.2 Aufnahme von Isolierflüssigkeit und Wasser durch den Imprägnier- und Behandlungsschritt (halbquantitative gravimetrische Bestimmung)

Tabelle 67 bis Tabelle 75 – im Anhang Punkt 15.3 – enthalten die weiteren Basisdaten für die halb quantitative Berechnung des Isolierflüssigkeitsanteiles (G-22), (G-23), (G-24).

$$[\%]_{If \text{ im } Pb (TS)} = \frac{\text{Einwaage}_{Pb+If} - \text{Auswaage}_{Pb, \text{Anlieferungszustand}}}{\text{Auswaage}_{Pb, \text{Anlieferungszustand}}} * 100 \quad (\text{G-22})$$

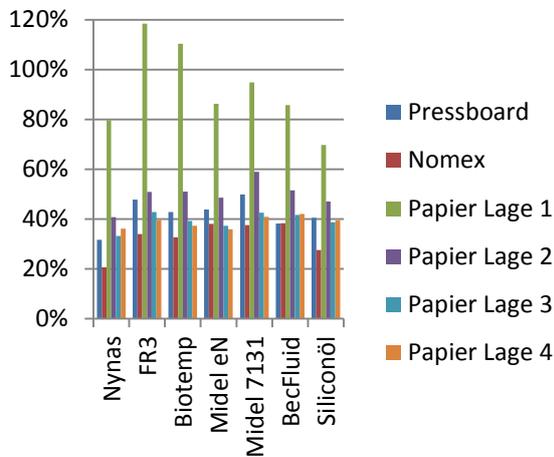
$$[\%]_{If \text{ im } Nomex (TS)} = \frac{\text{Einwaage}_{Nomex+If} - \text{Auswaage}_{Nomex, \text{Anlieferungszustand}}}{\text{Auswaage}_{Nomex, \text{Anlieferungszustand}}} * 100 \quad (\text{G-23})$$

$$[\%]_{If \text{ im } Pa, \text{Lage } X (TS)} = \frac{(\text{Einwaage}_{\text{Lage } X+If}) * 4 - \text{Papiergewicht}_{\text{Differenzwiegung}}}{\text{Papiergewicht}_{\text{Differenzwiegung}}} * 100 \quad (\text{G-24})$$

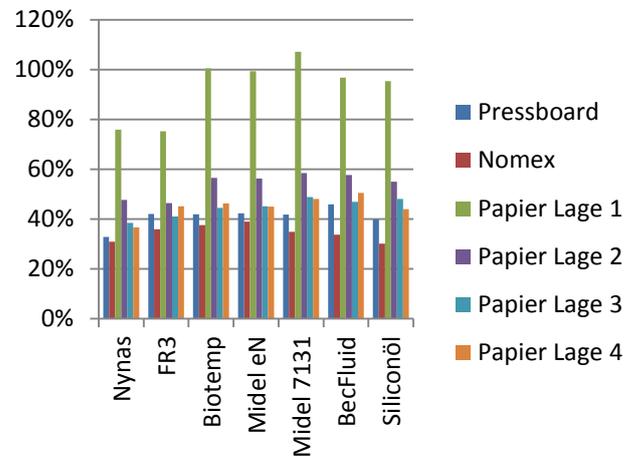
X.....1,2,3,4

Die gravimetrische Auswertungen der Isolierflüssigkeitsaufnahme in den Isolierstoff (Abbildung 81 bis Abbildung 83) zeigen eine deutliche Abnahme beim Papier von der Lage 1 (außen) hin zur Lage 4 (innen). Grundsätzlich kann über die Höhe bezüglich der Aufnahme von Isolierflüssigkeiten in die feste Isolierung folgende Aussage getroffen werden: Papier > Pressboard > Nomex

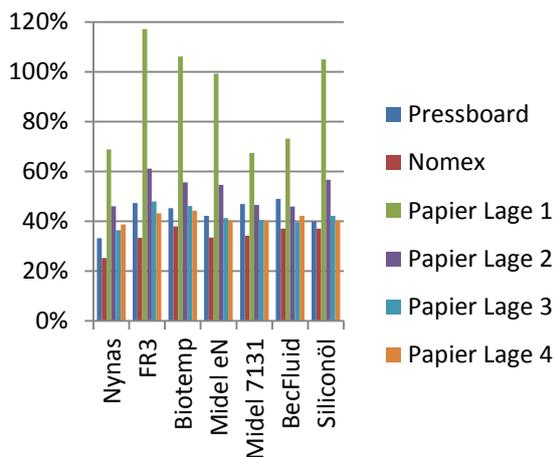
In *Abbildung 84* sind die Flüssigkeitsaufnahmen bezogen auf die jeweilige Flüssigkeit dargestellt. Überraschend zeigt Nynas, obwohl mit der niedrigsten Viskosität, die geringste Aufnahme in den Feststoffisolierungen. Die höchsten Werte erzielten im Durchschnitt die natürlichen Ester.



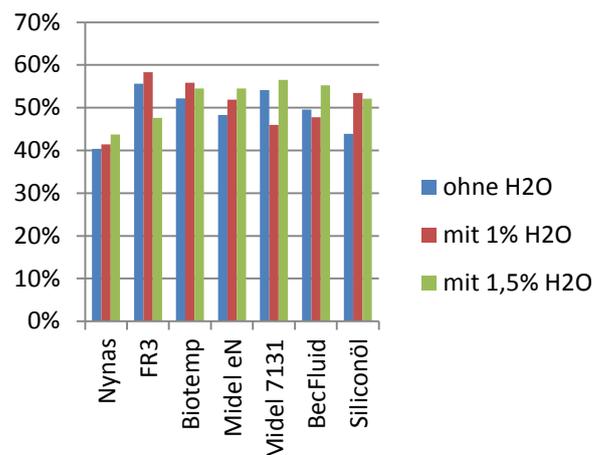
**Abbildung 81:** Anteil der Isolierflüssigkeit in den diversen Materialien bezogen auf TS ohne H<sub>2</sub>O Zugabe



**Abbildung 83:** Anteil der Isolierflüssigkeit in den diversen Materialien bezogen auf TS unter Zugabe von 1,5 % H<sub>2</sub>O



**Abbildung 82:** Anteil der Isolierflüssigkeit in den diversen Materialien bezogen auf TS unter Zugabe von 1 % H<sub>2</sub>O



**Abbildung 84:** Durchschnittliche Isolierflüssigkeitsaufnahme bezogen auf TS durch das System – Pressboard, Nomex und Papier

### 8.3 Wassergehalt in den Feststoffproben

Die Bestimmung des Wassergehaltes in den Feststoffproben erfolgte mit dem Karl Fischer Thermoprep – Funktionsweise und Rahmenbedingungen sind im Anhang B, *Punkt 16.6.1* beschrieben. Zu beachten ist, dass bei den Versuchsserien 1 bis 3 die Feststoffisolierung Isolierflüssigkeit enthält, in der wiederum Wasser gelöst ist. Dieses Wasser muss zum Abzug gebracht werden. Bei der Berechnung ((G-25) bis (G-30)) wird angenommen, dass der Wassergehalt der Isolierflüssigkeit, welche sich in der Feststoffisolierung befindet, jenem der umgebenden Isolierflüssigkeit entspricht.

$$[mg]_{H_2O,Pb} = (Pb + If H_2O)Gehalt - \frac{(If \text{ im } Pb H_2O [g]) * (If H_2OGehalt \text{ n. Be. [ppm]})}{1000} \quad (G-25)$$

$$[\%]_{H_2O,Pressboard} = \frac{Pressboard H_2O Gehalt [mg]}{(Auswaage_{Pb,Anlieferungszustand [g]) * 10} \quad (G-26)$$

$$[mg]_{H_2O,No} = (No + If H_2O)Gehalt - \frac{(If \text{ im } No H_2O [g]) * (If H_2OGehalt \text{ n. Be. [ppm]})}{1000} \quad (G-27)$$

$$[\%]_{H_2O,Nomex} = \frac{Nomex H_2O Gehalt [mg]}{(Auswaage_{Nomex,Anlieferungszustand [g]) * 10} \quad (G-28)$$

$$[mg]_{H_2O,Pa,Lage,x} = (Pa_{Lage,x} + If H_2O)Gehalt - \frac{(If \text{ im } Pa_{Lage,x} H_2O [g]) * (If H_2OGehalt \text{ n. Be. [ppm]})}{1000} \quad (G-29)$$

$$[\%]_{H_2O,Pa,Lage,x} = \frac{(Pa_{Lage,x} H_2O Gehalt [mg]) * 4}{(Auswaage_{Pa_{Lage,x},Anlieferungszustand [g]) * 10} \quad (G-30)$$

Die Versuchsserie 0 stellt die Ergebnisse jener Proben dar, die dem gleichen Handling wie alle anderen Proben unterlagen, jedoch ohne Isolierflüssigkeit. Sie zeigen somit die Auf- und Abnahme von Feuchtigkeit während des Versuchsablaufes alleine durch Trocknung und der Luftfeuchtigkeit. Die Ergebnisse (*Tabelle 76, Tabelle 77, Tabelle 78* im Anhang A *Punkt 15.4*) zeigen im Vergleich zur *Tabelle 60*, dass das kurze Handling in der Laboratmosphäre ausreicht, um in die Nähe des Ausgangswertes (Pressboard, Nomex) zu kommen, beziehungsweise diesen sogar überschreitet (Papier).

Obwohl bei der Versuchsserie 1 (*Tabelle 79, Tabelle 80, Tabelle 81* im Anhang A *Punkt 15.4*) kein Wasser dotiert wurde, ist ein deutlicher Wassergehalt in allen Feststoffproben feststellbar. Inwieweit die Feuchtigkeit von einer nicht restlosen Trocknung oder von der Luftfeuchtigkeit während des Handlings stammt, ist nicht geklärt.

Die Versuchsserie 2 (*Tabelle 82, Tabelle 83, Tabelle 84* im Anhang A *Punkt 15.4*) zeigt die erwartete Erhöhung des Wassergehaltes in den Feststoffproben, wenn auch diese von Material zu Material sehr unterschiedlich ausfällt.

In der Versuchsserie 3 kommt es durch die höhere Wasserzugabe zu einer weiteren Steigerung des Wassergehaltes in den Feststoffproben (*Tabelle 85, Tabelle 86, Tabelle 87* im Anhang A *Punkt 15.4*). Zu beachten ist die irrtümlich erhöhte Wasserzugabe bei den Proben – BecFluid 2. Probe und Siliconöl 2. Probe.

Die Auswertung des durchschnittlichen Wassergehaltes je Versuchsserie (*Tabelle 34, Abbildung 85*) zeigt, dass sich der Wassergehalt in den einzelnen Papierlagen sich nicht wesentlich unterscheidet. Die größte Abweichung ist noch im Bereich des Startwertes, also wenn kein Wasser dotiert ist. Mit Zunahme des Wassergehaltes kommen sich die Werte immer näher. Anhand der Untersuchungen und Auswertungen kann man davon ausgehen, dass zwischen Wasserdotierung und Wassergehalt in den einzelnen Papierlagen in erster Näherung ein linearer Zusammenhang besteht und dass für eine solche Untersuchung eine Aufsplitterung des Isolierpapiers in die einzelnen Lagen nicht notwendig ist.

Auch die Pressboard und Nomex Proben zeigen einen deutlich linearen Zusammenhang, jedoch mit einem wesentlich niedrigeren Startwert und einer geringeren Steigung.

Der Startwert wird wesentlich von den hygroskopischen Eigenschaften der Materialien beeinflusst und zeigt, dass Papier wesentlich hygroskopischer ist wie Pressboard und Nomex.

In *Abbildung 86* bis *Abbildung 88* sind die Wassergehalte in den einzelnen Feststoffproben auf Basis der Isolierflüssigkeiten und der Wasserdotierung abgebildet. Wegen der bereits oben angeführten Erkenntnis wurde von den vier Werten der einzelnen Papierlagen der arithmetische Mittelwert gebildet.

Auffallend ist, dass der Wassergehalt beim BecFluid bei einer Dotierung von 46 µl Wasser sowohl beim Pressboard als auch beim Nomex deutlich unter dem Wert mit der Dotierung von 30 µl liegt (*Abbildung 86*, *Abbildung 87*).

Wassergehalt [%]	Pressboard	Nomex	Papier Lage 1	Papier Lage 2	Papier Lage 3	Papier Lage 4
Versuchsserie 0	2,75	1,71	4,89	5,25	5,00	4,66
Versuchsserie 1	0,39	0,16	2,05	2,33	1,88	1,82
Versuchsserie 2	1,22	0,74	3,22	3,36	3,21	3,21
Versuchsserie 3	1,43	1,11	3,81	3,82	3,61	3,65
H <sub>2</sub> O 46 µl						
Versuchsserie 3	2,17	1,48	4,16	4,10	4,23	4,03
H <sub>2</sub> O 65 µl						

Tabelle 34: Durchschnittlicher Wassergehalt in der Feststoffisolierung

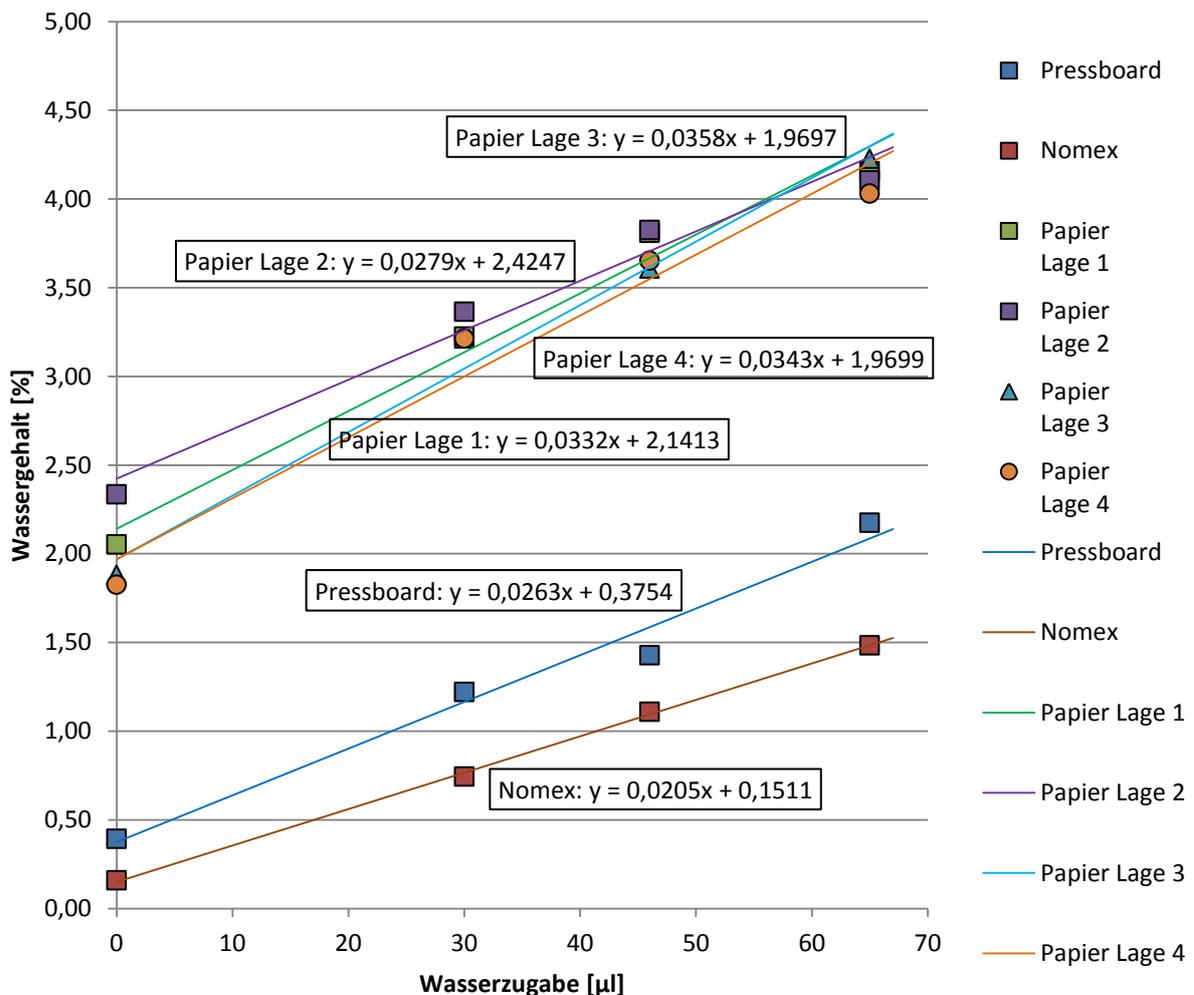


Abbildung 85: Durchschnittlicher Wassergehalt der Feststoffisolierung in Abhängigkeit der Wasserdotierung

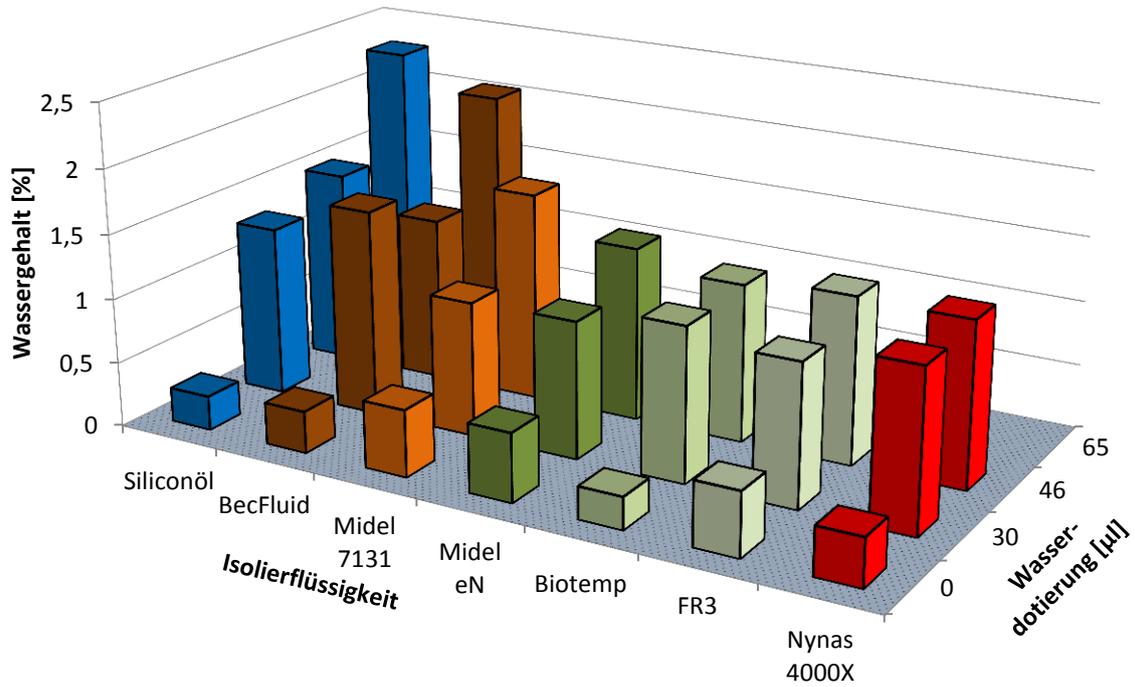


Abbildung 86: Wassergehalt im Pressboard

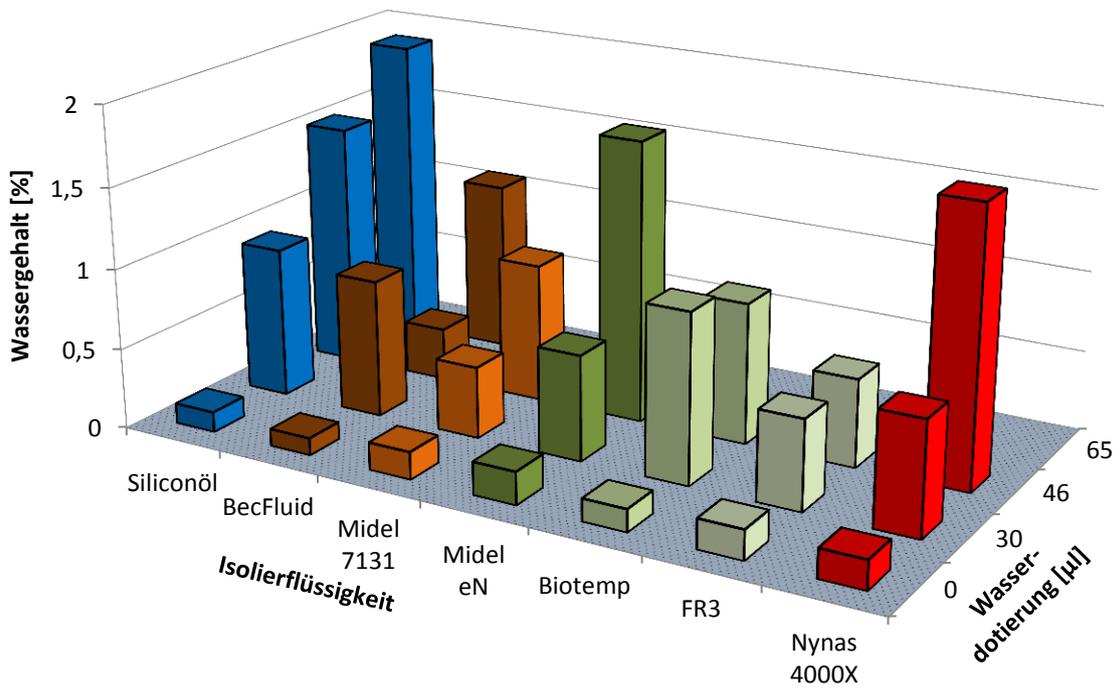


Abbildung 87: Wassergehalt im Nomex

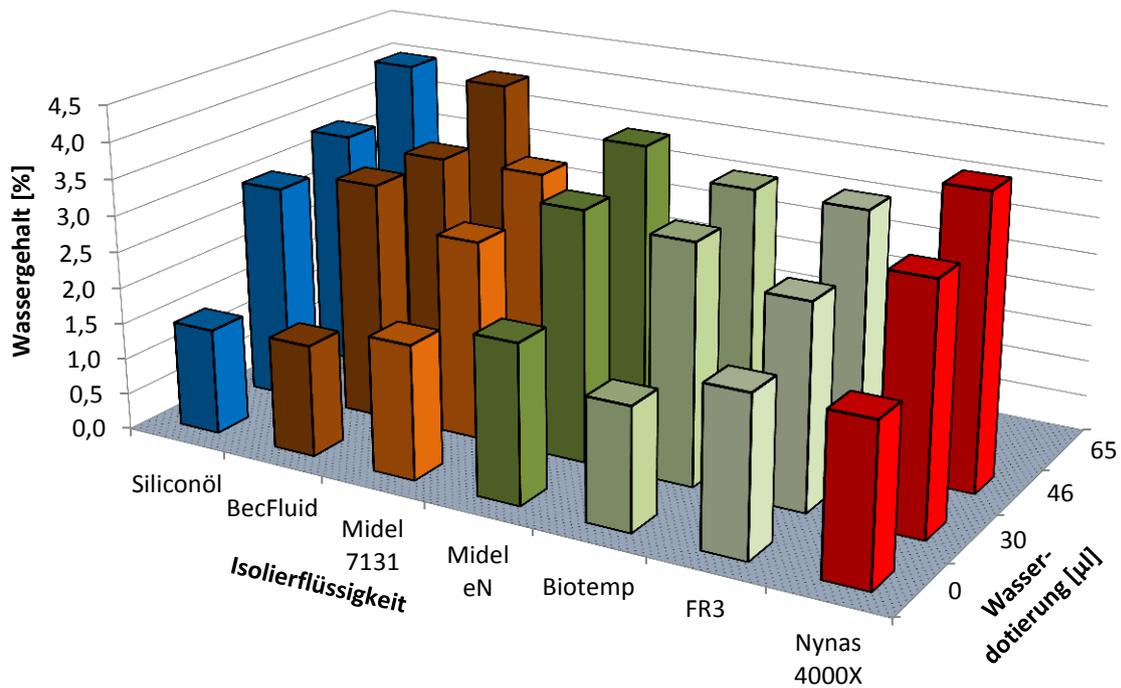


Abbildung 88: Wassergehalt im Papier

8.3.1 Stoffbilanz (Wasser)

Für die Bilanzierung wurden die je Headspacefläschchen erfassten Wassergehalte (Isolierflüssigkeit, Pressboard, Nomex, Papier Lage 1, Papier Lage 2, Papier Lage 3 und Papier Lage 4) addiert, mit der dotierten Menge in Relation gesetzt und die Abweichung bestimmt. Bei allen Proben überstieg die gemessene Wassermenge der dotierten (theoretischen) Menge. Wie bereits eingangs in *Punkt 8.3* angemerkt, nehmen nicht imprägnierte, getrocknete Proben sofort Feuchtigkeit aus der Luft auf – Versuchsserie 0 (*Tabelle 35*). Dies zeigen auch die Untersuchungen in [181].

Isolierflüssigkeit	Σ Wassergehalt in der Isolierflüssigkeit [mg]	Σ Wassergehalt in der Feststoffisolierung [mg]	Σ Wassergehalt im Isoliersystem [mg]	Dotierte Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [%]
ohne Flüssigkeit	0,0000	87,0698	87,0698	0,0	87,0698	-
	0,0000	88,9793	88,9793	0,0	88,9793	-

Tabelle 35: Wasserbilanz – Versuchsserie 0

Sind die Feststoffproben einmal imprägniert, so ist die Wasseraufnahme aus der Luft nicht mehr so dramatisch (*Tabelle 36*). Außerdem könnte Restfeuchte, die der Trocknungsprozess nicht erreicht hat, vorhanden sein.

Bei der Dotierung von 30 µl Wasser ist die absolute Abweichung im ähnlichen Bereich wie bei der Versuchsserie 0. Auffallend ist die deutliche Abweichung bei der Isolierflüssigkeit „BecFluid“ (*Tabelle 37*).

Wird die dotierte Wassermenge erhöht, so verringert sich die Abweichung zum theoretischen Wert deutlich (*Tabelle 38*). Ein deutlicher Hinweis, da alle Proben denselben Trocknungsprozess durchliefen, dass die überschüssige Feuchtigkeit bei den vorherigen Proben aus der Umgebungsluft stammt. Wird nämlich der Feuchtegehalt im System erhöht, so reduziert sich der Konzentrationsunterschied zur Umgebungsluft und die Aufnahme der Feuchtigkeit aus dieser geht zurück.

Isolierflüssigkeit	$\Sigma$ Wassergehalt in der Isolierflüssigkeit [mg]	$\Sigma$ Wassergehalt in der Feststoffisolierung [mg]	$\Sigma$ Wassergehalt im Isoliersystem [mg]	Dotierte Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [%]
Nynas 4000X	0,0951	18,6898	18,7849	0,0	18,7849	-
	0,1434	15,8802	16,0236	0,0	16,0236	-
FR3	1,5832	18,3926	19,9758	0,0	19,9758	-
	1,3701	22,1417	23,5118	0,0	23,5118	-
Biotemp	1,6842	12,1006	13,7848	0,0	13,7848	-
	1,1356	12,8714	14,0070	0,0	14,0070	-
Midel eN	1,7034	18,0473	19,7507	0,0	19,7507	-
	1,4990	24,6751	26,1741	0,0	26,1741	-
Midel 7131	2,8370	19,1282	21,9652	0,0	21,9652	-
	2,8214	20,2791	23,1006	0,0	23,1006	-
BecFluid	1,8711	14,3202	16,1914	0,0	16,1914	-
	2,2871	12,2276	14,5148	0,0	14,5148	-
Siliconöl	0,3025	13,5694	13,8719	0,0	13,8719	-
	0,2124	10,4386	10,6510	0,0	10,6510	-

Tabelle 36: Wasserbilanz – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit	$\Sigma$ Wassergehalt in der Isolierflüssigkeit [mg]	$\Sigma$ Wassergehalt in der Feststoffisolierung [mg]	$\Sigma$ Wassergehalt im Isoliersystem [mg]	Dotierte Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [%]
Nynas 4000X	0,1292	39,0218	39,1511	30,0	9,1511	30,5
	0,2102	48,0417	48,2519	30,0	18,2519	60,8
FR3	3,6990	31,9159	35,6149	30,0	5,6149	18,7
	3,3069	41,7475	45,0544	30,0	15,0544	50,2
Biotemp	4,9906	42,7658	47,7564	30,0	17,7564	59,2
	3,0719	42,6940	45,7659	30,0	15,7659	52,6
Midel eN	4,3932	38,5916	42,9848	30,0	12,9848	43,3
	4,7798	37,7870	42,5668	30,0	12,5668	41,9
Midel 7131	8,2320	33,5992	41,8313	30,0	11,8313	39,4
	5,4942	37,8105	43,3047	30,0	13,3047	44,3
BecFluid	8,3354	48,6760	57,0114	30,0	27,0114	90,0
	8,3314	49,7897	58,1211	30,0	28,1211	93,7
Siliconöl	0,7196	42,8673	43,5869	30,0	13,5869	45,3
	0,3789	42,2184	42,5973	30,0	12,5973	42,0

Tabelle 37: Wasserbilanz – Versuchsserie 2

Letztendlich ergeben die Untersuchungen folgende Verteilung der Feuchtigkeit im System – Isolierflüssigkeit, Feststoffisolierung (Tabelle 39 bis Tabelle 41). Obwohl der spezifische Wassergehalt vom Pressboard eher niedrig ist, enthält das Pressboard mit ca. 50 % bis 70 % wegen der größeren Masse den mit Abstand höchsten Wasseranteil, gefolgt vom Papier mit einem Anteil von 30 % bis 40 %. Eine eher untergeordnete Rolle spielt das Nomex mit Werten zwischen 2 % und 8 %.

## Feuchtesystem Isolierflüssigkeit - Feststoffisolierung

Isolierflüssigkeit	$\Sigma$ Wassergehalt in der Isolierflüssigkeit [mg]	$\Sigma$ Wassergehalt in der Feststoffisolierung [mg]	$\Sigma$ Wassergehalt im Isoliersystem [mg]	Dotierte Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [mg]	Abweichung von der dotierten Wassermenge [%]
Nynas 4000X	0,2755	48,6538	48,9293	46,0	2,9293	6,4
	0,3238	47,5751	47,8988	46,0	1,8988	4,1
FR3	7,3499	43,1015	50,4514	46,0	4,4514	9,7
	5,4530	42,7978	48,2508	46,0	2,2508	4,9
Biotemp	3,9501	44,0110	47,9612	46,0	1,9612	4,3
	4,5968	42,2067	46,8035	46,0	0,8035	1,7
Midel eN	10,5580	48,9124	59,4704	46,0	13,4704	29,3
	5,4116	48,2857	53,6972	46,0	7,6972	16,7
Midel 7131	7,0676	52,4074	59,4750	46,0	13,4750	29,3
	8,8915	50,8286	59,7202	46,0	13,7202	29,8
BecFluid	8,6101	40,4573	49,0674	46,0	3,0674	6,7
	13,0901	63,0309	76,1210	65,0	11,1210	17,1
Siliconöl	0,7303	48,0359	48,7662	46,0	2,7662	6,0
	0,6830	73,1037	73,7866	65,0	8,7866	13,5

Tabelle 38: Wasserbilanz – Versuchsserie 3

Isolierflüssigkeit	% H <sub>2</sub> O im Pressborad	% H <sub>2</sub> O im Nomex	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 1	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 2	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 3	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 4	% H <sub>2</sub> O in der Isolierflüssigkeit
Nynas 4000X	52,92	2,65	10,63	11,24	10,88	11,00	0,69
FR3	55,67	2,42	9,52	9,04	8,59	7,97	6,79
Biotemp	44,53	2,91	10,69	10,88	10,75	10,09	10,15
Midel eN	56,91	2,38	9,14	8,37	8,05	8,18	6,97
Midel 7131	56,28	2,05	8,27	7,42	6,77	6,65	12,56
BecFluid	49,65	1,91	9,29	9,46	8,10	8,05	13,54
Siliconöl	52,63	3,03	11,18	11,23	10,43	9,40	2,10

Tabelle 39: Wasserverteilung – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit	% H <sub>2</sub> O im Pressborad	% H <sub>2</sub> O im Nomex	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 1	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 2	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 3	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 4	% H <sub>2</sub> O in der Isolierflüssigkeit
Nynas 4000X	67,76	4,51	6,42	6,97	6,88	7,08	0,39
FR3	62,83	3,90	6,06	6,66	5,63	6,24	8,68
Biotemp	60,15	6,49	6,14	6,10	6,62	5,87	8,62
Midel eN	56,52	4,18	7,25	7,56	7,09	6,67	10,72
Midel 7131	57,27	2,99	6,57	6,07	5,55	5,44	16,12
BecFluid	61,66	3,76	4,86	5,16	5,04	5,04	14,48
Siliconöl	69,69	4,64	5,60	6,28	6,14	6,37	1,27

Tabelle 40: Wasserverteilung – Versuchsserie 2

Isolierflüssigkeit	% H <sub>2</sub> O im Pressborad	% H <sub>2</sub> O im Nomex	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 1	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 2	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 3	% H <sub>2</sub> O im Papier Lage 4	% H <sub>2</sub> O in der Isolierflüssigkeit
Nynas 4000X	62,29	7,95	7,39	7,72	6,95	7,08	0,62
FR3	58,66	3,25	6,43	6,43	6,06	6,20	12,97
Biotemp	61,36	2,31	7,12	7,20	6,20	6,56	9,25
Midel eN	53,62	7,79	6,35	6,14	6,08	5,91	14,11
Midel 7131	63,11	4,07	5,08	4,78	4,74	4,83	13,39
BecFluid	57,54	1,91	5,50	5,93	5,81	5,77	17,55
BecFluid	60,50	4,12	4,56	4,59	4,62	4,42	17,20
Siliconöl	68,26	6,39	5,81	6,03	6,04	5,97	1,50
Siliconöl	72,64	7,50	4,78	4,63	4,88	4,63	0,93

Tabelle 41: Wasserverteilung – Versuchsserie 3

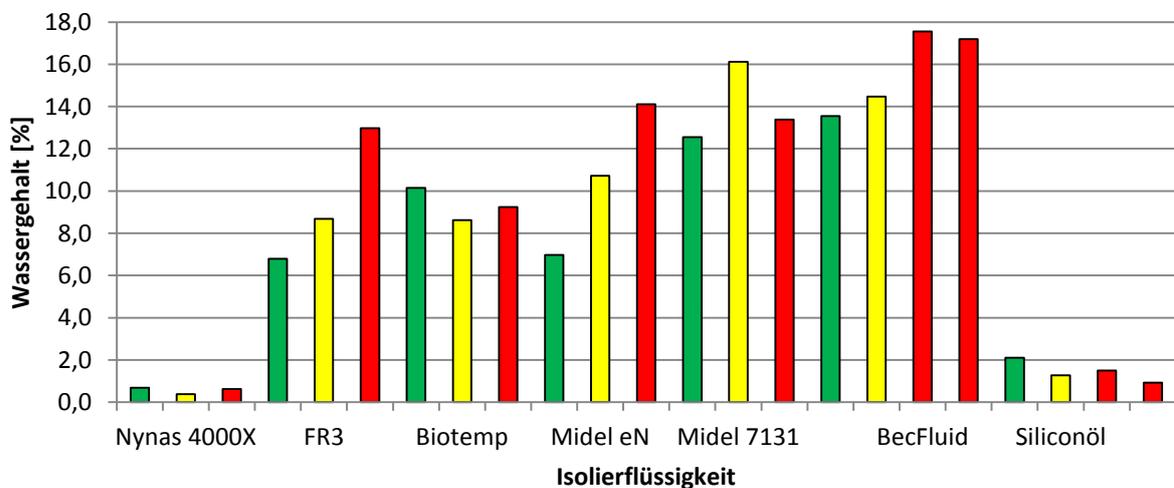


Abbildung 89: Wassergehalt der Isolierflüssigkeiten

Da das Hauptaugenmerk der Untersuchung darin lag, inwieweit die Isolierflüssigkeiten selbst in der Lage sind die Feuchtigkeit aufzunehmen, erfolgte diesbezüglich eine separate Auswertung (Abbildung 89). Die Farben sind den Versuchsserien zugeordnet.

### 8.3.2 Feuchtedampfdruck

Im Gleichgewicht sollte der Wasserdampfdruck über der Isolierflüssigkeit und über den Feststoffproben den gleichen Wert ergeben. Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 80 °C 47356,3 Pa [107].

Für die Berechnung des Wasserdampfdruckes bei 80 °C wurden für die Isolierflüssigkeiten folgende Sättigungswerte herangezogen (Tabelle 42).

Isolierflüssigkeit	Nynas 4000X	FR3	Biotemp	Midel eN	Midel 7131	BecFluid	Siliconöl
Sättigungswert [ppm]	392	2478	2520	2500	6000	6000	800

Tabelle 42: Wassersättigungswert bei 80 °C der einzelnen Isolierflüssigkeiten

Berechnung des Dampfdruckes der Isolierflüssigkeiten (G-31):

$$[p_{If}]_{80^{\circ}C} = 47356,3 * \frac{If \text{ nach Behandlung [ppm]}}{If \text{ Sättigungswert bei } 80^{\circ}C \text{ [ppm]}} \quad (G-31)$$

Die Berechnung des Sättigungswertes ( $S_c$ ) für Pressboard, Nomex und Papier erfolgte nach der Formel (G-32) [182]. Laut der Fa. DuPont [183] besteht ein ungefährender Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt von Nomex und der umgebenden Luftfeuchtigkeit in der Form, dass der Wassergehalt in Prozent ein Zehntel der relativen Feuchtigkeit entspricht. Die Abbildung in [183] für Type 994 Nomex® (25 °C, 50 % relative Feuchtigkeit) zeigt nach 15 Tagen noch kein „steady state“ – ein Hinweis, dass die Gleichgewichtseinstellung viel Zeit benötigt.

$$[S_c]_{[\%]} = 100 * 10^{\left(\frac{280}{t+273,15} - 1,67\right)} \quad (G-32)$$

Aus der Gleichung (G-33) kann iterativ der Feuchtedampfdruck  $p_c$  errechnet werden [182].

$$\frac{W_c}{S_c} = \frac{1}{2} * \left\{ \left(\frac{p_c}{p_0}\right)^{0,505} + \left(\frac{p_c}{p_0}\right)^{3,57} \right\} \quad (G-33)$$

Aus (G-32) errechnet sich für die Feststoffisolierungen bei 80 °C ein Sättigungswert von 13,27 %

Isolierflüssigkeit	$p_{If}$ [Pa]	$p_{Pb}$ [Pa]	$p_{No}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage1}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage2}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage3}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage4}$ [Pa]
Nynas 4000X	809	194	56	5355	6272	6127	6498
	1220	122	21	5043	5386	4797	4678
FR3	2045	200	30	7538	5514	5444	4707
	1770	362	46	5707	6374	5286	4531
Biotemp	2146	74	7	3362	3188	3060	2871
	1447	70	46	3464	3912	3858	3229
Midel eN	2178	207	30	6648	4857	4077	5412
	1917	461	70	6648	6329	6363	5224
Midel 7131	1441	282	28	5323	4301	3600	3626
	1433	330	35	5260	4244	3475	3205
BecFluid	941	164	8	2713	3676	2532	2053
	1150	85	17	3886	3036	2424	2871
Siliconöl	1172	132	8	2852	2733	2965	1940
	823	43	30	2875	3036	2073	2093

Tabelle 43: Feuchtedampfdrücke – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit	$p_{If}$ [Pa]	$p_{Pb}$ [Pa]	$p_{No}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage1}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage2}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage3}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage4}$ [Pa]
Nynas 4000X	1099	1102	1176	11721	12323	10498	10873
	1788	2511	176	10957	13973	15245	16167
FR3	4778	741	461	9247	13058	8070	9921
	4271	2172	261	8509	8184	7223	8763
Biotemp	6359	1763	1252	12284	10373	13930	10126
	3914	1446	1237	12023	13755	13798	12279
Midel eN	5618	1413	314	13750	12496	10706	12193
	6113	1131	706	13750	16956	15640	11507
Midel 7131	4182	946	406	12066	11126	10539	9881
	2791	1531	98	10873	8724	6363	6329
BecFluid	4191	2713	1072	12811	12236	10915	11935
	4189	2946	615	10235	13406	13711	12668
Siliconöl	2788	1726	2297	11083	14455	11422	14105
	1468	2152	462	6683	7548	9476	8375

Tabelle 44: Feuchtedampfdrücke – Versuchsserie 2

Isolierflüssigkeit	$p_{If}$ [Pa]	$p_{Pb}$ [Pa]	$p_{No}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage1}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage2}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage3}$ [Pa]	$p_{Pa-Lage4}$ [Pa]
Nynas 4000X	2344	1837	2234	17960	18907	15421	12496
	2754	1856	4475	17313	18864	16562	12323
FR3	9493	1856	604	14339	14455	12625	9921
	7043	1913	158	14558	14411	13493	10126
Biotemp	5033	1894	510	15788	12236	12323	9396
	5858	1480	1320	14778	18907	11678	10415
Midel eN	13502	1973	3237	17400	15948	16562	12928
	6921	2111	3541	17357	16956	15816	10832
Midel 7131	3590	2852	987	12023	11849	10415	8337
	4517	3018	729	14251	11721	12885	9637
BecFluid	4329	1837	127	11083	12755	12236	8646
	6582	4622	1284	16793	16912	17087	11978
Siliconöl	2830	2534	2578	12110	12928	13015	9157
	2646	5773	5767	17616	16781	18218	12323

Tabelle 45: Feuchtedampfdrücke – Versuchsserie 3

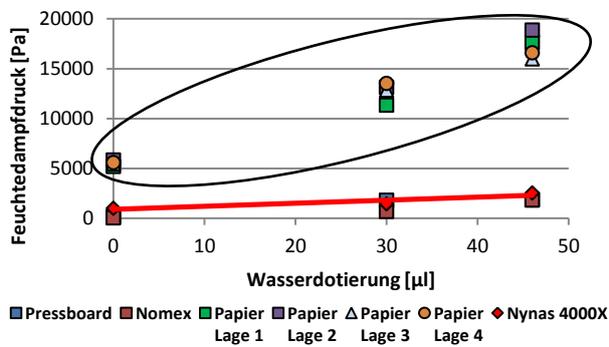


Abbildung 90: Feuchtedampfdrücke – Nynas 4000X

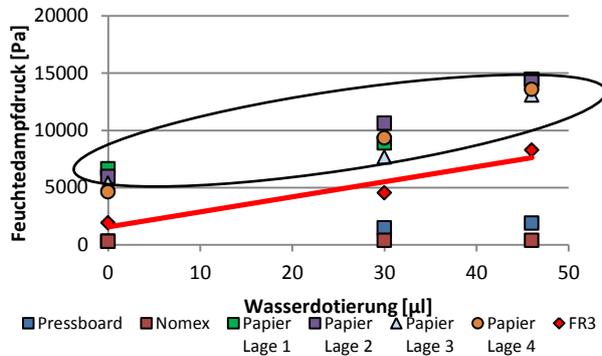


Abbildung 91: Feuchtedampfdrücke – FR3

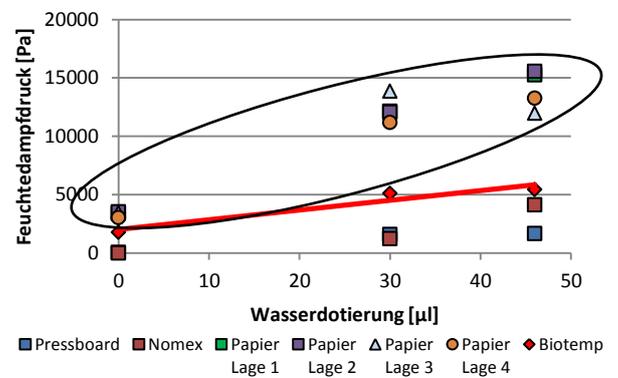


Abbildung 92: Feuchtedampfdrücke – Biotemp

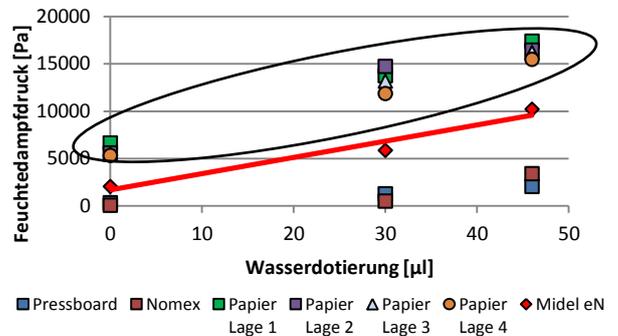


Abbildung 93: Feuchtedampfdrücke – Midel eN

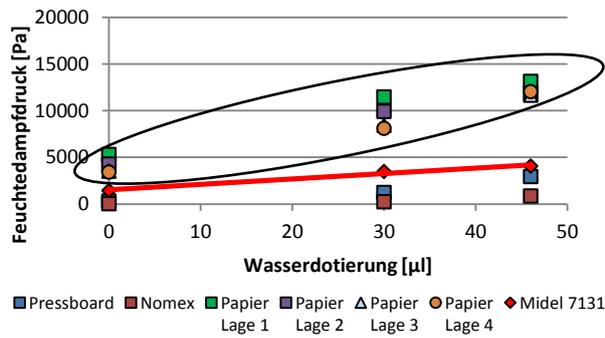


Abbildung 94: Feuchtedampfdrücke – Midel 7131

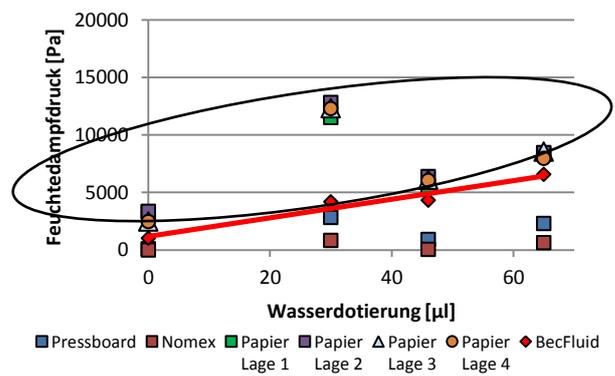


Abbildung 96: Feuchtedampfdrücke – BecFluid

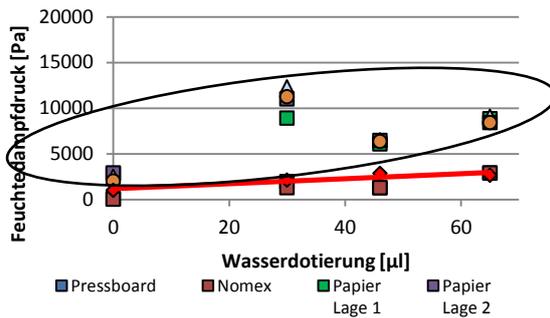


Abbildung 95: Feuchtedampfdrücke – Siliconöl

Die Ergebnisse (Tabelle 43 bis Tabelle 45 und Abbildung 90 bis Abbildung 96) zeigen, dass während der Versuchsdauer keine Gleichgewichtseinstellung erfolgte. Während die Papierproben deutlich über der Sättigungslinie der Isolierflüssigkeit liegen, sind die Werte für Pressboard und Nomex wesentlich darunter. Zur Berechnung und Überprüfung des Feuchtedampfdruckes wurden weitere Formeln (G-34), (G-35) aus [167] und [184] herangezogen. Im Wesentlichen handelt es sich hier um die umgeformten Formeln nach Piper und Fessler.

$$p_c = 9,2683 * 10^9 * \left(\frac{W_c}{100}\right)^{1,4959} * e^{\left(\frac{-7069}{353,15}\right)} * 100000 \quad (G-34)$$

und

$$p_c = e^{\left(\left(\frac{1}{0,75}\right) * \left(\ln\left(\frac{W_c}{100}\right) - 0,75 * \left(\left(\frac{6850}{353,15}\right) - 21,92\right)\right)\right)} * 100000 \quad (G-35)$$

Die Auswertungen zeigen einen sehr ähnlichen (theoretischen) Verlauf (Abbildung 97). Formel (G-34) ergibt im unteren Bereich etwas höhere Werte gegenüber der Formel (G-33). Ab ca. 10500 Pa ist es umgekehrt. Die Werte nach Piper (G-35) liegen in allen Bereichen darüber.

Die oben angeführten Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Verweildauer von 168 Stunden bei 80 °C nicht ausreicht, um ein vollständiges Gleichgewicht einzustellen. Feuchtigkeitsstudien [185] berichten von einer Berechnung, aus der hervorgeht, dass für die Feuchtediffusion von einem mit Mineralöl imprägnierten ein Millimeter Pressboard bei 20 °C eine Zeit von 333 Stunden (ca. 14 Tage) benötigt wird.

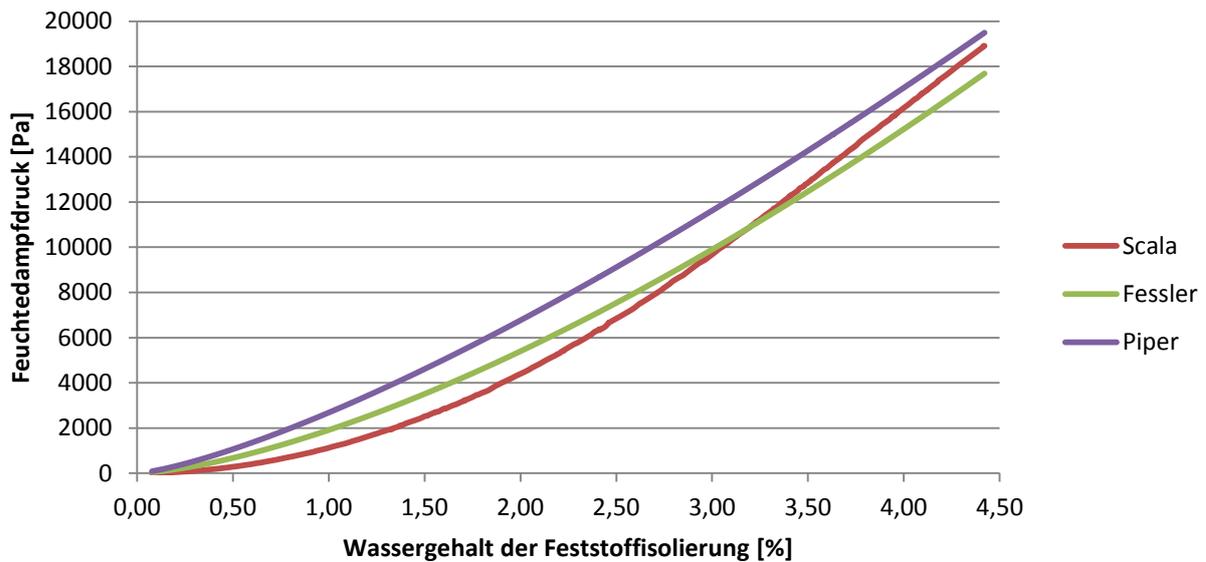


Abbildung 97: Vergleich der Auswertung nach [167], [182] und [184]

### 8.3.3 Diffusionskoeffizient

Die in der Literatur angegebenen Diffusionskoeffizienten werten mit den experimentell ermittelten Daten verglichen.

Die Berechnung erfolgt nach dem ersten Fick'schen Gesetz, welches die Diffusion zufolge des Konzentrationsgefälles beschreibt (G-36) [186]. Über (G-37) bis (G-40) kann D hergeleitet werden.

$$\dot{n} = -D * \frac{dc}{dx} \quad (G-36)$$

$$\dot{n} * \int_{x=0}^{x=\frac{d}{2}} dx = -D * \int_{c=c_1}^{c=0} dc \quad (G-37)$$

$$c = \frac{p}{R * T} \quad (G-38)$$

$$\dot{n} = \frac{\text{Wassergehalt [kg]} * 10^{-6} * [\text{kmol}]}{\text{Oberfläche [m}^2] * \text{Verweilzeit [s]} * 18 [\text{kg}]} \quad (G-39)$$

$$D = \frac{\dot{n} * d}{2 * c_1} \quad (G-40)$$

Durchschnittliche Oberfläche der eingesetzten Feststoffisolierungen in m<sup>2</sup> (Tabelle 46).

Pressboard	3,1*10 <sup>-3</sup>
Nomex	3,1*10 <sup>-4</sup>
Papier	3,2*10 <sup>-3</sup>

Tabelle 46: Oberfläche der Feststoffisolierung

Die berechneten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 47) stimmen mit dem extrapolierten aus [187] mit D=7,3\*10<sup>-11</sup> [m<sup>2</sup>/s] recht gut überein.

Isolier- flüssigkeit	Pressboard 0 % H <sub>2</sub> O	Nomex 0 % H <sub>2</sub> O	Papier 0 % H <sub>2</sub> O	Pressboard 1 % H <sub>2</sub> O	Nomex 1 % H <sub>2</sub> O	Papier 1 % H <sub>2</sub> O	Pressboard 1,5 % H <sub>2</sub> O	Nomex 1,5 % H <sub>2</sub> O	Papier 1,5 % H <sub>2</sub> O
Nynas 4000X	1,03656E-09	1,0059E-09	8,7086E-11	1,82085E-09	2,721E-09	7,2814E-11	1,03986E-09	1,1054E-09	4,6935E-11
FR3	6,85808E-10	5,7876E-10	4,1858E-11	4,95081E-10	5,8142E-10	1,8472E-11	3,1189E-10	4,6084E-10	1,2933E-11
Biotemp	2,58153E-10	3,2715E-10	2,4152E-11	5,04264E-10	1,0524E-09	2,019E-11	4,5806E-10	6,4044E-10	1,9442E-11
Midel eN	2,99832E-10	2,4019E-10	1,7303E-11	3,60256E-10	5,099E-10	1,7547E-11	2,89811E-10	1,2655E-09	1,2696E-11
Midel 7131	1,24869E-09	8,8739E-10	6,2299E-11	6,51238E-10	5,9401E-10	2,4886E-11	8,20248E-10	6,9573E-10	2,4305E-11
BecFluid	9,12636E-10	6,8607E-10	6,1936E-11	7,36989E-10	8,7098E-10	2,3281E-11	5,88089E-10	5,8413E-10	1,985E-11
Silikonöl	1,13398E-10	1,2591E-10	8,8873E-12	1,38549E-09	1,5144E-09	4,4191E-11	1,39295E-09	1,2416E-09	3,9569E-11

**Tabelle 47:** Ergebnis der Diffusionskoeffizientenberechnung

In [188] ist der Diffusionskoeffizient nur bei einem Temperaturpunkt (70 °C) angegeben. Dieser liegt mit  $1 \cdot 10^{-13}$  [m<sup>2</sup>/s] um zwei Größenordnungen unter dem oben ermittelnden. Da dieser nicht bei der selben Temperatur bestimmt wurde, ist der direkte Vergleich nicht zulässig. Mit Temperaturzunahme wird der Diffusionskoeffizient größer.

In [140] erfolgt die Korrelation zwischen Diffusionskoeffizienten und Temperatur über die Formel

$$\ln\left(\frac{D_T}{D_0}\right) = 0,5 * [\%]_{H_2O, Pressboard} + E_a * \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (G-41)$$

Es wird in der Literaturstelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Gleichung (G-41) nur für Öl imprägniertes Pressboard gilt und D<sub>0</sub> mit  $1,34 \cdot 10^{-13}$  und E<sub>a</sub> mit 8074 K einzusetzen sind. Nach Umformung der Gleichung

$$D_T = D_0 * e^{0,5 * [\%]_{H_2O, Pressboard} + E_a * \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)} \quad (G-42)$$

erhält man für D<sub>353,15 K</sub> **Tabelle 48:**

Wassergehalt [%]	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
0,5	$1,168 \cdot 10^{-11}$
1,0	$1,499 \cdot 10^{-11}$
1,5	$1,925 \cdot 10^{-11}$

**Tabelle 48:** Berechnete Diffusionskoeffizienten bei 80 °C aus [140]

Auch hier wird gezeigt, dass der berechnete Diffusionskoeffizient dem Bestimmten weitgehend entspricht.

### 8.3.4 Berechnung des Wassergehaltes im Pressboard über das zweite Ficksche Gesetz

Dazu wurden folgende Parameter verwendet und Vereinfachungen getroffen:

- Eingesetzt wurden jene Diffusionskoeffizienten, die selbst bestimmt wurden.
- Vorausgesetzt wird, dass der Diffusionskoeffizient über den gesamten Konzentrationsbereich konstant bleibt [189].
- Die Berechnung erfolgte nur für „Pressboard 1,0 %“ und „Pressboard 1,5 %“.
- Das neben Pressboard auch Nomex und Papier in der Flüssigkeit enthalten war, wurde vernachlässigt. Damit wurde unterstellt, dass sämtliche Feuchtigkeit nur für das Pressboard und die Isolierflüssigkeit zur Verfügung steht.
- Für die Korrelation zwischen dem Wassergehalt und dem Feuchtedampfdruck des Pressboards wurde die Kurve nach Scala gefittet, sodass sich folgender Zusammenhang ergibt (G-43):

$$p_c = 1103,5 * c_{H_2O}^{1,9658} \quad (G-43)$$

- f) Da die Pressboardproben symmetrisch sind, wird der Bereich vom Rand bis zur Mitte der Probe, also von 0 bis 1 mm gerechnet.  
 g) Im Gegensatz zu den oben angeführten Dampfdruckberechnungen wurde anstatt (G-31) (G-44) für die Berechnung des Ausgangswertes herangezogen.

$$[p_{If}]_{80^\circ C} = 47356,3 * \frac{\text{If vor Behandlung [ppm]}}{\text{If Sättigungswert bei } 80^\circ C \text{ [ppm]}} \quad (G-44)$$

Gleichung (G-45) zeigt die Gleichung, welche als zweites Ficksches Gesetz bekannt ist [190]. Die Diffusionsgleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung bezüglich des Ortes und erster Ordnung bezüglich der Zeit. Um sie also zu lösen braucht man drei Randbedingungen [191].

$$\frac{\partial p}{\partial t} - D * \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0 \quad (G-45)$$

Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt nach [186]

Als Anfangs- und Randbedingungen werden gewählt:

$$\begin{aligned} t = 0 \text{ und } z \geq 0: & \quad p_c = p_{c,0} \\ t \geq 0 \text{ und } z = 0: & \quad p_c = 0,5 * (p_{If,0} + p_{c,0}) \\ t > 0 \text{ und } z = \infty & \quad p_c = p_{c,0} \end{aligned}$$

Umformung nach der Gleichung (G-46)

$$\xi = \frac{z}{\sqrt{4 * D * t}} \quad (G-46)$$

und Gleichung (G-47)

$$\psi = \frac{p_c - p_{c,0}}{0,5 * (p_{If,0} + p_{c,0}) - p_{c,0}} = 2 * \frac{p_c - p_{c,0}}{p_{If,0} - p_{c,0}} \quad (G-47)$$

ergibt die Differentialgleichung zweiter Ordnung (G-48).

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + 2 * \xi * \frac{d\psi}{d\xi} = 0 \quad (G-48)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung sind zwei Randbedingungen notwendig.

$$\xi = 0: \quad \psi = 1$$

$$\xi = \infty: \quad \psi = 0$$

Damit ergibt sich folgende Lösung (G-49):

$$\psi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \int_0^\xi e^{-\xi^2} d\xi \quad (G-49)$$

Nach Rückeinsetzung der Ausgangsparameter erhält man (G-50) und (G-51).

$$p_c = p_{c,0} + \frac{p_{If,0} - p_{c,0}}{\sqrt{\pi}} * \int_{-\infty}^\xi e^{-\xi^2} d\xi \quad (G-50)$$

$$p_c = p_{c,0} + 0,5 * (p_{If,0} - p_{c,0}) * \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \int_{-\infty}^0 e^{-\xi^2} d\xi + \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \int_0^\xi e^{-\xi^2} d\xi \right] \quad (G-51)$$

Der Therm (G-52) ergibt den Betrag 0,5 (bedingt durch die Grenzen  $-\infty$  und 0) [192] [193].

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} * \int_{-\infty}^0 e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \quad (G-52)$$

$$p_c = p_{c,0} + 0,5 * (p_{If,0} - p_{c,0}) * \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4 * D * t}}\right) \right] \quad (G-53)$$

Die Einhüllende der Konzentration des Wassergehaltes wurde im Abstand von 0,2 mm und über einem Zeitraum von 1 s bis 11000 s berechnet. Dazu mussten die (G-43) und (G-53) zusammengeführt werden.

Startwert (G-54):

$$[\%]_{H_2O, Pressboard} = e^{\left( \ln \left( \left( p_{c,0} + 0,5 * (p_{If,0} - p_{c,0}) * \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4 * D * t}}\right) \right) \right) * \frac{1}{1103,5} \right) * \frac{1}{1,9658} \right) \right)} \quad (G-54)$$

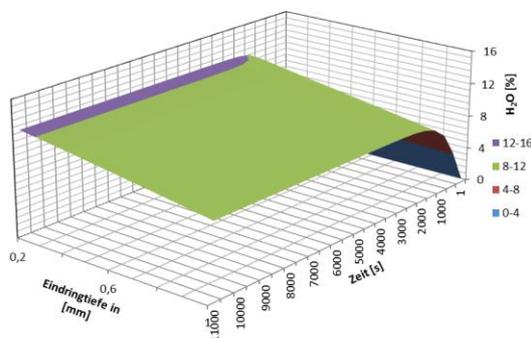
Berechnung der Werte (n+1) ((G-55) bis (G-57)):

$$p_{c(n+1)} = p_{c,n} + 0,5 * (p_{If(n+1)} - p_{c,n}) * \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4 * D * t}}\right) \right) \quad (G-55)$$

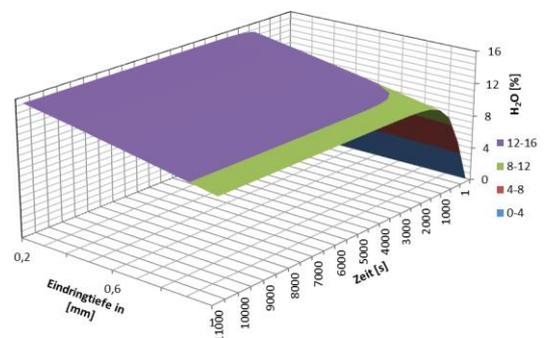
$$p_{If(n+1)} = 0,5 * (p_{If,n} + p_{c,n}) \quad (G-56)$$

$$[\%]_{H_2O, P, (n+1)} = e^{\left( \ln \left( \left( p_{c,n} + \left( p_{c,n} + 0,5 * (p_{If(n+1)} - p_{c,n}) * \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4 * D * t}}\right) \right) \right) * \frac{1}{1103,5} \right) * \frac{1}{1,9658} \right) \right)} \quad (G-57)$$

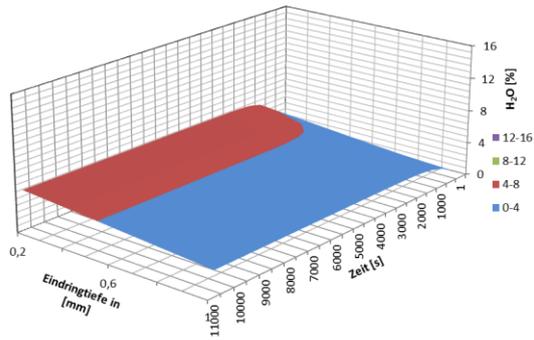
Wenn auch die Berechnung wegen der teilweise sehr schwierigen Anfangs- und Randbedingungen und des Abbruches nach 11000 s schwächen aufweist, so zeigen *Abbildung 98* bis *Abbildung 113* doch deutlich den Einfluss der Wasserlöslichkeit der Isolierflüssigkeiten. Dieses Wasser ist für den Dampfdruck als treibende Kraft nicht vorhanden und entsprechend weniger Wasser steht für das Pressboard zur Verfügung.



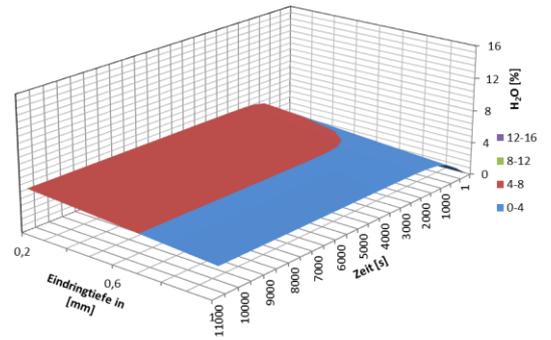
**Abbildung 98:** Nynas 4000X; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



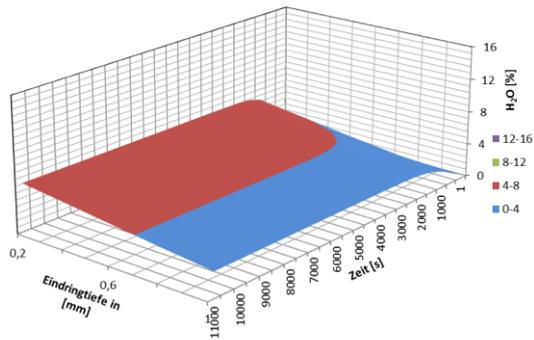
**Abbildung 99:** Nynas 4000X; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



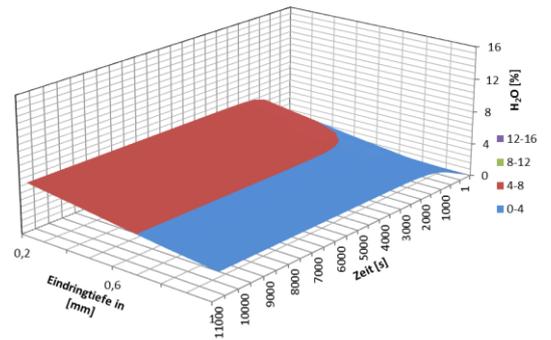
**Abbildung 100:** FR3; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



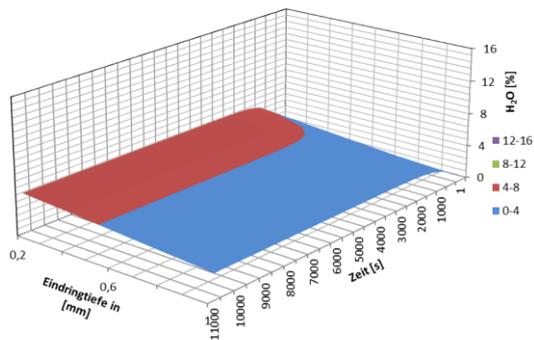
**Abbildung 104:** Midel eN; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



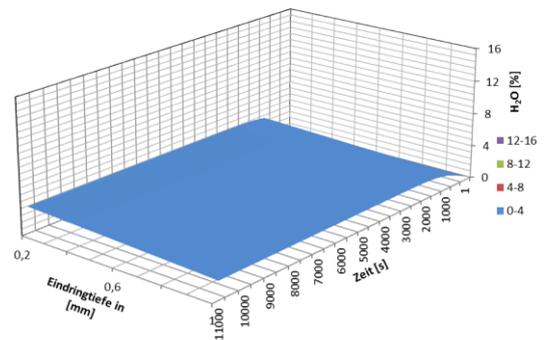
**Abbildung 101:** FR3; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



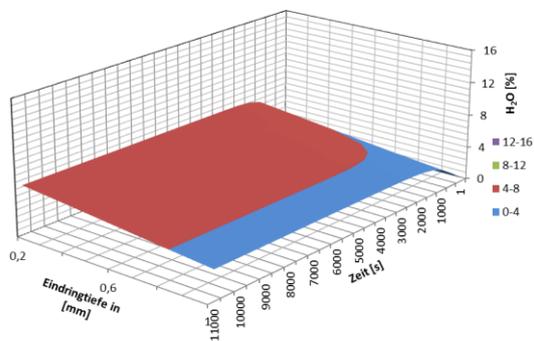
**Abbildung 105:** Midel eN; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



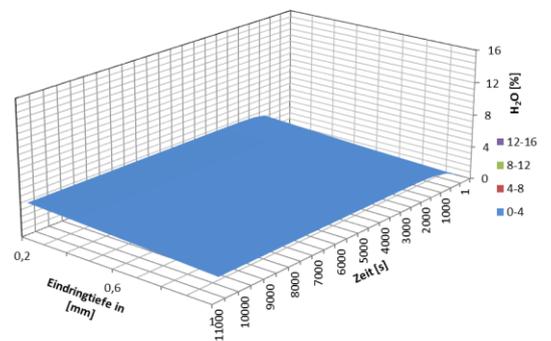
**Abbildung 102:** Biotemp; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



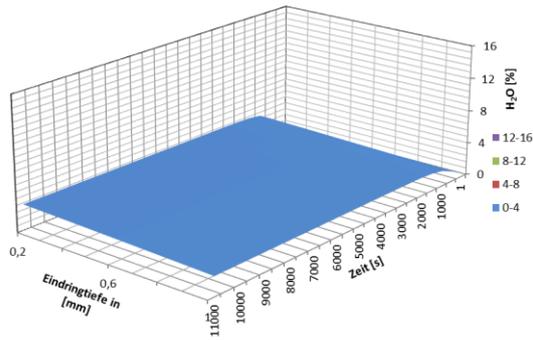
**Abbildung 106:** Midel 7131; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



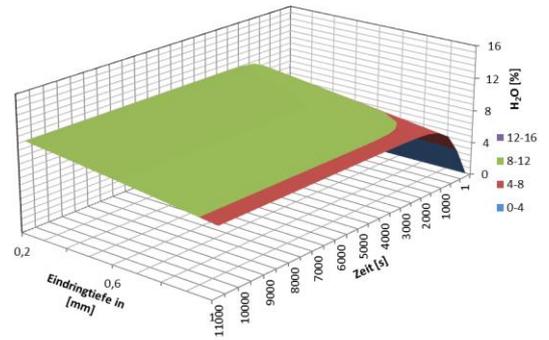
**Abbildung 103:** Biotemp; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



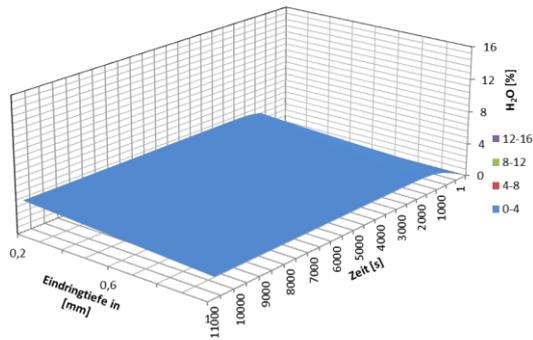
**Abbildung 107:** Midel 7131; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



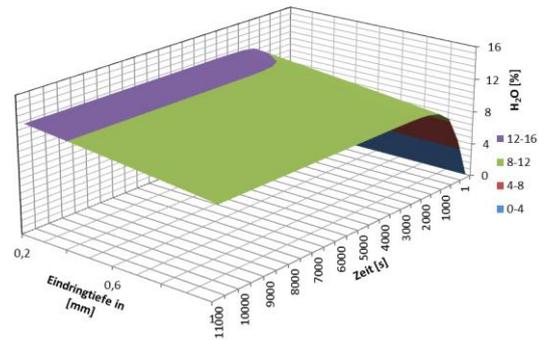
**Abbildung 108:** *BecFluid*; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



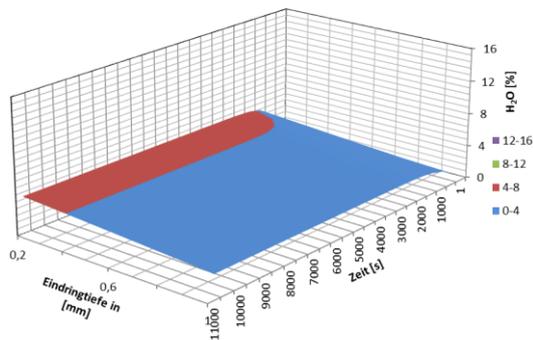
**Abbildung 112:** *Siliconöl*; 1,5 % (46 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



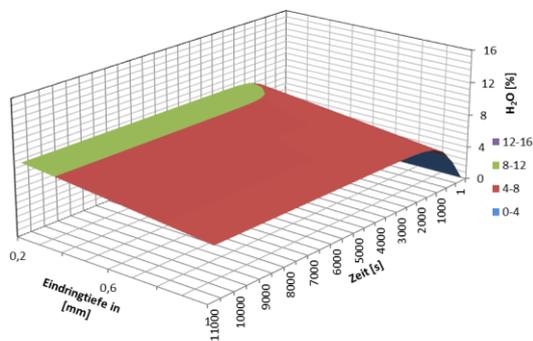
**Abbildung 109:** *BecFluid*; 1,5 % (46 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



**Abbildung 113:** *Siliconöl*; 1,5 % (65 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



**Abbildung 110:** *BecFluid*; 1,5 % (65 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende



**Abbildung 111:** *Siliconöl*; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende

## 9 Auswirkungen auf die Gas-in-Öl Analyse

Die alterungsbedingte Gasproduktion von den alternativen Isolierflüssigkeiten unterscheidet sich gegenüber dem Mineralöl. Der natürliche Ester (FR3) bildet unter störungsfreien Bedingungen mehr Ethan und Wasserstoff [185]. Diese Kenntnisse sind wichtig für die Beurteilung des Trafozustandes. Eine weitere wichtige Information ist die des Ostwald Koeffizienten. Bei Verwendung der Headspacemethode wird dieser benötigt, um die Konzentration im Dampfraum auf die Konzentration im Öl umzurechnen.

### 9.1 Untersuchung elektrisch beanspruchter Isolierflüssigkeiten

Im Zuge von Schaltstoßversuchen mit der Isolierflüssigkeit FR3, wurde die Flüssigkeit vor den Versuchen und nach den Versuchen (70 Durchschläge), sowie die Ausgangsflüssigkeit, welche unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert war, beprobt und auf Schadgase analysiert. Die Schaltstoßversuche wurden an der TU Graz – Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement (Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Robert Schwarz) – durchgeführt.

Weiters wurde ein von Dipl.-Ing. Dr. Robert Eberhardt Blitzstoß beanspruchter synthetischer Ester (Midel 7131) bezüglich Umrechnungskoeffizienten untersucht.

Dabei wurden folgende Ziele verfolgt:

- Welche Auswirkung hat ein Stickstoffpolster auf den Stickstoffgehalt in der Isolierflüssigkeit
- Welche Unterschiede treten bei der Probeentnahme durch Flaschen- und Spritzenabfüllung auf
- Inwieweit können die Umrechnungskoeffizienten für das klassische Mineralöl auch für natürliche Ester (FR3) und synthetische Ester (Midel 7131) angewandt werden.
- Auswirkung der Schaltstoßbelastung auf die Isolierflüssigkeit (nach ca. 70 Durchschlägen)

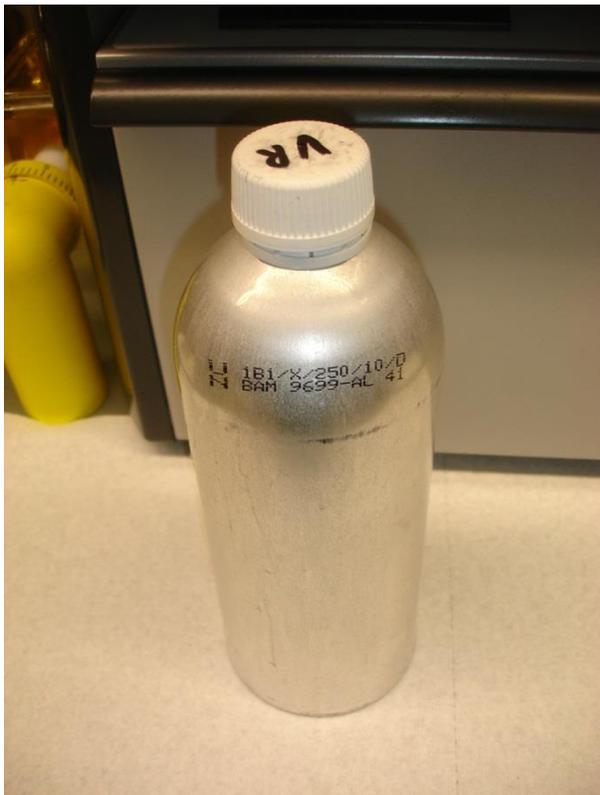
#### 9.1.1 Beprobung

Probe	Entnahmegefäß	Untersuchungsmethode
FR3 mit Stickstoffpolster	Spritze	Töplerpumpe
		Headspace
FR3 vor Schaltstoßbeanspruchung	Spritze	Töplerpumpe
		Headspace
	Aluminiumflasche	Headspace
FR3 nach Schaltstoßbeanspruchung	Spritze	Töplerpumpe
		Headspace
	Aluminiumflasche	Headspace

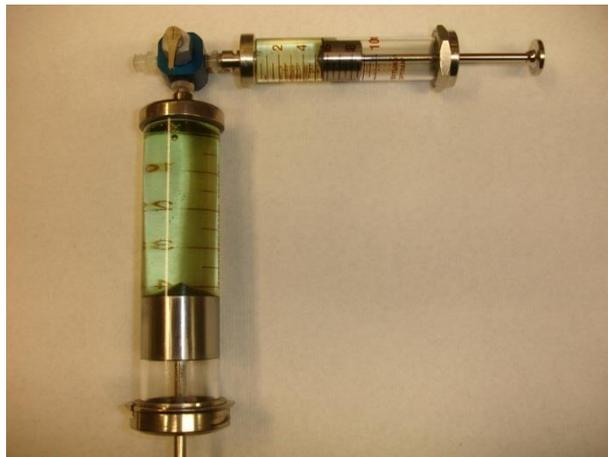
Um die oben angeführten Unterschiede herausarbeiten zu können, wurden die Proben zum Teil sowohl in Aluminiumflaschen (*Abbildung 114*) als auch in Spritzen abgefüllt. Die Headspacefläschchen (*Abbildung 116*) wurden schließlich durch eine weitere Spritzenentnahme (*Abbildung 115*) aus den oben angeführten Behältnissen (5 ml) gefüllt [194]. Im Ausgangszustand sind die Headspacefläschchen mit Argon beaufschlagt. Damit ergibt sich für die Proben

**Tabelle 49:** Zusammenstellung der Proben

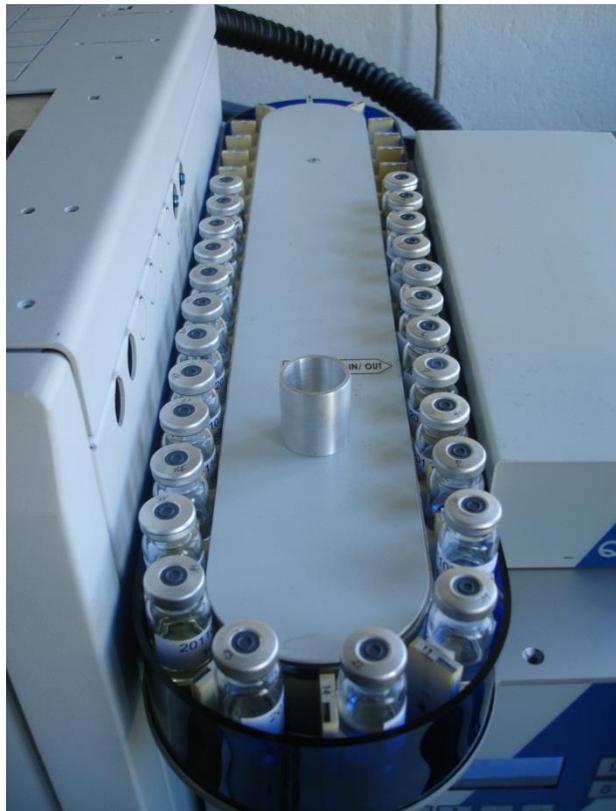
folgende Zusammenstellung (*Tabelle 49*).



**Abbildung 114:** Flaschenabfüllung



**Abbildung 115:** Spritzenumfüllung



**Abbildung 116:** Autosampler mit Headspacefläschchen

### 9.1.2 Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchung kamen, wie oben bereits angeführt, folgende Methoden zum Einsatz [195]:

- ✓ Töplerpumpe
- ✓ Headspaceverfahren

Prinzipiell sollten beide Verfahren gleiche Ergebnisse erzielen [196], [197].

### 9.1.2.1 Extraktion mittels Töpferpumpe

Bei diesem Verfahren wird durch Totalextraktion der Gesamtgasgehalt extrahiert und bestimmt. Die Extraktion erfolgt mit einer mit Quecksilber gefüllten Pumpe (Beschreibung: *Punkt 16.10*). In dem extrahierten Gas wird mittels Gaschromatographie die Gaszusammensetzung ermittelt und auf die Isolierflüssigkeitskonzentration umgerechnet.

### 9.1.2.2 Headspaceverfahren

Bei diesem Verfahren kommt es zu einer Teilentgasung durch Temperatureinwirkung (70 °C) [198] und Schütteln (30 Minuten) [199]. Dadurch wird ein Gleichgewicht zwischen Dampfraum und Isolierflüssigkeit eingestellt. Die Probenahme erfolgt aus dem Gasraum und die Bestimmung der Gaszusammensetzung erfolgt wieder gaschromatographisch.

Für die Umrechnung auf die Konzentration in der Isolierflüssigkeit kommen zwei Gasgesetze zur Anwendung:

a) Das Gesetz nach Dalton:

Die Partialdrücke der Gase verhalten sich wie ihre Konzentrationen

b) Das Henry'sche Gesetz für verdünnte Systeme:

Aus den beiden oben angeführten Gesetzen folgt, dass der Partialdruck eines gelösten Gases über einer Lösung (Isolierflüssigkeit) proportional seinem Molenbruch in der Lösung (Isolierflüssigkeit) ist.

Damit errechnet sich die Konzentration in der Flüssigphase wie folgt:

$$c_{Li} = \left( k_i + \left( \frac{V_G}{V_L} \right) \right) * c_{Gi} \quad (G-58)$$

$c_{Li}$  ..... Konzentration der Flüssigphase

$k_i$  ..... Verteilungskoeffizient zwischen Flüssig- und Gasphase

$V_G$  ..... Volumen der Gasphase

$V_L$  ..... Volumen der Flüssigphase

$c_{Gi}$  ..... Konzentration der Gasphase

Für Mineralöl wurde der Koeffizient  $k_i$  für die bekanntesten Spaltgase bereits umfangreich experimentell bestimmt und Daten sind in der einschlägigen Literatur abrufbar. Hier wurden die Koeffizienten für Mineralöl nach [197] verwendet. Für alternative Isolierflüssigkeiten müssen Datensätze für Umrechnungskoeffizienten erst aufgebaut werden.

## 9.2 Analysenergebnisse

Alle Ergebnisse sind auf die Ölmenge bezogen und sind in ppm ausgedrückt. Bei der Analysenmethode – Headspace - Spritze – sind für Stickstoff, Propen und Propan keine Ergebnisse vorhanden. Der Grund ist, dass Stickstoff als Transfergas verwendet wird und dass für Propen und Propan bei dieser Methode die Bestimmungsgrenze nicht erreicht wird.

### 9.2.1 FR3 mit Stickstoffpolster

Die Ergebnisse sind in *Tabelle 50* dargestellt. Die Spalte „Headspace/Töpferpumpe“ ist ein Rechenwert und stellt die Korrelation zwischen den beiden Methoden, unter der Verwendung der für das Mineralöl verwendeten Koeffizienten, dar.

	<b>Gelagertes FR3 mit Stickstoffpolster</b>		
<b>Gasgehalt 4,3 %</b>	<b>Töplerpumpe Spritze</b>	<b>Headspace Spritze</b>	<b>Headspace/ Töplerpumpe</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	4050	41436	10,231
<b>N<sub>2</sub></b>	34480		
<b>H<sub>2</sub></b>	40,2	27	0,672
<b>CO</b>	33,6	39	1,161
<b>CO<sub>2</sub></b>	344	370	1,076
<b>CH<sub>4</sub></b>	10,1	6	0,594
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	37,3	25	0,670
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	10,4	8	0,769
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	1,4	1	0,714
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	3,3		
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0,7		

Tabelle 50: Ergebnisse – gelagertes FR3

## 9.2.2 Flüssigkeit vor Schaltstoßbeanspruchung

Die Ergebnisse sind in *Tabelle 51* ersichtlich. Die Spalte „Headspace/Töplerpumpe“ ist ein Rechenwert und stellt die Korrelation zwischen den beiden Methoden, unter der Verwendung der für das Mineralöl verwendeten Faktoren, dar. Weiters zeigt die Spalte „Flasche/Spritze“ den Zusammenhang zwischen den beiden Abfüllmethoden.

	<b>Flüssigkeit vor Schaltstoßbeanspruchung</b>				
<b>Gasgehalt 1,8 %</b>	<b>Töplerpumpe Spritze</b>	<b>Headspace Spritze</b>	<b>Headspace Flasche</b>	<b>Headspace/ Töplerpumpe</b>	<b>Flasche/ Spritze</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	1590	10843	36294	6,819	3,347
<b>N<sub>2</sub></b>	14610			0,000	
<b>H<sub>2</sub></b>	19,6	13	9	0,663	0,692
<b>CO</b>	19,3	34	28	1,762	0,824
<b>CO<sub>2</sub></b>	189,5	257	279	1,356	1,086
<b>CH<sub>4</sub></b>	4,3	2	2	0,465	1,000
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	12,5	11	8	0,880	0,727
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	4,4	2	3	0,455	1,500
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0,5	1	0	2,000	0,000
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	2			0,000	
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0,3			0,000	

Tabelle 51: Ergebnisse – Flüssigkeit vor Schaltstoßbeanspruchung

## 9.2.3 Flüssigkeit nach Schaltstoßbeanspruchung

Die Ergebnisse sind in *Tabelle 52* dargestellt. Für die Spalte „Headspace/Töplerpumpe“ gilt das Gleiche wie unter *Punkt 9.2.2*.

Gasgehalt 3,8 %	Flüssigkeit nach Schaltstoßbeanspruchung				
	Töpelpumpe Spritze	Headspace Spritze	Headspace Flasche	Headspace/ Töpelpumpe	Flasche/ Spritze
O <sub>2</sub>	5650	12881	34167	2,280	2,653
N <sub>2</sub>	28540			0,000	
H <sub>2</sub>	67,2	78	94	1,161	1,205
CO	57,7	69	63	1,196	0,913
CO <sub>2</sub>	340,8	363	427	1,065	1,176
CH <sub>4</sub>	9	7	9	0,778	1,285
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	15,3	70	86	4,575	1,229
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,9	15	17	16,667	1,133
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,7	1	1	0,370	1,000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,4			0,000	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,1			0,000	

Tabelle 52: Ergebnisse nach Schaltstoßbeanspruchung

## 9.2.4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Durch das geringe Datenvolumen sind konkrete Aussagen nicht zulässig. Die ermittelten Daten können für eine Trendanalyse herangezogen werden.

## 9.2.4.1 Unter Stickstoff gelagerte FR3 Flüssigkeit

Der Stickstoffwert ist gegenüber den anderen Proben etwas erhöht. Die Isolierflüssigkeit hat also Stickstoff von der darüber liegenden Atmosphäre absorbiert.

## 9.2.4.2 Unterschiede zwischen Flaschen- und Spritzenabfüllung

	Gegenüberstellung der Faktoren Flasche/Spritze	
	Vor Beanspruchung	Nach Beanspruchung
O <sub>2</sub>	3,347	2,653
H <sub>2</sub>	0,692	1,205
CO	0,824	0,913
CO <sub>2</sub>	1,086	1,176
CH <sub>4</sub>	1,000	1,286
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,727	1,229
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,500	1,133
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,000	1,000

Tabelle 53: Unterschiede bei der Flaschen- und Spritzenabfüllung

Tabelle 53 zeigt die ermittelten Faktoren, wenn die Isolierflüssigkeit zuerst in Aluminiumflaschen abgefüllt und von dieser dann anschließend in die Headspacefläschchen überführt wird (Bezeichnung: Flasche). Gegenübergestellt werden die Werte, die erhalten werden, wenn die Probe direkt mit der Spritze entnommen wird und die Aufgabe aus der Spritze erfolgt (Bezeichnung: Spritze).

Wegen der geringen Probenanzahl ist eine absolute Aussage nicht möglich. Man sieht auch teilweise die große Streuung um den Idealfaktor von 1. Allgemein kann gesagt werden, dass

zwischen Flaschen- und Spritzenentnahme mit Ausnahme des Sauerstoffes aber kein wesentlicher Unterschied besteht. Der erhöhte Sauerstoffwert in den Headspacefläschchen kann auch von einer nicht vollständigen Inertgasfüllung stammen.

## 9.2.4.3 Überprüfung der Umrechnungskoeffizienten

An den drei Proben konnten neben der Bestimmung mittels der Töpelpumpe auch die Bestimmung mittels Headspace durchgeführt werden. Für die in Tabelle 54 angeführten Werte wurden die herkömmlichen Umrechnungskoeffizienten für Mineralöl genutzt. Natürlich gilt hier

für den Sauerstoffgehalt und der großen Streuung das Gleiche, wie bereits unter 9.2.4.2 beschrieben. Die geringe Datenmenge reicht nicht aus um seriöse Aussagen zu treffen. Einzig der Methangehalt lässt mit Vorsicht die Aussage zu, dass der Umrechnungskoeffizient zu klein ist.

<b>Gegenüberstellung der Faktoren Headspace/Töplerpumpe</b>			
	<b>Gelagert mit Stickstoffpolster</b>	<b>Vor Beanspruchung</b>	<b>Nach Beanspruchung</b>
O <sub>2</sub>	10,231	6,819	2,280
H <sub>2</sub>	0,672	0,663	1,161
CO	1,161	1,762	1,196
CO <sub>2</sub>	1,076	1,356	1,065
CH <sub>4</sub>	0,594	0,465	0,778
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,670	0,880	4,575
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,769	0,455	16,667
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,714	2,000	0,370

**Tabelle 54:** Umrechnungskoeffizienten von der Headspacemethode auf die Probe

#### 9.2.4.4 Unterschied der Gaszusammensetzung vor und nach der Schaltstoßbehandlung

Deutliche Zunahme der Spaltgase (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Ethylen, Ethin) unabhängig von der Entnahme und Untersuchungsmethode (Tabelle 55).

	<b>Töplerpumpe Spritze (vor)</b>	<b>Töplerpumpe Spritze (nach)</b>	<b>Headspace Spritze (vor)</b>	<b>Headspace Spritze (nach)</b>	<b>Headspace Flasche (vor)</b>	<b>Headspace Flasche (nach)</b>
O <sub>2</sub>	1590	5650	10843	12881	36294	34167
N <sub>2</sub>	14610	28540				
H <sub>2</sub>	19,6	67,2	13	78	9	94
CO	19,3	57,7	34	69	28	63
CO <sub>2</sub>	189,5	340,8	257	363	279	427
CH <sub>4</sub>	4,3	9	2	7	2	9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	12,5	15,3	11	70	8	86
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,4	0,9	2	15	3	17
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,5	2,7	1	1	0	1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2	0,4				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,3	3,1				

**Tabelle 55:** Gegenüberstellung der Spaltgase vor und nach der Schaltstoßbehandlung

#### 9.2.5 Midel 7131 Blitzstoß beansprucht

In Tabelle 56 werden die Ergebnisse gezeigt. Deutliche Zunahme der Spaltgase mit großen Unterschieden zwischen den Techniken Töplerpumpe und Headspace.

Gasgehalt 3,6 %	Midel 7131		
	Töplerpumpe Spritze	Headspace Spritze	Headspace/ Töplerpumpe
O <sub>2</sub>	17860		
N <sub>2</sub>	48620		
H <sub>2</sub>	88,3	158	1,789
CO	74,4	653	8,777
CO <sub>2</sub>	507	1106	2,181
CH <sub>4</sub>	10,5	13,4	1,276
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	50,9	45,3	0,890
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	15,2	47,2	3,105
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,0	1,5	1,500

Tabelle 56: Ergebnisse – Midel 7131

### 9.3 Zusammenfassung über die Gas-in-Öl Analyse

- ✓ Durch die Überlagerung mit Stickstoff kommt es zu einer Erhöhung des Stickstoffs in der Flüssigphase
- ✓ Kaum Unterschiede zwischen Flaschen- und Spritzenabfüllung
- ✓ Die Verteilungskoeffizienten sind noch anzupassen, werden aber im Bereich des Mineralöles liegen
- ✓ Deutliche Zunahme der Spaltgase bei elektrischer Belastung

## 10 Unterschiedliche Isolierflüssigkeiten – Einfluss auf die Grenzwerte

Tabelle 57 zeigt einen Vergleich von Stichproben aus nicht eingesetzten Isolierflüssigkeiten mit dem bestehenden Regelwerk. Die Tabelle zeigt, dass bereits von nicht eingesetzten Isolierflüssigkeiten die Grenzwerte teilweise überschritten werden. Die EN 61099 [200] gilt für synthetische Ester. Diese Norm wird noch anzupassen sein und weitere für die restlichen Isolierflüssigkeiten müssen folgen.

EN 60422:2006 EN 61099:2010 Parameter	Höchste Spannung des Betriebsmittels [kV]				Mineralöl (A)	Natürlicher Ester (B)	Natürlicher Ester (C)	Natürlicher Ester (D)	Synthetischer Ester (E)	Synthetischer Ester (F)	Siliconöl (G)
	< 72,5	72,5 – 170	> 170	-							
Durchschlagspannung [kV]	> 55	> 60	> 60	> 45	85	82	88	68	50	81	66
Wassergehalt [mg/kg]	< 20	< 10	< 10	< 200	6	178	147	149	829	112	77
Azidität [mg KOH/g]	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,3	0,093	0,728	0,280	0,557	0,483	0,284	
Verlustfaktor 90 °C	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,03	0,001	0,037	0,021	0,017	0,050	0,021	0,007
Spez. Widerstand 90 °C [GΩm]	> 60	> 60	> 60	> 2	614	6	8	10	3	10	148
Grenzflächen-spannung [mN/m]	> 35	> 35	> 35	-	39	16	22	25	27	30	35

Tabelle 57: Vergleich nicht eingesetzter Flüssigkeiten

In [201] wird eine Empfehlung bezüglich Richtwerte neuer Isolierflüssigkeiten auf Basis der natürlichen Ester abhängig von der Betriebsspannung abgegeben (Tabelle 58).

IEEE C57.147 Parameter	Höchste Spannung des Betriebsmittels [kV]			
	≤ 69	> 69 – < 230	≥ 230 - < 345	> 345
Durchschlagspannung [kV]	> 45	> 52	> 55	> 60
Wassergehalt [mg/kg]	< 300	< 150	< 100	< 100
Azidität [mg KOH/g]	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,6
Verlustfaktor 25 °C	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Tabelle 58: Richtwerte für natürliche Ester [201]

In [202] sind die Richtwerte für Siliconflüssigkeiten ohne Angabe einer eventuellen Betriebsspannung angegeben.

<b>DIN EN 60836 Parameter</b>	
<b>Durchschlagspannung [kV]</b>	> 40
<b>Wassergehalt [mg/kg]</b>	< 50
<b>Azidität [mg KOH/g]</b>	< 0,01
<b>Verlustfaktor 90 °C</b>	< 0,001
<b>Spez. Widerstand 90 °C [GΩm]</b>	> 100

**Tabelle 59:** Richtwerte für Siliconflüssigkeiten [202]

## 11 Resümee

- Aufgrund der Sensibilisierung des Umweltgedankens wird den alternativen Isolierflüssigkeiten immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Um aber gegenüber dem traditionellen Mineralöl bestehen zu können, müssen sich die von den Erzeugerfirmen kolportierten Vorteile bestätigen.
- Alternative Isolierflüssigkeiten können grundsätzlich in drei Gruppen eingeteilt werden:
  - Natürliche Ester
  - Synthetische Ester
  - Siliconöle
- Die chemische Zusammensetzung der Naturstoffe (Mineralöl, natürliche Ester) ist größeren Schwankungen unterworfen, wie die der synthetischen Isolierflüssigkeiten (Siliconöl, synthetische Ester).
- Der Einsatz von künstlichen Antioxidantien konnte mit Ausnahme vom Siliconöl bei allen Isolierflüssigkeiten nachgewiesen werden.
- Bedingt durch die chemische Struktur sind die Ester wesentlich polarer als das Mineralöl. Dies wirkt sich auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften aus. Verursacht wird diese Ladungsverschiebung vorwiegend durch die Elektronegativität des Sauerstoffes. In der Arbeit wurde nachgewiesen, dass der Term  $\epsilon_r \cdot n^2$  als Hilfsmittel zur Beurteilung von Vermischungen von Mineralöl mit alternativen Isolierflüssigkeiten herangezogen werden kann. Das höhere  $\epsilon_r$  der alternativen Isolierflüssigkeiten bedingt eine vorteilhafte Feldverdrängung in Richtung des Systems Feststoffisolierung/Isolierflüssigkeit.
- Über die Differenz der Oberflächenspannung des Wassers zur Oberflächenspannung der Isolierflüssigkeit minus der Grenzflächenspannung der Isolierflüssigkeit konnte eindeutig der hydrophilere Charakter der alternativen Isolierflüssigkeiten nachgewiesen werden.
- Die alternativen Isolierflüssigkeiten zeichnen sich durch eine höhere Wasseraufnahme aus. Dies wirkt sich positiv auf die Papierisolierung aus, da weniger schädliches Wasser in der Cellulose verbleibt.
- Der bereits bekannte große Vorteil des höheren Flamm- und Brennpunktes wurde begleitend bei diversen Versuchsdurchführungen bestätigt. Vor allem Siliconöl eignet sich besonders gut im höheren Temperaturbereich.
- Das viskose Verhalten der alternativen Isolierflüssigkeiten ist vor allem im Temperaturbereich  $< 80$  °C gegenüber dem Mineralöl sehr unterschiedlich.
- Die höhere thermische Stabilität der alternativen Isolierflüssigkeiten wurde eindrucksvoll bewiesen.
- Bei Vermischen oder Isolierflüssigkeitswechsel ist besonders auf die Veränderung der thermischen Eigenschaften zu achten. Reste vom Mineralöl können den Flamm- und Brennpunkt der alternativen Isolierflüssigkeiten deutlich senken.
- Die biologische Abbaubarkeit wurde nicht direkt überprüft. Da die alternativen Isolierflüssigkeiten mit Ausnahme von Siliconöl gegenüber Sauerstoff empfindlicher als das Mineralöl sind, ist nur verständlich, dass sie sich leichter abbauen lassen. Siliconöl ist biologisch nicht abbaubar.
- Die Durchschlagspannung der alternativen Isolierflüssigkeiten liegt im Bereich des Mineralöls. Höhere Wassergehalte in den Isolierflüssigkeiten wirken sich bei den alternativen Isolierflüssigkeiten weit weniger aus als beim Mineralöl.
- Anhand diverser Schwefelverbindungen wurde untersucht, inwieweit die Isolierflüssigkeiten den Angriff auf das Kupfer begünstigen oder hemmen. Die daraus entwickelte „Korrosionsmatrix“ zeigt, dass das Mineralöl hier mit Abstand am schlechtesten abschneidet. Es ist also nicht nur wichtig welche korrosiven Stoffe in welchem Ausmaß in der Isolierflüssigkeit vorhanden sind, sondern auch in welcher Isolierflüssigkeit sie sich befinden.

- Obwohl die Kupfersulfidabscheidung bei Einsatz der verschiedenen Isolierflüssigkeiten sehr unterschiedlich war, war die Abnahme von DBDS (Dibenzyldisulfid) bei den Proben, wo diese Chemikalie eingesetzt wurde, sehr ähnlich.
- Ein Rückschluss vom Kupfergehalt in der Isolierflüssigkeit auf den Kupfergehalt im Papier ist nicht zulässig.
- Der Versuch, die abgeschiedene Kupfermenge am Papier über die Leitfähigkeit des Papiers zu messen, war unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht erfolgreich.
- Die Transesterification konnte für die Ester nachgewiesen und deren Papierfreundlichkeit bestätigt werden.
- Die Imprägnierzeiten bei 80 °C hängen nicht so sehr von der Isolierflüssigkeit sondern von der Feststoffisolierung, der Geometrie der Pore ab (Porenlänge und Porenradius gehen mit dem Quadrat in die Gleichung ein).
- Beim Feuchteversuch konnte über die gesamte Versuchsdauer kein Gleichgewicht erreicht werden. Während der Wassergehalt in den Proben „Nomex“ und „Pressboard“ zu niedrig ist, ist die Feuchte im Papier zu hoch. Da das Wasser direkt in die Isolierflüssigkeit gegeben wurde, ist der Feuchtetransport in das Papier nicht restlos geklärt. Die Diffusion alleine kann es in diesem Fall wohl nicht sein. Eine Möglichkeit wäre die gut gemeinte Ultraschallbehandlung. Durch die mechanische Einwirkung könnte das Wasser zum Papier transportiert (geschleudert) worden sein und sich dort in Form vom Cluster adhäsiv am Papier festgehalten haben. Für den Rücktransport des Wassers in die Isolierflüssigkeit und schließlich für die Diffusion in das Pressboard und in das Nomex reicht die Zeit nicht mehr aus. Die Stoffbilanz innerhalb der Systemgrenze „Headspacefläschchen“ ist aber akzeptabel.
- Die derzeit geltenden Grenzwerte können wegen der unterschiedlichen Charaktere der Isolierflüssigkeiten nicht 1:1 übernommen werden.

## 12 Weiterführende Untersuchungen und Ausblick

Im Laufe der Arbeit wurden Fragen aufgeworfen, die im Zuge der Dissertation nicht restlos beantwortet werden konnten, da sie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden. Dazu sind weiterführende, klärende Untersuchungen notwendig.

- Die Bestimmung der Papierleitfähigkeit im unteren Bereich war nicht erfolgreich. Die Ursachen wären zu verifizieren, denn gerade in diesem Bereich wäre eine objektive Messung notwendig. Dort, wo mit der Leitfähigkeitsmessung eindeutig Kupfersulfid gemessen werden konnte, reicht auch die visuelle Beurteilung aus.
- Ob in den alternativen Isolierflüssigkeiten Substanzen enthalten sind, die die klassischen Bestimmungsmethoden stören oder beeinflussen, ist zu klären.
- Beim Papierabbau und der damit verbundenen Furanproduktion wurde unterstellt, dass sich im Hinblick auf den Transport der Furankomponenten (2-FAL) aus dem Papier in die Isolierflüssigkeit sich alle untersuchten Flüssigkeiten gleich verhalten. Schon wegen der unterschiedlichen Polarität wird dies so nicht exakt zutreffen. Weiters stellt sich die Frage, ob für die alternativen Isolierflüssigkeiten nicht andere Marker (5-HMF) besser geeignet sind. Literaturstellen dazu konnten nicht gefunden werden. In einem separaten Projekt – Post Mortem II – werden zurzeit von der VERBUND Umwelttechnik im Labor St. Andrä diesbezüglich ergänzende Untersuchungen durchgeführt.
- Das überraschende Ergebnis, dass sich beim Mineralöl bei gleichbleibender Neutralisationszahl beim Versuch mit Trafowerkstoffen im FTIR Chromatogramm der Peak der Carboxylgruppen sich abschwächt, ist zu klären. Grundsätzlich sind zum besseren Verstehen der Transesterification weitere Untersuchungen notwendig.
- Für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten bei der Gas-in-Öl Analyse ist das Datenvolumen viel zu gering. Dasselbe gilt für die Bewertung der Ergebnisse. Hier bedarf es einer größeren Anzahl an Proben.
- Zur weiteren Beurteilung der Isolierflüssigkeiten bei elektrischer Belastung wären Versuche bei definierten Rahmenbedingungen mit anschließender chemischer, physikalischer Isolierflüssigkeitsuntersuchung, sowie Gasanalyse (DGA), notwendig.

### 13 Zusammenfassung

- Das unterschiedliche viskose Verhalten der verschiedenen Isolierflüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur ist beim Design der Geräte zu beachten. Die Veränderung der Viskosität durch die Feuchtigkeitsaufnahme während eines üblichen Betriebszustandes ist so gering, dass sie bei der Geräteauslegung nicht berücksichtigt werden muss.
- Die alternativen Isolierflüssigkeiten zeigen eine höhere Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Wasser und Isolierflüssigkeit.
- Die bekannten hervorragenden thermischen Eigenschaften der alternativen Isolierflüssigkeiten können und sollen genutzt werden. Bei Vermischungen mit Mineralöl muss jedoch darauf geachtet werden, dass Flamm- und Brennpunkt überproportional sinken. Ein Vermischen oder Wiederbefüllen von ehemals mit Mineralöl gefüllten Geräten ist generell nicht zu empfehlen.
- Bei der Überwachung von mit alternativen Isolierflüssigkeiten gefüllten Betriebsmittel ist zu beachten, dass, wenn die Durchschlagfestigkeit einmal zu sinken beginnt, der Abfall der Durchschlagfestigkeit gegenüber dem Mineralöl dann viel rascher vonstattengeht (eventuell kürzere Untersuchungsintervalle). Weiters ist die Überprüfung des Gehaltes an Antioxidantien in das Untersuchungsprogramm aufzunehmen. Da die Hersteller der Isolierflüssigkeiten anscheinend unterschiedliche Antioxidantien verwenden, muss Art und Menge vom Isolierflüssigkeitshersteller mit der Lieferung bekanntgegeben werden.
- Wegen der leichteren Oxidierbarkeit sollen natürliche und synthetische Ester nur in hermetisch abgeschlossenen Systemen eingesetzt werden.
- Die Kupferbestimmung im Papier mit der selbst „gestrickten“ Bestimmungsmethode hat sich sehr bewährt. Die alternativen Isolierflüssigkeiten und hier vor allem der synthetische Ester „BecFluid“ zeigen ein deutlich geringeres Korrosionspotential gegenüber Kupfer bei Anwesenheit von Schwefelverbindungen.
- Die Alterungsversuche zeigen, dass bei Einsatz von natürlichen und synthetischen Estern (Siliconöl wurde nicht geprüft) gegenüber dem Mineralöl weniger Furane entstehen. Ein klarer Hinweis, dass diese Isolierflüssigkeiten unter diesen Versuchsbedingungen „papierfreundlicher“ sind. Eine längere Standzeit der Feststoffisolierung ist zu erwarten.
- Obwohl bei den Feuchteversuchen kein Gleichgewicht erreicht wurde, wird deutlich nachgewiesen, dass sich bei den alternativen Isolierflüssigkeiten – besonders bei den Estern – wesentlich mehr Wasser in den Isolierflüssigkeiten aufhält, was für die Feststoffisolierung von Vorteil ist.
- Die Gas-in-Öl Analyse kann zur Zustandsbeurteilung herangezogen werden. Bei einzelnen Parametern und Isolierflüssigkeiten sind noch Anpassungen notwendig. Der Vergleich zwischen Flaschen- und Spritzenabfüllung zeigt, dass im Hinblick auf die DGA keine großen Unterschiede bestehen und die Werte aus der Flaschenabfüllung für eine grundlegende Beurteilung benutzt werden können.
- Grundsätzlich zeigt die Arbeit, dass die alternativen Isolierflüssigkeiten, ohne ökonomische Beurteilung, eine nicht außer Acht zu lassende Alternative zum klassischen Mineralöl darstellen. Für spezielle Anwendungen sind sie diesen sogar überlegen.
- Da der Zugang der alternativen Isolierflüssigkeiten am Markt nicht aufzuhalten ist, sollen raschest bestehende Regelwerke angepasst, beziehungsweise neue erstellt werden. Dabei ist zu beachten, dass jede Isolierflüssigkeitsgruppe separat behandelt wird.

**14 Verwendete Formelzeichen und Begriffe**

A	-	Absorption (Extinktion)
A	m <sup>2</sup>	Area (Oberfläche)
C	As	Coulomb
C	-	Kohlenstoff
CH <sub>4</sub>	-	Methan
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	Ethin
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	Ethen
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	Ethan
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	Propen
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	Propan
Cl	-	Chlor
CO	-	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	-	Kohlendioxid
c <sub>H2O</sub>	%	Wassergehalt der Feststoffisolierung
D	cm	Mittlerer Ringdurchmesser
D	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient
DBDS	-	Dibenzyldisulfid
DP	-	Degree of Polymerisation
D <sub>T</sub>	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T
D <sub>0</sub>	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient bei der Temperatur 298,15 K
d	cm	Ringdraht-Durchmesser
d	m	Schichtlänge
DGA	-	Dissolved-Gas-Analysis
E	-	Extinktion
ECD	-	Electron capture detector
EDX	-	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
erf	-	Gaus error function
F	C/mol	Elektrochemisches Äquivalent
g	m/s <sup>2</sup>	Erdbeschleunigung
GC	-	Gaschromatograph
Hz	1/s	Hertz
H	m	Steighöhe
H	-	Wasserstoff
If	-	Isolierflüssigkeit
IR	-	Infrarotspektrum
J	kg*m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>	Joule
kg	-	Kilogramm
L	m	Länge
m	g	Umgesetzte Masse
mg	-	Milligramm
ml	-	Milliliter
M	g/mol	Molare Masse
MS	-	Massenspektrometer
n.	-	nach
n	-	Brechungsindex
ṅ	mol/s	Molenstrom pro Sekunde
N	kg*m/s <sup>2</sup>	Newton
N	-	Stickstoff
No	-	Nomex
NZ	mg KOH/g	Neutralisationszahl

## Formelzeichen und Begriffe

---

O	-	Sauerstoff
$\Delta p$	Pa	Druckdifferenz
p	Pa	Druck
$p_0$	Pa	Feuchtedampfdruck des Wassers (Sättigungswert)
$p_{if}$	Pa	Wasserdampfdruck der Isolierflüssigkeit
$p_c$	Pa	Wasserdampfdruck der Feststoffisolierung
Pa	-	Papier
Pb	-	Pressboard
ppb	-	Parts per billion
ppm	-	Parts per million
Q	As	Ladungsmenge
r	m	Radius
R	-	Molekülrest
R	$\text{kJ/kmol}\cdot\text{K}$	Allgemeine Gaskonstante
Re	-	Reynoldszahl
s	-	Sekunden
S	ppm	Solubility
S	-	Schwefel
Si	-	Silicium
$S_T$	mg/kg	Wassersättigung
$S_c$	%	Sättigungswert des Feststoffes
t	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
t	sec	Sekunden
$\Delta t$	$^{\circ}\text{C}$	Temperaturdifferenz
T	%	Transmission
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
TBHQ	-	tert-Butylhydrochinon
THF	-	Tetrahydrofuran
v.	-	vor
v	m/s	Geschwindigkeit
$v_p$	m/s	Geschwindigkeit der Platte
V	$\text{m}^3$	Volumen
$\dot{V}$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenstrom
W	%	Wassergehalt
W	J	Workability (Arbeit)
$W_c$	%	Wassergehalt der Feststoffisolierung bezogen auf Trockensubstanz
x	m	Meter
y	%	Wassergehalt in %
z	-	Ladungszahl
$\alpha$	m	Extinktionsmodul
$\delta$	-	Standardabweichung
$\epsilon_r$	-	Dielektrizitätszahl
$\eta_E$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität einer Emulsion
$\eta_I$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität einer Isolierflüssigkeit
$\eta$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität
$\theta$	-	Winkel zwischen Oberfläche und Cellulosekapillarwand
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\nu$	$\text{m}^2/\text{s}$	kinematische Viskosität
$\rho$	$\text{g}/\text{cm}^3$	Dichte
$\sigma$	N/m	Grenz- Oberflächenspannung
$\tilde{\sigma}$	N/m	Grenz-Oberflächenspannung ohne Korrekturfaktor

## Formelzeichen und Begriffe

---

$\sigma_P$	N/m	Polarer Anteil der Oberflächenspannung
$\sigma_D$	N/m	Disperser Anteil der Oberflächenspannung
$\sigma_K$	N/m	Oberflächenspannung bestimmt mittels Kapillarmethode
$\sigma_T$	N/m	Oberflächenspannung bestimmt mittels Tensiometer
$\sigma_G$	N/m	Grenzflächenspannung
$\sigma_O$	N/m	Oberflächenspannung
$\tau$	N/m <sup>2</sup>	Schubspannung
$\phi$	%	Lichtdurchlässigkeit
G $\Omega$ m	$\Omega$	Gigaohm
2-FAL	-	2-Furfuraldehyd
5-HMF	-	5-Hydroxymethylfurfural

## 15 Anhang A (Rohdaten - Feuchtigkeit)

In diesem Anhang sind Rohdaten, die im Zuge der Erstellung der Arbeit ermittelt und die Basis für die Berechnungen und Aussagen im Haupttext darstellen in Tabellenform für die Nachvollziehbarkeit eingefügt.

### 15.1 Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung

Isolierflüssigkeit		Einwaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Einwaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Einwaage Kupfer mit Papier [g]	Auswaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Auswaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Auswaage Kupfer mit Papier [g]	Papiergewicht aus Differenzwiegung [g]	Pressboard Wassergehalt	Nomex Wassergehalt	Papier Wassergehalt	Gewicht Kupfer [g] nach 80 °C Behandlung
ohne Flüssigkeit	Probe 1	2,5997	0,2930	10,5908	2,5052	0,2862	10,5754	0,3456	3,64%	2,32%	4,46%	10,2452
	Probe 2	2,3924	0,2967	10,6077	2,3116	0,2903	10,5939	0,3462	3,38%	2,16%	3,99%	10,2615

Tabelle 60: Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 0

Isolierflüssigkeit		Einwaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Einwaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Einwaage Kupfer mit Papier [g]	Auswaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Auswaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Auswaage Kupfer mit Papier [g]	Papiergewicht aus Differenzwiegung [g]	Pressboard Wassergehalt	Nomex Wassergehalt	Papier Wassergehalt	Gewicht Kupfer [g] nach 80 °C Behandlung
Nynas 4000X	Probe 1	2,5630	0,2472	10,5988	2,4712	0,2424	10,5879	0,3373	3,58%	1,94%	3,23%	10,2506
	Probe 2	2,6156	0,2900	10,5425	2,5220	0,2838	10,5307	0,3429	3,58%	2,14%	3,44%	10,1878
FR3	Probe 1	2,5348	0,2908	10,5512	2,4414	0,2842	10,5349	0,3360	3,68%	2,27%	4,85%	10,1989
	Probe 2	2,5539	0,2966	10,5643	2,4785	0,2903	10,5539	0,3401	2,95%	2,12%	3,06%	10,2138
Biotemp	Probe 1	2,5605	0,2961	10,4820	2,4730	0,2893	10,4696	0,3339	3,42%	2,30%	3,72%	10,1357
	Probe 2	2,5605	0,2961	10,5877	2,4730	0,2893	10,5748	0,3411	3,42%	2,30%	3,78%	10,2337
Midel eN	Probe 1	2,4227	0,2991	10,5665	2,3503	0,2926	10,5563	0,3411	2,99%	2,17%	2,99%	10,2152
	Probe 2	2,5949	0,2476	10,4606	2,5115	0,2422	10,4491	0,3393	3,21%	2,18%	3,39%	10,1098
Midel 7131	Probe 1	2,5333	0,2996	10,2327	2,4565	0,2930	10,2227	0,3363	3,03%	2,20%	2,97%	9,8864
	Probe 2	2,5641	0,2640	10,7139	2,4755	0,2580	10,6994	0,3445	3,46%	2,27%	4,21%	10,3549
BecFluid	Probe 1	2,4483	0,2855	10,3949	2,3649	0,2791	10,3821	0,3339	3,41%	2,24%	3,83%	10,0482
	Probe 2	2,4183	0,2855	10,4185	2,3649	0,2791	10,4036	0,3323	2,21%	2,24%	4,49%	10,0713
Silikonöl	Probe 1	2,4662	0,3002	10,6003	2,3753	0,2928	10,5842	0,3401	3,69%	2,47%	4,74%	10,2441
	Probe 2	2,5847	0,3002	10,6500	2,4885	0,2929	10,6334	0,3405	3,72%	2,43%	4,88%	10,2929

Tabelle 61: Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit		Einwaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Einwaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Einwaage Kupfer mit Papier [g]	Auswaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Auswaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Auswaage Kupfer mit Papier [g]	Papiergewicht aus Differenzwiegung [g]	Pressboard Wassergehalt	Nomex Wassergehalt	Papier Wassergehalt	Gewicht Kupfer [g] nach 80 °C Behandlung
Nynas 4000X	Probe 1	2,5959	0,2924	10,6180	2,5166	0,2864	10,6059	0,34230	3,05%	2,05%	3,54%	10,2636
	Probe 2	2,3634	0,2678	10,5682	2,2902	0,2625	10,5556	0,34520	3,10%	1,98%	3,65%	10,2104
FR3	Probe 1	2,5120	0,2964	10,6468	2,4225	0,2894	10,6312	0,34270	3,56%	2,36%	4,55%	10,2885
	Probe 2	2,3135	0,2753	10,6407	2,2326	0,2690	10,6270	0,34140	3,50%	2,29%	4,01%	10,2856
Biotemp	Probe 1	2,3376	0,2966	10,5633	2,2573	0,2905	10,5522	0,34390	3,44%	2,06%	3,23%	10,2083
	Probe 2	2,5690	0,2932	10,5505	2,4657	0,2863	10,5348	0,33410	4,02%	2,35%	4,70%	10,2007
Midel eN	Probe 1	2,3929	0,2690	10,5711	2,2961	0,2621	10,5549	0,33610	4,05%	2,57%	4,82%	10,2188
	Probe 2	2,3320	0,2841	10,6206	2,2563	0,2787	10,6111	0,34700	3,25%	1,90%	2,74%	10,2641
Midel 7131	Probe 1	2,3736	0,2968	10,6166	2,2826	0,2898	10,6021	0,34150	3,83%	2,36%	4,25%	10,2606
	Probe 2	2,4766	0,2818	10,6052	2,3804	0,2753	10,5896	0,33900	3,88%	2,31%	4,60%	10,2506
BecFluid	Probe 1	2,3017	0,2822	10,5233	2,2202	0,2761	10,5094	0,33840	3,54%	2,16%	4,11%	10,1710
	Probe 2	2,3027	0,2270	10,5460	2,2311	0,2223	10,5369	0,34180	3,11%	2,07%	2,66%	10,1951
Silikonöl	Probe 1	2,3574	0,2053	10,5407	2,2688	0,2009	10,5298	0,34100	3,76%	2,14%	3,20%	10,1888
	Probe 2	2,3979	0,2626	10,4890	2,2995	0,2558	10,4720	0,33710	4,10%	2,59%	5,05%	10,1349

Tabelle 62: Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 2

Isolierflüssigkeit		Einwaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Einwaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Einwaage Kupfer mit Papier [g]	Auswaage Pressboard Anlieferungszustand [g]	Auswaage Nomex Anlieferungszustand [g]	Auswaage Kupfer mit Papier [g]	Papiergewicht aus Differenzwiegung [g]	Pressboard Wassergehalt	Nomex Wassergehalt	Papier Wassergehalt	Gewicht Kupfer [g] nach 80 °C Behandlung
Nynas 4000X	Probe 1	2,5627	0,2207	10,5254	2,4650	0,2158	10,5118	0,3378	3,81%	2,22%	4,03%	10,1740
	Probe 2	2,3201	0,2347	10,4715	2,2364	0,2305	10,4602	0,3395	3,61%	1,79%	3,33%	10,1207
FR3	Probe 1	2,3221	0,2987	10,6344	2,2298	0,2916	10,6185	0,3391	3,97%	2,38%	4,69%	10,2794
	Probe 2	2,3409	0,3002	10,5783	2,2414	0,2928	10,5616	0,3394	4,25%	2,47%	4,92%	10,2222
Biotemp	Probe 1	2,4257	0,2395	10,6609	2,3316	0,2342	10,6466	0,3415	3,88%	2,21%	4,19%	10,3051
	Probe 2	2,3903	0,2720	10,5600	2,2995	0,2661	10,5453	0,3397	3,80%	2,17%	4,33%	10,2056
Midel eN	Probe 1	2,3377	0,2965	10,6892	2,2492	0,2904	10,6801	0,3453	3,79%	2,06%	2,64%	10,3348
	Probe 2	2,3292	0,2193	10,5601	2,2449	0,2148	10,5488	0,3417	3,62%	2,05%	3,31%	10,2071
Midel 7131	Probe 1	2,5115	0,2930	10,6281	2,4141	0,2860	10,6120	0,3416	3,88%	2,39%	4,72%	10,2704
	Probe 2	2,3147	0,2792	10,5731	2,2185	0,2722	10,5564	0,3418	4,16%	2,51%	4,89%	10,2146
BecFluid	Probe 1	2,3236	0,2931	10,4789	2,2095	0,2850	10,4627	0,3345	4,91%	2,76%	4,85%	10,1282
	Probe 2	2,3252	0,2991	10,6240	2,2448	0,2929	10,6139	0,3394	3,46%	2,07%	2,98%	10,2745
Silikonöl	Probe 1	2,3023	0,2097	10,5588	2,2065	0,2047	10,5422	0,3348	4,16%	2,38%	4,96%	10,2074
	Probe 2	2,4248	0,2981	10,4445	2,3332	0,2918	10,4332	0,3342	3,78%	2,11%	3,38%	10,0990

Tabelle 63: Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 3

## 15.2 Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten

Isolierflüssigkeit	Isolierflüssigkeit Wassergehalt v. Behandlung [ppm]	Wasserzugabe [mg]	Isolierflüssigkeit Wassergehalt n. Behandlung [ppm]	Differenz Wassergehalt Isolierflüssigkeit [ppm]	<sup>6</sup> Isolierflüssigkeit Wassergehalt n. Behandlung [ppm]
Nynas 4000X	6,4	0	6,7	0,3	8,8
	6,4	0	10,1	4,0	8,0
FR3	80,5	0	107,0	26,5	110,7
	80,5	0	92,6	12,1	93,0
Biotemp	110,7	0	114,2	3,5	49,4
	110,7	0	77,0	-33,7	65,9
Midel eN	198,7	0	115,0	-83,7	77,9
	198,7	0	101,2	97,5	74,5
Midel 7131	112,7	0	182,6	69,9	102,8
	112,7	0	181,6	68,9	111,3
BecFluid	92,5	0	119,2	26,7	81,2
	92,5	0	145,7	53,2	92,4
Siliconöl	82,8	0	19,8	-63,0	17,3
	82,8	0	13,9	-68,9	17,0

Tabelle 64: Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit	Isolierflüssigkeit Wassergehalt v. Behandlung [ppm]	Wasserzugabe [mg]	Isolierflüssigkeit Wassergehalt n. Behandlung [ppm]	Differenz Wassergehalt Isolierflüssigkeit [ppm]	<sup>6</sup> Isolierflüssigkeit Wassergehalt n. Behandlung [ppm]
Nynas 4000X	6,4	30	9,1	2,7	9,0
	6,4	30	14,8	8,4	11,4
FR3	80,5	30	250,0	169,5	120,6
	80,5	30	223,5	143,0	111,6
Biotemp	110,7	30	338,4	227,7	143,8
	110,7	30	208,3	97,6	121,1
Midel eN	198,7	30	296,6	97,9	129,8
	198,7	30	322,7	124,0	160,0
Midel 7131	112,7	30	529,9	417,2	202,6
	112,7	30	353,6	240,9	189,9
BecFluid	92,5	30	531,0	438,5	300,2
	92,5	30	530,8	438,3	297,5
Siliconöl	82,8	30	47,1	-35,7	32,5
	82,8	30	24,8	-58,0	24,7

Tabelle 65: Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten – Versuchsserie 2

Isolierflüssigkeit	Isolierflüssigkeit Wassergehalt v. Behandlung [ppm]	Wasserzugabe [mg]	Isolierflüssigkeit Wassergehalt n. Behandlung [ppm]	Differenz Wassergehalt Isolierflüssigkeit [ppm]	<sup>6</sup> Isolierflüssigkeit Wassergehalt n. Behandlung [ppm]
Nynas 4000X	6,4	46	19,4	13,0	9,6
	6,4	46	22,8	16,4	5,1

<sup>6</sup> Bestimmung erfolgte mehrere Wochen später aus der gekühlten, kopfüber gelagerten Probe

Isolierflüssigkeit	Isolierflüssigkeit Was-sergehalt v. Behandlung [ppm]	Wasserzu-gabe [mg]	Isolierflüssigkeit Was-sergehalt n. Behandlung [ppm]	Differenz Wassergehalt Isolierflüssigkeit [ppm]	°Isolierflüssigkeit Was-sergehalt n. Behandlung [ppm]
FR3	80,5	46	496,8	416,3	180,8
	80,5	46	368,6	288,1	167,5
Biotemp	110,7	46	267,9	157,2	158,0
	110,7	46	311,7	201,0	179,8
Midel eN	198,7	46	712,8	514,1	242,5
	198,7	46	365,4	166,7	219,7
Midel 7131	112,7	46	454,9	342,2	298,6
	112,7	46	572,3	459,6	331,8
BecFluid	92,5	46	548,5	456,0	312,0
	92,5	65 <sup>7</sup>	833,9	741,4	471,7
Siliconöl	82,8	46	47,8	-35,0	34,3
	82,8	65 <sup>7</sup>	44,7	-38,1	44,7

Tabelle 66: Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten – Versuchsserie 3

### 15.3 Isolierflüssigkeitsaufnahmen

Isolierflüssigkeit	Pressboard Vial leer [g]	Pressboard Vial mit Probe [g]	Einwaage Pressboard + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Pressboard [g]	Isolierflüssigkeit im Pressboard (TS)	Nomex Vial leer [g]	Nomex Vial mit Probe [g]	Einwaage Nomex + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Nomex [g]	Isolierflüssigkeit im Nomex (TS)
Nynas 4000X	9,7830	12,9496	3,1666	0,695	28,1%	9,5980	9,8882	0,2902	0,0478	19,7%
	9,6611	13,0700	3,4089	0,887	35,2%	9,7109	10,0559	0,3450	0,0612	21,6%
FR3	9,7278	13,2742	3,5464	1,105	45,3%	9,6359	10,0328	0,3969	0,1127	39,7%
	9,6600	13,3839	3,7239	1,245	50,2%	9,6055	9,9780	0,3725	0,0822	28,3%
Biotemp	9,6258	13,1592	3,5334	1,060	42,9%	9,7368	10,1326	0,3958	0,1065	36,8%
	9,7179	13,2466	3,5287	1,056	42,7%	9,6047	9,9768	0,3721	0,0828	28,6%
Midel eN	9,6307	13,0059	3,3752	1,025	43,6%	9,8291	10,2287	0,3996	0,1070	36,6%
	9,8050	13,4228	3,6178	1,106	44,0%	9,7240	10,0621	0,3381	0,0959	39,6%
Midel 7131	9,7609	13,4599	3,6990	1,243	50,6%	9,7760	10,1611	0,3851	0,0921	31,4%
	9,6047	13,2947	3,6900	1,215	49,1%	9,7111	10,0815	0,3704	0,1124	43,6%
BecFluid	9,6481	12,9964	3,3483	0,983	41,6%	9,6177	10,0068	0,3891	0,1100	39,4%
	9,5655	12,7550	3,1895	0,825	34,9%	9,7477	10,1309	0,3832	0,1041	37,3%
Siliconöl	9,6305	13,0513	3,4208	1,046	44,0%	9,7208	10,0874	0,3666	0,0738	25,2%
	9,7095	13,1204	3,4109	0,922	37,1%	9,7104	10,0910	0,3806	0,0877	29,9%

Tabelle 67: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Pressboard und Nomex – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 1 Vial leer [g]	Papier Lage 1 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 1 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 1 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 1 (TS)	Papier Lage 2 Vial leer [g]	Papier Lage 2 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 2 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 2 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 2 (TS)
Nynas 4000X	9,6213	9,7661	0,1448	0,0605	71,7%	9,6557	9,7618	0,1061	0,0196	23,2%
	9,6324	9,7932	0,1608	0,0751	87,6%	9,6557	9,7918	0,1361	0,0501	58,4%
FR3	9,6243	9,8253	0,2010	0,1170	139,3%	9,7412	9,8744	0,1332	0,0471	56,1%
	9,7903	9,9583	0,1680	0,0830	97,6%	9,7624	9,8875	0,1251	0,0389	45,7%
Biotemp	9,7895	9,9756	0,1861	0,1026	122,9%	9,7376	9,8680	0,1304	0,0449	53,7%
	9,6199	9,7885	0,1686	0,0833	97,7%	9,6996	9,8271	0,1275	0,0411	48,2%
Midel eN	9,6912	9,8378	0,1466	0,0613	71,9%	9,7597	9,8832	0,1235	0,0372	43,7%
	9,7309	9,9010	0,1701	0,0853	100,5%	9,6720	9,8028	0,1308	0,0454	53,5%
Midel 7131	9,6677	9,8303	0,1626	0,0785	93,4%	9,7469	9,8834	0,1365	0,0530	63,0%
	9,7450	9,9140	0,1690	0,0829	96,2%	9,7267	9,8614	0,1347	0,0473	54,9%
BecFluid	9,6260	9,7752	0,1492	0,0657	78,7%	9,6260	9,7518	0,1258	0,0410	49,1%
	9,6692	9,8294	0,1602	0,0771	92,8%	9,7395	9,8693	0,1298	0,0448	53,9%
Siliconöl	9,7892	9,9304	0,1412	0,0562	66,1%	9,5754	9,7018	0,1264	0,0399	47,0%
	9,7556	9,9032	0,1476	0,0625	73,4%	9,7181	9,8451	0,1270	0,0401	47,1%

Tabelle 68: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 1

<sup>7</sup> Irrtümliche Fehldosierung

Anhang A: Rohdaten

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 3 Vial leer [g]	Papier Lage 3 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 3 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 3 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 3 (TS)	Papier Lage 4 Vial leer [g]	Papier Lage 4 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 4 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 4 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 4 (TS)
Nynas 4000X	9,8019	9,9140	0,1121	0,02778	32,9%	9,5481	9,6654	0,1173	0,0330	39,1%
	9,7364	9,8508	0,1144	0,02867	33,4%	9,6540	9,7682	0,1142	0,0285	33,2%
FR3	9,6631	9,7867	0,1236	0,03960	47,1%	9,6920	9,8115	0,1195	0,0355	42,3%
	9,7297	9,8475	0,1178	0,03278	38,5%	9,6405	9,7569	0,1164	0,0314	36,9%
Biotemp	9,7245	9,8393	0,1148	0,03132	37,5%	9,6573	9,7708	0,1135	0,0300	36,0%
	9,6809	9,8010	0,1201	0,03483	40,8%	9,7136	9,8318	0,1182	0,0329	38,6%
Midel eN	9,7746	9,8915	0,1169	0,03163	37,1%	9,8029	9,9189	0,1160	0,0307	36,0%
	9,6522	9,7688	0,1166	0,03178	37,5%	9,6825	9,7976	0,1151	0,0303	35,7%
Midel 7131	9,7675	9,8885	0,1210	0,03693	43,9%	9,7537	9,8720	0,1183	0,0342	40,7%
	9,7139	9,8355	0,1216	0,03547	41,2%	9,7140	9,8355	0,1215	0,0354	41,1%
BecFluid	9,7242	9,8409	0,1167	0,03322	39,8%	9,7255	9,8446	0,1191	0,0356	42,7%
	9,5917	9,7110	0,1193	0,03623	43,6%	9,7038	9,8212	0,1174	0,0343	41,3%
Siliconöl	9,7109	9,8287	0,1178	0,03277	38,5%	9,6603	9,7804	0,1201	0,0351	41,3%
	9,7223	9,8406	0,1183	0,03317	39,0%	9,6766	9,7938	0,1172	0,0321	37,7%

Tabelle 69: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit	Pressboard Vial leer [g]	Pressboard Vial mit Probe [g]	Einwaage Pressboard + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Pressboard [g]	Isolierflüssigkeit im Pressboard (TS)	Nomex Vial leer [g]	Nomex Vial mit Probe [g]	Einwaage Nomex + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Nomex [g]	Isolierflüssigkeit im Nomex (TS)
Nynas 4000X	9,7757	13,1450	3,3693	3,0829	33,9%	9,6385	9,9920	0,3535	0,0671	23,4%
	9,7904	12,8279	3,0375	2,7750	32,6%	9,7293	10,0629	0,3336	0,0711	27,1%
FR3	9,7847	13,2311	3,4464	3,1570	42,3%	9,7145	10,0943	0,3798	0,0904	31,2%
	9,8121	13,2155	3,4034	3,1344	52,4%	9,7660	10,1302	0,3642	0,0952	35,4%
Biotemp	9,7011	12,9110	3,2099	2,9194	42,2%	9,6827	10,0667	0,3840	0,0935	32,2%
	9,6509	13,3049	3,6540	3,3677	48,2%	9,7039	10,1152	0,4113	0,1250	43,7%
Midel eN	9,6950	12,9971	3,3021	3,0400	43,8%	9,6995	10,0470	0,3475	0,0854	32,6%
	9,3772	12,5505	3,1733	2,8946	40,6%	9,3427	9,7172	0,3745	0,0958	34,4%
Midel 7131	9,4083	12,7283	3,3200	3,0302	45,4%	9,3921	9,7827	0,3906	0,1008	34,8%
	9,2661	12,7971	3,5310	3,2557	48,3%	9,3259	9,6937	0,3678	0,0925	33,6%
BecFluid	9,3297	12,7152	3,3855	3,1094	52,5%	9,3435	9,7240	0,3805	0,1044	37,8%
	9,3104	12,5552	3,2448	3,0225	45,4%	9,3680	9,6709	0,3029	0,0806	36,3%
Siliconöl	9,4665	12,5349	3,0684	2,8675	35,2%	9,3795	9,6636	0,2841	0,0832	41,4%
	9,3750	12,6944	3,3194	3,0636	44,4%	9,3324	9,6717	0,3393	0,0835	32,6%

Tabelle 70: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Pressboard und Nomex – Versuchsserie 2

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 1 Vial leer [g]	Papier Lage 1 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 1 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 1 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 1 (TS)	Papier Lage 2 Vial leer [g]	Papier Lage 2 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 2 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 2 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 2 (TS)
Nynas 4000X	9,6502	9,8007	0,1505	0,0649	75,9%	9,6659	9,7896	0,1237	0,0370	43,3%
	9,7371	9,8768	0,1397	0,0534	61,9%	9,5590	9,6873	0,1283	0,0421	48,7%
FR3	9,6953	9,8927	0,1974	0,1117	130,4%	9,7526	9,8942	0,1416	0,0547	63,9%
	9,6691	9,8431	0,1740	0,0886	103,9%	9,7756	9,9123	0,1367	0,0499	58,4%
Biotemp	9,7174	9,8994	0,1820	0,0960	111,7%	9,7334	9,8663	0,1329	0,0467	54,3%
	9,7218	9,8892	0,1674	0,0839	100,4%	9,7485	9,8821	0,1336	0,0475	56,9%
Midel eN	9,3472	9,4920	0,1448	0,0608	72,3%	9,3102	9,4359	0,1257	0,0395	47,0%
	9,3891	9,5852	0,1961	0,1094	126,1%	9,4837	9,6244	0,1407	0,0540	62,2%
Midel 7131	9,4326	9,5744	0,1418	0,0564	66,1%	9,3437	9,4678	0,1241	0,0375	43,9%
	9,3281	9,4711	0,1430	0,0583	68,7%	9,3376	9,4658	0,1282	0,0417	49,2%
BecFluid	9,3692	9,5220	0,1528	0,0682	80,6%	9,3580	9,4807	0,1227	0,0368	43,5%
	9,3468	9,4885	0,1417	0,0563	65,8%	9,3875	9,5147	0,1272	0,0411	48,1%
Siliconöl	9,3799	9,5585	0,1786	0,0934	109,5%	9,4138	9,5491	0,1353	0,0493	57,8%
	9,3253	9,4941	0,1688	0,0845	100,3%	9,3824	9,5147	0,1323	0,0467	55,5%

Tabelle 71: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 2

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 3 Vial leer [g]	Papier Lage 3 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 3 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 3 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 3 (TS)	Papier Lage 4 Vial leer [g]	Papier Lage 4 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 4 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 4 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 4 (TS)
Nynas 4000X	9,6964	9,8133	0,1169	0,0313	36,6%	9,7315	9,8482	0,1167	0,0311	36,4%
	9,7444	9,8620	0,1176	0,0313	36,3%	9,7488	9,8705	0,1217	0,0354	41,0%
FR3	9,6321	9,7600	0,1279	0,0422	49,3%	9,7742	9,8992	0,1250	0,0393	45,9%
	9,6605	9,7855	0,1250	0,0397	46,5%	9,7969	9,9168	0,1199	0,0345	40,5%
Biotemp	9,6654	9,7892	0,1238	0,0378	44,0%	9,7058	9,8285	0,1227	0,0367	42,7%
	9,8393	9,9631	0,1238	0,0403	48,2%	9,6770	9,7988	0,1218	0,0383	45,8%
Midel eN	9,3665	9,4815	0,1150	0,0310	36,9%	9,3943	9,5137	0,1194	0,0354	42,1%
	9,5157	9,6420	0,1263	0,0395	45,6%	9,3962	9,5165	0,1203	0,0336	38,7%
Midel 7131	9,3083	9,4255	0,1172	0,0318	37,3%	9,3427	9,4618	0,1191	0,0337	39,5%
	9,4260	9,5478	0,1218	0,0371	43,7%	9,3678	9,4872	0,1194	0,0346	40,9%
BecFluid	9,4125	9,5312	0,1187	0,0341	40,3%	9,3035	9,4256	0,1221	0,0375	44,3%
	9,4261	9,5448	0,1187	0,0333	38,9%	9,3394	9,4590	0,1196	0,0342	40,0%
Siliconöl	9,3647	9,4884	0,1237	0,0385	45,1%	9,4484	9,5682	0,1198	0,0345	40,5%
	9,2848	9,4022	0,1174	0,0331	39,3%	9,2290	9,3471	0,1181	0,0338	40,1%

Tabelle 72: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 2

## Anhang A: Rohdaten

Isolierflüssigkeit	Pressboard Vial leer [g]	Pressboard Vial mit Probe [g]	Einwaage Pressboard + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Pressboard [g]	Isolierflüssigkeit im Pressboard (TS)	Nomex Vial leer [g]	Nomex Vial mit Probe [g]	Einwaage Nomex + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Nomex [g]	Isolierflüssigkeit im Nomex (TS)
Nynas 4000X	9,3608	12,6671	3,3063	0,8413	34,1%	9,5340	9,8209	0,2869	0,0711	32,9%
	9,4157	12,3545	2,9388	0,7024	31,4%	9,3275	9,6242	0,2967	0,0662	28,7%
FR3	9,4253	12,5605	3,1352	0,9054	40,6%	9,2591	9,6486	0,3895	0,0979	33,6%
	9,3282	12,5442	3,2160	0,9746	43,5%	9,3886	9,7930	0,4044	0,1116	38,1%
Biotemp	9,3900	12,6899	3,2999	0,9683	41,5%	9,4262	9,7454	0,3192	0,0850	36,3%
	9,3690	12,6399	3,2709	0,9714	42,2%	9,4179	9,7872	0,3693	0,1032	38,8%
Midel eN	9,4092	12,7030	3,2938	1,0446	46,4%	9,3861	9,7711	0,3850	0,0946	32,6%
	9,2214	12,3213	3,0999	0,8550	38,1%	9,2496	9,5619	0,3123	0,0975	45,4%
Midel 7131	9,2114	12,5446	3,3332	0,9191	38,1%	9,1444	9,5214	0,3770	0,0910	31,8%
	9,2600	12,4891	3,2291	1,0106	45,6%	9,1973	9,5725	0,3752	0,1030	37,8%
BecFluid	9,1958	12,5128	3,3170	1,1075	50,1%	9,2647	9,6434	0,3787	0,0937	32,9%
	9,2347	12,4139	3,1792	0,9344	41,6%	9,2364	9,6304	0,3940	0,1011	34,5%
Siliconöl	9,3335	12,5172	3,1837	0,9772	44,3%	9,4045	9,6773	0,2728	0,0681	33,3%
	9,3788	12,5386	3,1598	0,8266	35,4%	9,4515	9,8223	0,3708	0,0790	27,1%

Tabelle 73: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Pressboard und Nomex – Versuchsserie 3

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 1 Vial leer [g]	Papier Lage 1 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 1 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 1 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 1 (TS)	Papier Lage 2 Vial leer [g]	Papier Lage 2 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 2 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 2 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 2 (TS)
Nynas 4000X	9,3999	9,5556	0,1557	0,0712	84,4%	9,4304	9,5576	0,1272	0,0413	48,9%
	9,4406	9,5826	0,1420	0,0571	67,3%	9,3935	9,5183	0,1248	0,0393	46,3%
FR3	9,2776	9,4278	0,1502	0,0654	77,2%	9,2879	9,4157	0,1278	0,0410	48,4%
	9,2896	9,4367	0,1471	0,0623	73,4%	9,3802	9,5041	0,1239	0,0376	44,3%
Biotemp	9,3929	9,5600	0,1671	0,0817	95,7%	9,3879	9,5194	0,1315	0,0445	52,1%
	9,3028	9,4771	0,1743	0,0894	105,2%	9,3741	9,5119	0,1378	0,0516	60,8%
Midel eN	9,3816	9,5529	0,1713	0,0850	98,4%	9,3529	9,4876	0,1347	0,0474	55,0%
	9,2526	9,4235	0,1709	0,0855	100,1%	9,1851	9,3204	0,1353	0,0491	57,5%
Midel 7131	9,1655	9,3343	0,1688	0,0834	97,7%	9,2545	9,3911	0,1366	0,0499	58,4%
	9,1893	9,3744	0,1851	0,0997	116,6%	9,1575	9,2936	0,1361	0,0498	58,3%
BecFluid	9,2022	9,3923	0,1901	0,1065	127,3%	9,2354	9,3755	0,1401	0,0546	65,3%
	9,1834	9,3245	0,1411	0,0562	66,3%	9,2312	9,3604	0,1292	0,0425	50,1%
Siliconöl	9,4417	9,5924	0,1507	0,0670	80,0%	9,3438	9,4716	0,1278	0,0417	49,8%
	9,4296	9,6055	0,1759	0,0923	110,5%	9,3500	9,4856	0,1356	0,0504	60,3%

Tabelle 74: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 3

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 3 Vial leer [g]	Papier Lage 3 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 3 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 3 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 3 (TS)	Papier Lage 4 Vial leer [g]	Papier Lage 4 Vial mit Probe [g]	Einwaage Lage 4 + Isolierflüssigkeit [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 4 [g]	Isolierflüssigkeit im Papier Lage 4 (TS)
Nynas 4000X	9,4410	9,5585	0,1175	0,0330	39,1%	9,2954	9,4099	0,1145	0,1145	35,6%
	9,3010	9,4179	0,1169	0,0320	37,7%	9,3223	9,4393	0,1170	0,0321	37,8%
FR3	9,3922	9,5117	0,1195	0,0347	41,0%	9,2513	9,3750	0,1237	0,0389	45,9%
	9,3730	9,4928	0,1198	0,0350	41,2%	9,3984	9,5208	0,1224	0,0375	44,3%
Biotemp	9,3357	9,4588	0,1231	0,0377	44,2%	9,4408	9,5659	0,1251	0,0397	46,5%
	9,3744	9,4973	0,1229	0,0380	44,7%	9,3881	9,5122	0,1241	0,0392	46,1%
Midel eN	9,4381	9,5631	0,1250	0,0387	44,8%	9,3872	9,5130	0,1258	0,0395	45,7%
	9,1862	9,3105	0,1243	0,0389	45,5%	9,1708	9,2941	0,1233	0,0379	44,3%
Midel 7131	9,1955	9,3205	0,1250	0,0396	46,4%	9,1953	9,3196	0,1243	0,0389	45,6%
	9,1673	9,2966	0,1293	0,0439	51,3%	9,2477	9,3763	0,1286	0,0432	50,5%
BecFluid	9,1932	9,3167	0,1235	0,0399	47,7%	9,3130	9,4420	0,1290	0,0454	54,3%
	9,2079	9,3320	0,1241	0,0393	46,3%	9,2478	9,3722	0,1244	0,0395	46,6%
Siliconöl	9,3403	9,4628	0,1225	0,0388	46,4%	9,4287	9,5523	0,1236	0,0399	47,7%
	9,3321	9,4573	0,1252	0,0416	49,9%	9,3111	9,4283	0,1172	0,0337	40,3%

Tabelle 75: Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 3

### 15.4 Wassergehalt ohne Isolierflüssigkeit

Isolierflüssigkeit	Pressboard + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Nomex + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
ohne Flüssigkeit	64,9542	64,9542	2,59	5,3267	5,3267	1,86
	67,0042	67,0042	2,90	4,5066	4,5066	1,55

Tabelle 76: Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 0

Anhang A: Rohdaten

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 1 + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Papier Lage 2 + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
	ohne Flüssigkeit	4,0714	4,0714	4,71	4,4349	4,4349
	4,3844	4,3844	5,07	4,6534	4,6534	5,38

Tabelle 77: Wassergehalt Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 0

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 3 + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Papier Lage 4 + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
	ohne Flüssigkeit	4,1749	4,1749	4,83	4,1077	4,1077
	4,4710	4,4710	5,17	3,9597	3,9597	4,58

Tabelle 78: Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 0

Isolierflüssigkeit	Pressboard + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Nomex + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
	Nynas 4000X	10,2296	10,2254	0,41	0,5297	0,5294
	8,2036	8,1982	0,33	0,3937	0,3933	0,14
FR3	10,3465	10,2575	0,42	0,4857	0,4766	0,17
	14,0966	13,9963	0,56	0,5864	0,5798	0,20
Biotemp	6,3840	6,2680	0,25	0,2346	0,2229	0,08
	6,1930	6,0775	0,25	0,5936	0,5845	0,20
Midel eN	10,2301	10,0263	0,43	0,5068	0,4855	0,17
	16,1366	15,9167	0,63	0,6062	0,5871	0,24
Midel 7131	12,3362	12,1962	0,50	0,4793	0,4689	0,16
	13,4742	13,3373	0,54	0,4803	0,4676	0,18
BecFluid	8,9773	8,8863	0,38	0,2478	0,2376	0,09
	6,5069	6,4306	0,27	0,3663	0,3567	0,13
Siliconöl	8,0995	8,0129	0,34	0,2589	0,2528	0,09
	4,8405	4,7641	0,19	0,4867	0,4794	0,16

Tabelle 79: Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 1

Isolier- flüssigkeit	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier
	Lage 1 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Lage 2 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
Nynas 4000X	1,8636	1,8632	2,21	2,0148	2,0147	2,39
	1,8365	1,8360	2,14	1,8989	1,8986	2,21
FR3	2,2162	2,2068	2,63	1,8858	1,8820	2,24
	1,9449	1,9382	2,28	2,0523	2,0492	2,41
Biotemp	1,4706	1,4594	1,75	1,4239	1,4190	1,70
	1,5187	1,5096	1,77	1,6093	1,6048	1,88
Midel eN	2,1088	2,0966	2,46	1,8011	1,7937	2,10
	2,1041	2,0871	2,46	2,0528	2,0438	2,41
Midel 7131	1,8636	1,8548	2,21	1,6663	1,6603	1,97
	1,8945	1,8852	2,19	1,6959	1,6906	1,96
BecFluid	1,3066	1,3005	1,56	1,5350	1,5312	1,83
	1,5646	1,5575	1,87	1,3818	1,3777	1,66
Siliconöl	1,3689	1,3642	1,60	1,3407	1,3374	1,57
	1,3750	1,3698	1,61	1,4156	1,4123	1,66

Tabelle 80: Wassergehalt Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 1

Isolier- flüssigkeit	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier
	Lage 3 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Lage 4 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
Nynas 4000X	1,9968	1,9966	2,37	2,0612	2,0610	2,44
	1,7915	1,7913	2,09	1,7674	1,7672	2,06
FR3	1,8733	1,8701	2,23	1,7410	1,7381	2,07
	1,8714	1,8688	2,20	1,7303	1,7278	2,03
Biotemp	1,3950	1,3916	1,67	1,3496	1,3463	1,61
	1,5976	1,5938	1,87	1,4617	1,4581	1,71
Midel eN	1,6451	1,6388	1,92	1,9041	1,8980	2,23
	2,0573	2,0510	2,42	1,8593	1,8533	2,18
Midel 7131	1,5291	1,5249	1,81	1,5344	1,5305	1,82
	1,5364	1,5324	1,78	1,4753	1,4713	1,71
BecFluid	1,2651	1,2620	1,51	1,1397	1,1364	1,36
	1,2303	1,2269	1,48	1,3411	1,3379	1,61
Siliconöl	1,3939	1,3912	1,64	1,1329	1,1300	1,33
	1,1638	1,1611	1,36	1,1734	1,1707	1,38

Tabelle 81: Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 1

Isolierflüssigkeit	Pressboard + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Nomex + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
Nynas 4000X	24,9363	24,9285	0,9906	2,9181	2,9175	1,02
	34,3080	34,2969	1,4976	1,0285	1,0274	0,39
FR3	19,8500	19,5940	0,8088	1,8743	1,8517	0,64
	31,3559	31,0942	1,3927	1,3124	1,2911	0,48
Biotemp	28,6250	28,3026	1,2538	3,1005	3,0689	1,06
	28,2025	27,9550	1,1338	3,0250	2,9990	1,05
Midel eN	26,0476	25,7492	1,1214	1,4075	1,3822	0,53
	22,9046	22,6087	1,0020	2,2253	2,1944	0,79
Midel 7131	21,5107	20,9610	0,9183	1,7875	1,7341	0,60
	28,2026	27,7957	1,1677	0,8425	0,8098	0,29
BecFluid	35,2170	34,5982	1,5583	2,7510	2,6956	0,98
	36,9276	36,3896	1,6310	1,6775	1,6347	0,74
Siliconöl	28,1442	28,1065	1,2388	2,8833	2,8794	1,43
	31,9834	31,9581	1,3898	1,1238	1,1217	0,44

Tabelle 82: Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 2

Isolierflüssigkeit	Papier Lage 1 + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Papier Lage 2 + Isolierflüssigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Papier Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
Nynas 4000X	2,8428	2,8422	3,32	2,9220	2,9217	3,41
	2,7670	2,7662	3,21	3,1667	3,1661	3,67
FR3	2,5328	2,5049	2,92	3,0397	3,0260	3,53
	2,4068	2,3870	2,80	2,3547	2,3436	2,75
Biotemp	2,9628	2,9303	3,41	2,6889	2,6731	3,11
	2,8336	2,8161	3,37	3,0458	3,0359	3,63
Midel eN	3,0697	3,0517	3,63	2,9069	2,8952	3,45
	3,1859	3,1506	3,63	3,5912	3,5738	4,12
Midel 7131	2,9135	2,8836	3,38	2,7765	2,7566	3,23
	2,7274	2,7068	3,19	2,4217	2,4070	2,84
BecFluid	2,9913	2,9551	3,49	2,8990	2,8794	3,40
	2,6690	2,6391	3,09	3,0811	3,0593	3,58
Siliconöl	2,7549	2,7505	3,23	3,1933	3,1910	3,74
	2,0800	2,0779	2,47	2,2190	2,2178	2,63

Tabelle 83: Wassergehalt Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 2

Isolier- flüssigkeit	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier
	Lage 3 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Lage 4 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
Nynas 4000X	2,9220	2,9217	3,41	2,7334	2,7331	3,19
	3,1667	3,1661	3,67	3,4528	3,4523	4,00
FR3	3,0397	3,0260	3,53	2,6110	2,6012	3,04
	2,3547	2,3436	2,75	2,4392	2,4315	2,85
Biotemp	2,6889	2,6731	3,11	2,6538	2,6414	3,07
	3,0458	3,0359	3,63	2,8545	2,8465	3,41
Midel eN	2,9069	2,8952	3,45	2,8647	2,8542	3,40
	3,5912	3,5738	4,12	2,8664	2,8556	3,29
Midel 7131	2,7765	2,7566	3,23	2,6047	2,5868	3,03
	2,4217	2,4070	2,84	2,0547	2,0424	2,41
BecFluid	2,8990	2,8794	3,40	2,8600	2,8401	3,36
	3,0811	3,0593	3,58	2,9848	2,9667	3,47
Siliconöl	3,1933	3,1910	3,74	3,1478	3,1462	3,69
	2,2190	2,2178	2,63	2,3420	2,3412	2,78

Tabelle 84: Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 2

Isolier- flüssigkeit	Pressboard + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Pressboard H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Nomex + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Nomex H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
	Nynas 4000X	31,5460	31,5458	1,2797	3,0481	3,0467
28,7685		28,7683	1,2864	4,6564	4,6549	2,02
FR3	28,6623	28,6620	1,2854	2,1806	2,1320	0,73
	29,2340	29,2337	1,3043	1,1200	1,0789	0,37
Biotemp	30,3100	30,3098	1,3000	1,5910	1,5682	0,67
	26,4083	26,4080	1,1484	0,5991	2,8939	1,09
Midel eN	29,9020	29,9017	1,3294	5,0296	4,9622	1,71
	30,7810	30,7808	1,3711	3,8906	3,8550	1,79
Midel 7131	38,5664	38,5661	1,5975	2,7111	2,6697	0,93
	36,6541	36,6538	1,6522	2,2366	2,1777	0,80
BecFluid	28,2334	28,2331	1,2778	0,9880	0,9366	0,33
	46,0563	46,0560	2,0517	3,2175	3,1332	1,07
Siliconöl	33,2901	33,2899	1,5087	3,1184	3,1151	1,52
	53,5994	53,5992	2,2972	5,5392	5,5357	1,90

Tabelle 85: Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 3

Isolier- flüssigkeit	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier
	Lage 1 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 1 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Lage 2 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 2 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
Nynas 4000X	3,6090	3,6076	4,27	3,7300	3,7292	4,42
	3,5463	3,5450	4,18	3,7475	3,7466	4,41
FR3	3,1905	3,1580	3,73	3,1954	3,1750	3,75
	3,2116	3,1887	3,76	3,1840	3,1701	3,74
Biotemp	3,3864	3,3645	3,94	2,9152	2,9033	3,40
	3,2430	3,2151	3,79	3,7710	3,7549	4,42
Midel eN	3,6726	3,6120	4,18	3,4587	3,4249	3,97
	3,6002	3,5690	4,18	3,5399	3,5220	4,12
Midel 7131	2,9183	2,8804	3,37	2,8807	2,8580	3,35
	3,2274	3,1704	3,71	2,8712	2,8427	3,33
BecFluid	2,7564	2,6980	3,23	2,9421	2,9121	3,48
	3,5191	3,4722	4,09	3,5270	3,4916	4,12
Siliconöl	2,8356	2,8324	3,38	2,9417	2,9397	3,51
	3,5306	3,5265	4,22	3,4220	3,4197	4,09

Tabelle 86: Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 3

Isolier- flüssigkeit	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier	Papier
	Lage 3 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 3 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]	Lage 4 + Isolierflüs- sigkeit H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [mg]	Lage 4 H <sub>2</sub> O Gehalt [%]
Nynas 4000X	3,2820	3,2814	3,89	3,4437	3,4431	4,08
	3,4459	3,4452	4,06	3,4158	3,4151	4,02
FR3	2,9508	2,9336	3,46	3,0603	3,0410	3,59
	3,0656	3,0527	3,60	3,0875	3,0737	3,62
Biotemp	2,9261	2,9160	3,42	2,9599	2,9493	3,45
	2,8300	2,8182	3,32	3,1287	3,1165	3,67
Midel eN	3,5312	3,5036	4,06	3,5361	3,5080	4,06
	3,3910	3,3768	3,95	3,1960	3,1822	3,73
Midel 7131	2,6791	2,6611	3,12	2,7898	2,7721	3,25
	3,0189	2,9938	3,50	3,0150	2,9903	3,50
BecFluid	2,8705	2,8486	3,41	2,8537	2,8288	3,38
	3,5459	3,5132	4,14	3,3977	3,3647	3,97
Siliconöl	2,9489	2,9470	3,52	2,9136	2,9117	3,48
	3,6048	3,6029	4,31	3,4212	3,4197	4,09

Tabelle 87: Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 3

## 16 Anhang B (Analysen- Bestimmungsmethoden)

Hier werden Analysenmethoden, die nicht nach, beziehungsweise abweichend von Normen durchgeführt wurden und die verwendeten Geräte beschrieben. Darunter fallen auch Bestimmungsmethoden, die im Laufe der Dissertation selbst „gestrickt“ wurden.

### 16.1 Aufnahme von Infrarot (IR Spektren)

Durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen aus dem Infrarotbereich werden Molekülschwingungen und -rotationen verursacht. Die Molekülschwingungen sind weitestgehend auf funktionelle Gruppen lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. Dadurch können solche funktionelle Gruppen durch ihre Absorptionsbande identifiziert werden [78]. (G-59) zeigt die Umrechnung von Transmission auf Absorption.

$$A = -\log_{10} \frac{T}{100} \quad (\text{G-59})$$

Mittels integraler Fourier Transformation werden die Spektren, ermittelt in der Zeitdomäne, in die Frequenzdomäne umgerechnet [203] [204]. Die FTIR Spektren wurden mit dem Gerät (*Abbildung 117*) aufgenommen.



**Abbildung 117:** FTIR Spektrometer Nicolet 5700

### 16.2 Massenspektroskopie

In der Massenspektroskopie wird die Probe direkt oder indirekt (Gaschromatographen) in die Ionisationskammer eingebracht und hier einer Elektronenstoßionisation unterzogen. Die dabei erzeugten Ionen kommen in den Bereich der Ionentrennung. Dort herrscht ein starkes Magnetfeld, welches den Ionenstrom abhängig von Masse und Ladungszahl ablenkt und

auftrennt. Sowohl in der Ionisationskammer als auch im Magnetfeld herrscht Hochvakuum. Am Detektor (Photomultiplier) werden die Ionen erfasst und ausgewertet.

Geräteausstattung (Abbildung 118) – Rahmenbedingungen:

GCMS Varian 3800, MS 300

Injektor 290 °C

Temperaturprogramm: 50 °C -----> 300 °C

Säule: Varian C78CB; 50 m, 0,25 mm



**Abbildung 118:** Gaschromatograph mit Massenspektrometer

### 16.3 Halogenbestimmung

Bestimmung des Halogengehaltes mittels dem Mitsubishi TOX-100 AOX-/EOX-/TCI-Analysator durch Verbrennung der Proben in einer Argon- Sauerstoffatmosphäre mit anschließender automatischer coulometrischer Titration (Abbildung 119, Abbildung 120).



**Abbildung 120:** Mitsubishi TOX - Gerätekonfiguration



**Abbildung 119:** Mitsubishi TOX-Ofen - Anschluss

## 16.4 Viskositätsbestimmung



Abbildung 121: Viskosimeter Lauda CSD 15

Die Bestimmung der Viskosität wurde mit dem Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde durchgeführt [205] (Abbildung 121). Durch eine senkrechte Kapillare vom Radius  $r$  strömt Flüssigkeit. Die Zeit, die das Flüssigkeitsvolumen benötigt, um durch die Kapillare zu fließen, wird durch die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt [206]. Voraussetzung ist eine laminare Strömung. Zur Bestimmung der Viskosität im niederen Temperaturbereich ist neben der Wasserkühlung auch eine externe Kühlung vorhanden. Der Thermostat mit der Badflüssigkeit, in welcher sich die Kapillare nach Ubbelohde

befindet, bedarf wegen der zum Teil beträchtlichen Temperaturabhängigkeit der Viskosität hoher Temperaturkonstanz. Der eingesetzte Thermostat hat nach [207] eine Temperaturkonstanz (bei 70 °C) von  $\pm 0,01$  °C. Das Ubbelohde Viskosimeter ist kein Instrument zur Absolutbestimmung von Viskositätskoeffizienten. Es wird immer durch Vermessung einer Flüssigkeit mit bekanntem Viskositätskoeffizienten geeicht. Dadurch können alle gleichbleibenden Größen zu einer Konstanten zusammengefasst werden [208].

$$v = K * \Delta t \quad (\text{G-60})$$

Bei kurzen Durchlaufzeiten ist in (G-60) noch eine Korrektur anzubringen. Die entsprechenden Faktoren werden vom Kapillarhersteller mitgeliefert. Um dem Bernoulli'schen Gesetz [209] zu entsprechen muss die Flüssigkeit beim Eintritt in die Kapillare beschleunigt werden [206] (G-61).

$$\left(\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + g * z\right) A = \left(\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + g * z\right) B \quad (\text{G-61})$$

Die dazu erforderliche Arbeit führt zu einem kleinen Druckverlust, der eine Vergrößerung der Auslaufzeit  $\Delta t$  bewirkt. Von der gemessenen Zeit  $\Delta t$  ist die Korrekturzeit  $t_k$  abzuziehen (Korrektur nach Hagenbach [210]). Die endgültige Formel zur Bestimmung der kinematischen Viskosität lautet (G-62):

$$v = K * (\Delta t - t_k) \quad (\text{G-62})$$

## 16.5 Kupferbestimmung

Für die Bestimmung des Kupfergehaltes wurde nachfolgende Methode entwickelt.

### 16.5.1 Allgemeines

Die Leitfähigkeit der Isolierflüssigkeiten von Transformatoren wird stark von den darin enthaltenen Ionen beeinflusst und ist diesen praktisch proportional. Diese Ionen entstammen vorwiegend aus polaren Zersetzungsprodukten aus dem System Isolierflüssigkeit, Cellulose und Kupfer. Zwischen Kupfer und Isolierflüssigkeit gibt es praktisch keine Wechselwirkung. Wären hier nicht Abbauprodukte und die elektrische Belastung im Spiel, könnte man vermuten, dass Kupfer einen vernachlässigbaren Parameter darstellt. Neben der Erhöhung der Leitfähigkeit und der damit verbundenen Reduktion der elektrischen Festigkeit [211] ist Kupfer

ein Isolierölgift, da es dessen oxidative Zersetzung katalytisch beschleunigt [212], [213], [214]. Verstärktes Interesse am Verhalten des Kupfers und dessen Transportvorgängen ist auch durch die Problematik des korrosiven Schwefels gegeben. In Bezug auf Mineralöl sind umfangreiche Untersuchungen bereits durchgeführt [215]. Ziel dieser Arbeit ist

- a) die Entwicklung einer Methode, die dem Verfasser erlaubt, mit der vorhandenen Infrastruktur die Kupferbestimmung in Isolierflüssigkeiten durchzuführen
- b) das Verhalten des Kupfers bei Kontakt mit diversen alternativen Isolierflüssigkeiten im Vergleich zum Mineralöl zu ermitteln.

Bei dieser Arbeit erfolgt keine Unterscheidung zwischen gelöstem und suspendiertem Kupfer. Der angegebene Kupfergehalt stellt immer die Summe beider dar.

### 16.5.2 Bestimmung des Kupfergehaltes in Isolierflüssigkeiten

Um mit der vorhandenen Infrastruktur auszukommen, wird eine Methode gesucht, die keines Atomabsorptionsspektrometers (AAS) oder Atomabsorptionsspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (AAS-ICP) bedarf. Weiters ist wegen der zu erwartenden inhomogenen Verteilung des Kupfers auf eine größere Probenmenge zu achten, damit die Streuung der Ergebnisse nicht zu groß ist.

#### 16.5.2.1 Methodenentwicklung

Wegen der unter Punkt 16.5.2 angeführten Voraussetzungen wird die Verbrennung in einer Bombe mit anschließender photometrischer Kupferbestimmung gewählt.

##### 16.5.2.1.1 Überführung des Kupfers in eine wässrige Phase

Die Isolierflüssigkeit wird unter definierten Bedingungen in einer Kalorimeterbombe (*Abbildung 40*) verascht (in Anlehnung an [216]). Dazu werden die Proben in einem Quarztiegel eingewogen, in der Bombe 7 ml destilliertes Wasser vorgelegt und die Bombe mit Sauerstoff (Druck: 30 bar) gefüllt. Über einen in die Probe eingelegten Zünddraht (Reineisendraht [217]) wird die Probe von außen gezündet. Nach der Verbrennung wird die Bombe mit destilliertem Wasser gespült und das Wasser in einen 1000 ml Messkolben überführt. Der Quarztiegel, der praktisch den gesamten Rückstand der Verbrennung enthält, wird zusätzlich mit Salpetersäure (1:10) in der Wärme behandelt und diese Flüssigkeit auch in den Messkolben überführt.

### 16.5.3 Photometrie

Die Grundlage der Photometrie fußt auf dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz. Demnach ist der Logarithmus der reziproken Lichtdurchlässigkeit der durchlaufenen Schicht und der Konzentration des absorbierenden Stoffes proportional [218], [219] (G-63).

$$E_{(\lambda)} = \lg \frac{\phi_0}{\phi} \quad (\text{G-63})$$

Die Extinktion ist die (dimensionslose) eigentlich interessierende Größe bei allen photometrischen Messverfahren [220]. Die Extinktion ist vom Extinktionsmodul und der Schichtdicke abhängig (G-64), (G-65).

$$\frac{E_{(\lambda)}}{d} = \alpha_{(\lambda)} \quad (\text{G-64})$$

$$\phi = \phi_0 \times e^{-\alpha_{(\lambda)} \times d} \quad (\text{G-65})$$

Bei Lösungen ist das Extinktionsmodul proportional des Extinktionskoeffizienten und der Konzentration [220] (G-66), (G-67).

$$\alpha_{(\lambda)} = \varepsilon_{(\lambda)} \times c \quad (\text{G-66})$$

$$\phi = \phi_0 \times e^{-\varepsilon_{(\lambda)} \times c \times d} \quad (\text{G-67})$$

Zu beachten ist, dass das Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz nur für sehr verdünnte Lösungen gilt. Mithilfe von Kalibrierkurven kann der lineare Teil ermittelt werden. Extinktionen außerhalb des linearen Teils müssen entweder rechnerisch korrigiert oder die Konzentration muss durch verdünnen wieder in den linearen Bereich gebracht werden.

Enthält eine Lösung mehrere unterschiedliche farbige Stoffe, deren Spektren sich überlagern, so erhält man die Extinktion  $E_{(\lambda)}$  als Summe der Einzelextinktionen  $E_i$  aller beteiligten Stoffe  $i$  [221] (G-68).

$$E = \sum E_i = d \sum \varepsilon_i * c_i \quad (\text{G-68})$$

Die Photometrische Bestimmung erfolgte mit dem UV/VIS Spektrometer Lambda 20 & 40 von Perkin Elmer.

Die Kupferbestimmung erfolgte nach der Carbaminatmethode, (Direktmethode) welche in [222], [223] und [224] beschrieben ist.

Natriumdiäthylthiocarbaminat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSSNa}$  reagiert in wässriger Lösung mit Cu-Ionen unter Bildung einer gelbgefärbten Verbindung. Die Reaktion ist bei Einhaltung eines pH-Wertes oberhalb von pH-Wert 8 ziemlich spezifisch. Die Nachweisgrenze liegt bei  $2 \mu\text{g Cu/l}$ . Störende Eisenionen werden mit Zitronensäure maskiert.

Durch die Zitronensäure (Abbildung 122) kommt es zu einer Komplexbildung. Der gebildete Eisen-Citrat-Komplex ist wasserlöslich und gelblich.

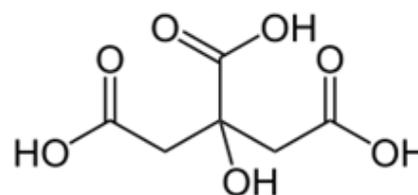
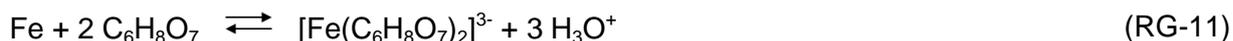


Abbildung 122: Strukturformel Zitronensäure

#### 16.5.3.1 Reagenzien für die Photometrie

1) Citronensäure (Abbildung 122) für die Maskierung von Eisen [224] (RG-11).



2) Ammoniakwasser zum Alkalisieren (pH-Wert > 8)

3) Ammoniumchlorid als Puffersubstanz.

Gemeinsam mit dem Ammoniak hat das Ammoniumchlorid die Aufgabe den pH-Wert im alkalischen Bereich konstant zu halten [225]. Es liegt also ein Gemisch aus einer schwachen Base und der konjugierten Säure dieser Base vor [226], [227].

4) Natriumdiethylthiocarbaminat

Kupfer- und andere Schwermetallionen reagieren mit Diethylthiocarbaminaten unter Metallkomplexbildung [222].

Der Cu(II)-Natrium-diethylthiocarbaminatkomplex (Abbildung 123 aus [220]) besitzt ein Absorptionsmaximum bei 436 nm. Nach [218] hat die Messung möglichst nahe am Absorptionsmaximum zu erfolgen.

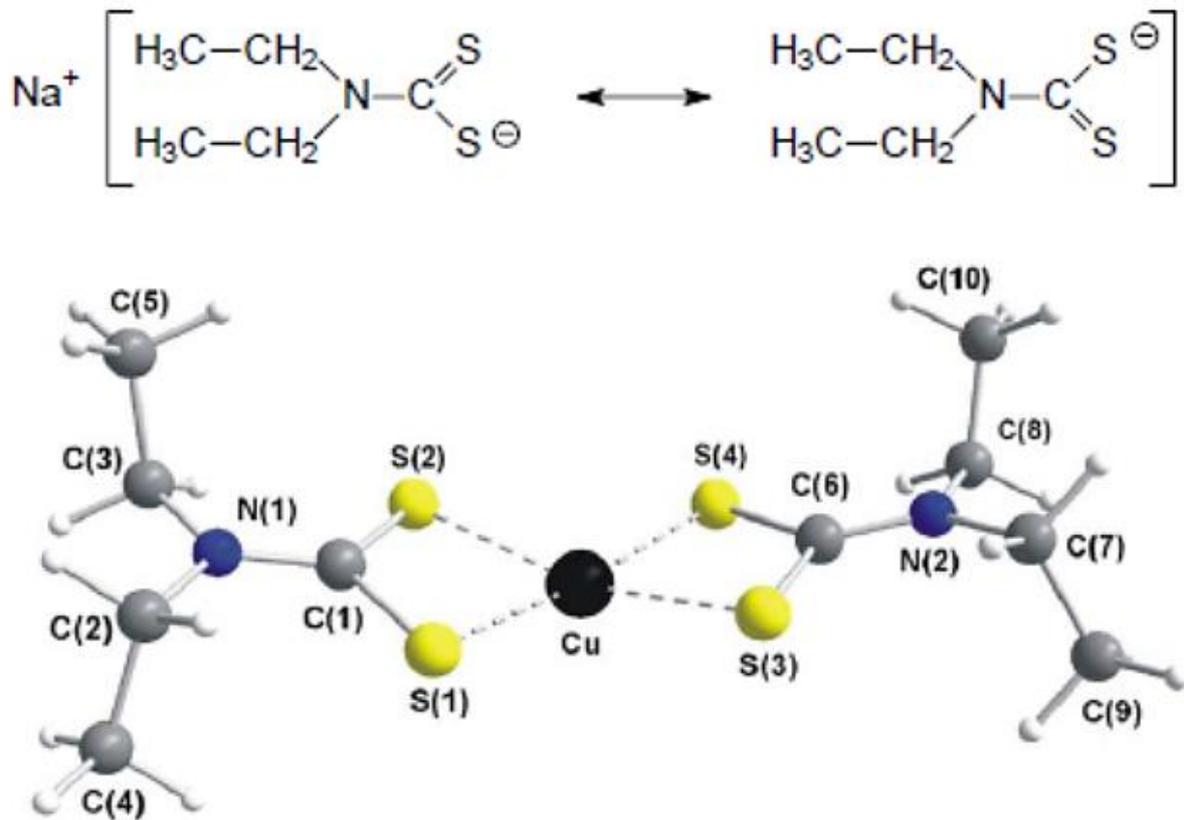


Abbildung 123: Cu(II)-Natriumdiethylthiocarbaminatkomplex [220]

### 16.5.3.2 Erstellen der Kalibrierkurven

Nach [222] ist die Kurve bis zu einer Konzentration von 1 ppm linear und der Faktor für die Berechnung der Konzentration von Kupfer in wässriger Lösung bei Verwendung einer Küvette mit 5 cm Schichtlänge ist 1,577. Zur Überprüfung dieser Aussage wird eine Kalibrierkurve durch Lösen von Kupferacetat  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}]$  in deionisiertem Wasser aufgenommen (Abbildung 124). Die Aussage in [222] ist damit bestätigt.

### Kalibrierkurve (wässrige Lösung)

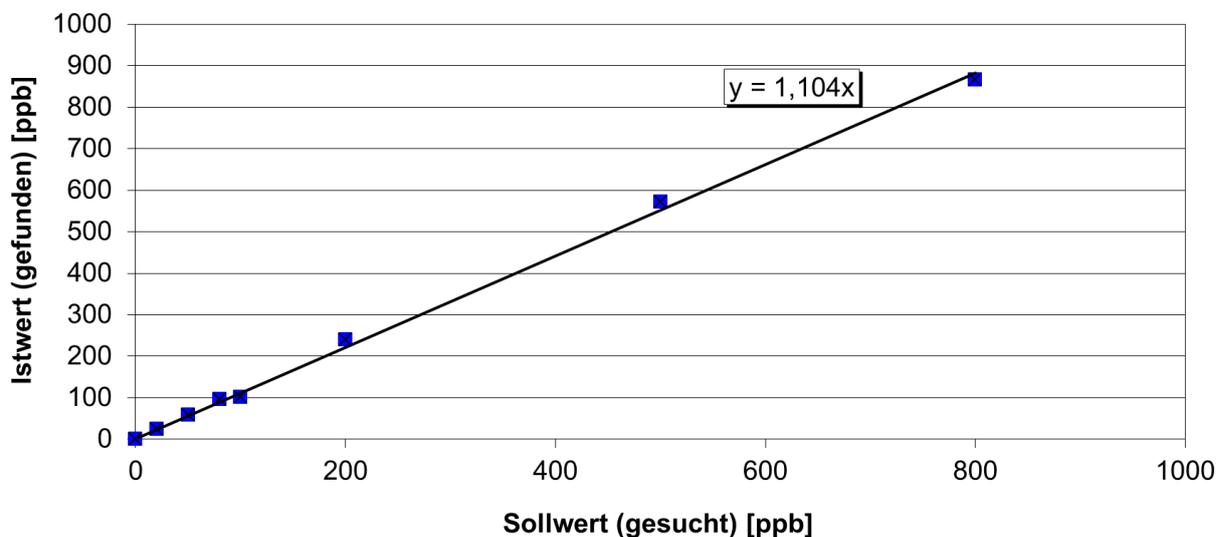


Abbildung 124: Kalibrierkurven – Kupferacetat

Um das ganze System zu überprüfen und zu kalibrieren wurde ein Kupfer in Öl Standard angeschafft<sup>8</sup> (Abbildung 125). Aufgabe ist, alle Einflüsse, wie eingetragene Verunreinigungen und Verluste durch Verbrennung und Handling zu erfassen. Dazu wird eine Messreihe erstellt. Die eingewogenen Massen liegen im Bereich von 0 bis 1810 µg Kupfer. Die Ergebnisse sind in (Abbildung 126) dargestellt. Auffallend ist, dass die Steigung > 1 ist. Ursachen könnten sein:

- Verlust durch Handling, ablassen von Sauerstoff und Verbrennungsgase aus der Bombe. Dazu wurde das Verbrennungsgas über eine Vorlage (Abbildung 127) geführt und davon eine Kupferbestimmung durchgeführt. Ein Eintrag von Kupferverbindungen in die Vorlage wurde nicht festgestellt.
- Dass das Lambert-Beersche Gesetz wegen der erhöhten Kupferkonzentration nicht mehr gilt, ist wegen der an Realproben durchgeführten Analysen (Tabelle 88) und der Kalibrierkurve in Abbildung 124 nicht zu erwarten.

Überprüfung der Linearität an Realproben Werte in [µg]				
	5 cm Küvette		1 cm Küvette	
	Messwert	Rechenwert	Messwert	Rechenwert
ohne Verdünnung	<b>1716</b>	-	340	<b>1700</b>
Verdünnung 1:10	169	<b>1690</b>	33	<b>1650</b>
ohne Verdünnung	<b>1105</b>	-	216	<b>1080</b>
Verdünnung 1:10	105	<b>1050</b>	23	<b>1150</b>



Abbildung 125: Kupferstandard

Tabelle 88: Realproben – Linearität

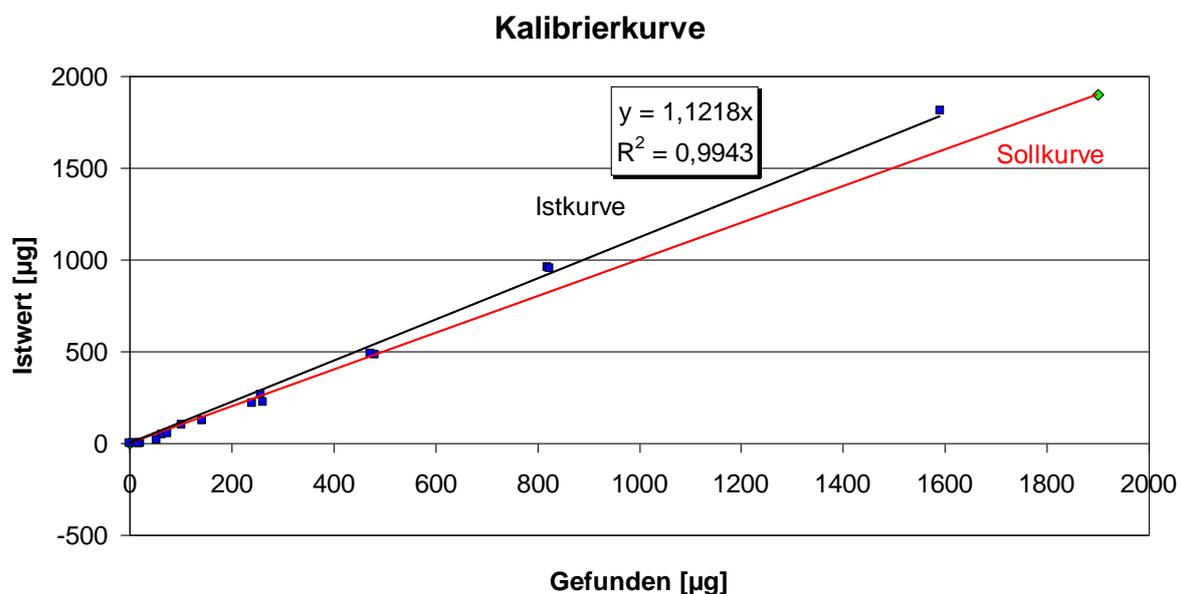
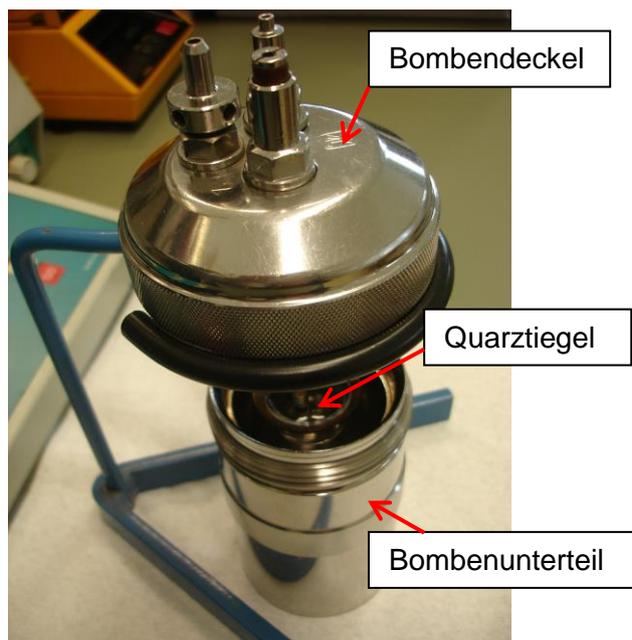


Abbildung 126: Kalibrierkurve – Kupfer in Öl

<sup>8</sup> Auf Empfehlung von Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmar Wiltsche – Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie

#### 16.5.4 Verteilung des Kupfers innerhalb der Verbrennungsbombe

Um die Verteilung des Kupfers innerhalb der Bombe festzustellen, werden die Kupferablagerungen der Bombenteile wie Bombendeckel, Verbrennungstiegel (Quarztiegel) und Bombenunterteil [217] (*Abbildung 128*) separat untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass wie zu erwarten, der größte Teil in der Ölasche im Quarztiegel zurück bleibt. *Tabelle 89* zeigt die Verteilung in der Bombe von zwei durchgeführten



**Abbildung 128:** Kalorimeterbombe



**Abbildung 127:** Absorption der Verbrennungsgase

Versuchen. Die Einwaage an Kupfer liegt bei diesen Versuchen bei einem Milligramm. Damit muss besonders darauf geachtet werden, dass alles Kupfer aus dem Tiegel entfernt und in den Messkolben überführt wird.

Bombendeckel	Quarztiegel	Bombenunterteil
10%	80%	10%
11%	74%	15%

**Tabelle 89:** Kupfer - Verteilung

#### 16.5.5 Bestimmung des Kupfers im Siliconöl

Da das Siliconöl erst später in das Untersuchungsprogramm aufgenommen wurde, wurde die Kupferbestimmung in der gleichen Weise, wie oben dargestellt in Angriff genommen.

Bereits bei den ersten Proben musste festgestellt werden, dass die Verbrennung in der Bombe unter Sauerstoffatmosphäre nicht möglich ist. Durch die Bildung einer Kruste über der Flüssigphase (*Abbildung 42*) wird die Zufuhr des für die Verbrennung benötigten Sauerstoffes unterbunden und die Verbrennung kommt zum Stillstand und ein nicht definierter Teil an Siliconöl verbleibt unverbrannt im Tiegel. Diverse Maßnahmen, die vor allem der Vergrößerung der Oberfläche dienen sollten, wie

- das Beifügen von Papierschnitzel aus Weißband
- die Verbrennung in einem eingelegten Faltenfilter

- das Beimischen von Butanol
- das Beimengen von Quarzsand

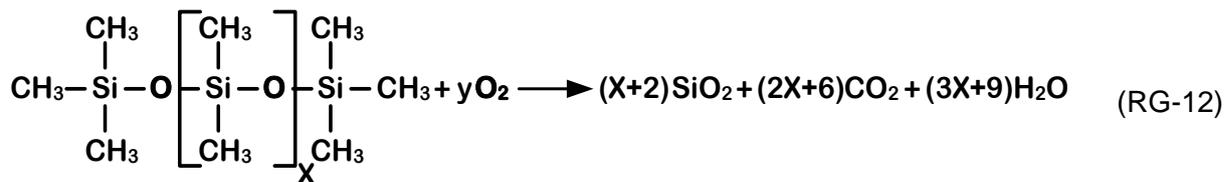
blieben erfolglos.

Damit musste für die Kupferbestimmung im Siliconöl eine Verbrennungsmethode gefunden werden, die es ermöglicht das Siliconöl ohne Verlust an gelöstem Kupfer und Kupferpartikel, vollständig zu verbrennen.

#### 16.5.5.1 Verbrennung von Siliconöl zur Metallbestimmung im Rückstand

Siliconöl verbrennt mit Sauerstoff zu Siliciumdioxid, Kohlendioxid und Wasser [228], [229] (RG-12).

Siliciumdioxid ist die häufigste anorganische Verbindung unseres Lebensraumes und das wichtigste Oxid des Siliciums [231].



Wegen der durchaus positiven Verbrennungseigenschaften der Siliconöle wie

- ✓ Halogenfreiheit, damit entstehen kaum giftige, saure oder basische Stoffe
- ✓ keine leitfähigen Verbrennungsprodukte
- ✓ verbrennt raucharm unter Bildung von unschädlichen Siliciumdioxid
- ✓ wirkt selbstlöschend

sollen sie bei hohen Sicherheitsanforderungen eingesetzt werden [232].

Zur Beurteilung und Verifizierung der Verbrennung im Muffelofen wurden Siliconölproben mit und ohne Zugabe von Kupferstandard bei verschiedenen Temperaturen verbrannt. Der theoretische Verbrennungsrückstand (Aschegehalt) ermittelt aus der obigen Reaktionsgleichung beträgt 81 %. Wegen des geringen Aschegehaltes des Kupferstandards (0,26 %) und der geringen Einwaage, wurde der Aschegehalt des Kupferstandards bei der Betrachtung des Verbrennungsrückstandes nicht weiter berücksichtigt. Die Verbrennungstemperaturen lagen zwischen 650 °C und 900 °C. Auffallend ist, dass bei keiner Temperatur der theoretische Wert für den Gehalt an Siliciumdioxid auch nicht nur annähernd erreicht wird (*Tabelle 90*). Die Werte streuen sehr mit abnehmendem Aschegehalt bei steigender Temperatur (*Abbildung 129*). Der Grund liegt vor allem darin, dass reines Siliciumdioxid als „Weißer Ruß“ entweicht [230]. *Abbildung 41* zeigt, wie bei 450 °C weißer Rauch das Verbrennungsschälchen verlässt. *Abbildung 130* zeigt den Verbrennungsrückstand bei 650 °C. Warum der Aschegehalt in so großem Umfang streut und einmal mehr und einmal weniger Siliciumdioxid entweicht, ist nicht geklärt. Durch die Beimengung des Kalibrierstandards an Parallelproben wird nachgewiesen, dass bis zu Temperaturen von 700 °C ein wesentlicher Kupferverlust durch die Verbrennung nicht zu erwarten ist (*Abbildung 131*). Am Regressionskoeffizienten ist zu erkennen, dass eine erhöhte Streuung der Werte vorhanden ist und akzeptiert werden muss. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Aufheizrate von 6 °C pro Minute von Raumtemperatur auf 650 °C und 30 Minuten halten bei dieser Temperatur, erzielt. Als Verbrennungstiegel sollen Porzellantiegel – hohe Form verwendet werden (*Abbildung 132*).

Probe Bezeichnung	Einwaage Siliconöl [g]	Einwaage Kupfer- standard [g]	Ver- brennungs- temperatur [°C]	Aschegehalt [%]	Kupfergehalt soll [ppm]	Kupfergehalt ist [ppm]
Cu 1	-	0,8856	650	0,23	886	1100
Cu 2	-	0,4897	650	0,29	490	605
S <sub>L2</sub>	0,8232	-	650	57,2	-	32
S <sub>L2</sub>	0,5273	0,0729	650	45,2	73	92
S <sub>L3</sub>	0,4433	-	650	32,7	-	9
S <sub>L3</sub>	1,0250	0,5370	650	49,4	537	514
S <sub>L3</sub>	0,8278	-	650	57,2	-	17
S <sub>L3</sub>	0,9780	0,7938	650	46,6	794	963
S <sub>N3</sub>	0,5405	-	650	58,6	-	113
S <sub>N3</sub>	0,6348	0,1529	650	46,4	153	104
S <sub>S3</sub>	0,6908	-	650	57,6	-	52
S <sub>S3</sub>	0,8852	0,1725	650	51,2	173	152
S <sub>T3</sub>	0,7398	-	650	45,3	-	35
S <sub>T3</sub>	0,9644	0,1455	650	48,1	146	177
S <sub>D13</sub>	0,6310	-	650	57,2	-	
S <sub>D13</sub>	0,6874	0,0928	650	44,7	93	
S <sub>D23</sub>	1,0191	-	650	43,2	-	
S <sub>D23</sub>	0,7040	0,1507	650	46,7		
S <sub>T3</sub>	0,7116	-	700	32,2	-	25
S <sub>T3</sub>	1,0214	0,1764	700	18,7	176	109
S <sub>D13</sub>	0,7554	-	700	42,2	-	13
S <sub>D13</sub>	0,9915	0,3263	700	42,9	343	278
S <sub>D23</sub>	1,0060	-	700	43,2	-	56
S <sub>D23</sub>	1,2564	0,8797	700	38,5	880	881
S <sub>T3</sub>	0,7215	-	800	40,6	-	42
S <sub>T3</sub>	1,0609	0,2170	800	51,3	217	58
S <sub>S3</sub>	0,7335	-	800	25,4	-	23
S <sub>S3</sub>	0,9985	0,1012	800	27,8	101	96
S <sub>N3</sub>	0,8114	-	900	40,9	-	18
S <sub>N3</sub>	0,7398	0,0935	900	19,3	94	24

**Tabelle 90:** Bestimmung des Asche- und Kupfergehaltes von Siliconöl durch Verbrennen im Muffelofen

### Siliconöl - Aschegehalt

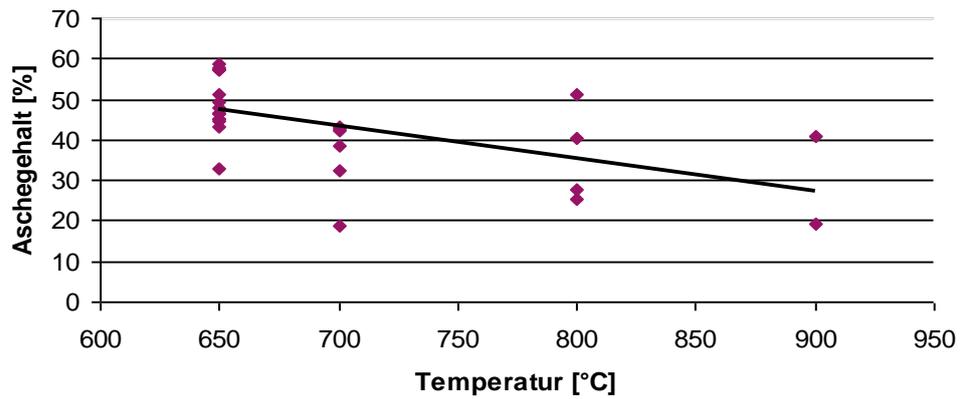


Abbildung 129: Siliconöl – Aschegehalt



Abbildung 130: Siliciumdioxidrückstand

### Kupferstandard im Siliconöl

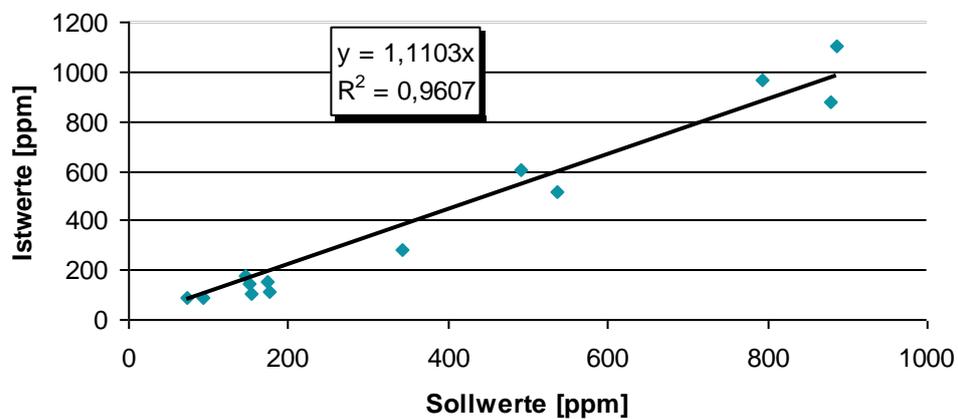


Abbildung 131: Kupferstandard im Öl (Aufstockungsmethode)



Abbildung 132: Verbrennung im Porzellantiegel – hohe Form

## 16.6 Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer



Abbildung 133: 831 KF Coulometer

Die Wasserbestimmung in Ölen und Fetten erfordert ein Arbeitsmedium, das diese Substanzen löst, um das zu titrierende Wasser freizusetzen. Dazu werden praktisch ausschließlich Fertigreagenzien unter der Bezeichnung Hydranal<sup>®</sup> eingesetzt [233]. Je nach Anwendungsfall kommen unterschiedliche Typen dieses Reagenzes – vorzugsweise das neue Hydranal<sup>®</sup> E zur Anwendung.

Es handelt sich hier um ein nicht toxisches Karl-Fischer-Reagenz für die volumetrische und coulometrische Titration. Dieses Reagenz enthält alle, für die Bestimmung von Wasser

notwendigen Chemikalien wie Alkohol, Jod, Schwefeldioxid, Imidazol und 2-Methylimidazol [234], [235].

Die Coulometrie ist das geeignete Verfahren zur Bestimmung geringster Wassergehalten in fast allen Proben unterschiedlichster Herkunft. Beim 831 KF Coulometer (Abbildung 133) liegen die absoluten Bestimmungsgrenzen im Bereich von 10 µg und 200 mg Wasser bei einer Genauigkeit von 0,1 µg Wasser [236].

Die Grundlage der Karl Fischer Titration ist eine Redox titration bei der Jod in Anwesenheit von Wasser zum Jodid reduziert wird.

Bei der Titration einer wasserhaltigen Probe laufen mehrere Reaktionen ab, die folgende Summenformel ergeben [237], [238] (RG-13).



Für die Titration wird eine „elektronische Bürette“ verwendet. Durch anodische Oxidation wird das Jodid zu Jod oxidiert (RG-14) [239], [240].



Auf Grundlage des Gesetzes nach Farraday [236] (G-68).

$$m = \frac{M * Q}{z * F} \quad (\text{G-69})$$

kann die zurücktitrierte Menge an Jod bestimmt werden.

Dieses Gesetz kann nur angewandt werden, wenn

- ✓ die Umsetzung zu 100 % erfolgt
- ✓ keine Nebenreaktionen ablaufen
- ✓ die Oxidation beziehungsweise die Reduktion zu eindeutigen Oxidationszahlen führt.

### 16.6.1 Wassergehaltsbestimmung in festen Proben



**Abbildung 134:** 831 KF Coulometer gekoppelt mit 860 KF Thermoprep

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt durch thermisches Austreiben und Überführen des Wasserdampfes in das Titriergefäß des KF Coulometers. Das in (Abbildung 134) dargestellte System ist das ideale Analysensystem zur Wasserbestimmung von Proben mit einer komplexen Matrix und die die Feuchtigkeit schwer abgeben. Im gegenständlichen Fall liegt die Schwierigkeit darin, Rahmenbedingungen zu schaffen, dass die gesamte Feuchtigkeit gesichert ausgetrieben wird, ohne dass die

Isolierstoffe bereits thermisch zersetzt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass

praktisch keine Probenvorbereitung notwendig ist. Die Proben können direkt in die Headspace Vials eingewogen und mit PTFE beschichteten Septen verschlossen werden. Die so hergestellten Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert. Dies war durch den großen Umfang an Proben notwendig. Durch das oben angeführte Prozedere ist auch bei längeren Standzeiten eine Verfälschung des Wassergehaltes nicht zu erwarten.



**Abbildung 135:** Anzeige am Display des KF Thermoprep

Die im Ofenmodul bei 140 °C erhitzte Probe gibt ihre Feuchtigkeit als Wasserdampf ab, welcher mit Hilfe eines Gasstromes über eine beheizte Transferleitung in die Messzelle des KF Coulometers überführt wird [241]. Anhand von Vorversuchen hat sich gezeigt, dass bei dieser

Temperatur eine Abspaltung von Wasser aus der Cellulose noch nicht zu erwarten ist und sie wird auch in [100] empfohlen. In [242] wird diese Temperatur kritisch hinterfragt. Die dort angeführten Vergleichsmessungen mit der Methanolextraktion zeigen, dass mit der Ausheizmethode zu geringe Werte erzielt werden. Es muss jedoch hingewiesen werden, dass



Abbildung 136: Display KF Coulometer

die Verweilzeit im Ofen hier nur 30 Minuten betrug. Wegen der Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff muss ein inertes Gas gewählt werden. In diesem Fall wurde Argon als Trägergas wegen der höheren Molmasse gegenüber Stickstoff verwendet, da die Nadel nur kurz in das Vial reicht und das schwerere Argon zu Boden sinkt und die Feuchtigkeit somit sofort über den Nadelmantel abgeführt werden kann. Die kurze Einstichlänge musste wegen der Pressboardproben, welche die Vials ziemlich ausfüllten, gewählt werden. *Abbildung 135* zeigt die Versuchsbedingungen des Ofens an. Der Argondurchfluss wurde für alle Proben

mit 50 ml/min eingestellt. Für das gesamte System wurde der Blindwert ermittelt und mehrmals durch Einwiegen einer definierten Wassermenge die Analytik überprüft (*Tabelle 91*). Als Abbruchkriterium wurde die Stoppdrift verwendet. Dieser Driftwert setzt sich aus der aktuellen Drift beim Start der Titration und einer frei gewählten relativen Drift zusammen.

Datum	Blindwert [µg]	Wiederfindungsrate [%]
27.04.2012	90,7	107,1
28.04.2012	90,7	96,3
06.05.2012	98,9	106,7
14.05.2012	153,2	101,3
18.05.2012	101,1	102,4
<b>Mittelwert</b>	<b>106,9</b>	<b>102,8</b>
<b>STABW</b>	<b>26,3</b>	<b>4,4</b>

Tabelle 91: Blind- und Validierungswerte

Bei den Pressboardproben wurde diese Drift auf 30 µg/min, beim Nomex auf 15 µg/min und bei den Papierproben auf 5 µg/min eingestellt. Dies deswegen, dass selbst auf das Risiko

hin, dass noch Spuren von Feuchtigkeit nicht ausgetrieben wurden, die Titrierzeit noch ein überschaubares Ausmaß einnimmt. So wurden bei den Pressboardproben noch immer Titrierzeiten von bis zu acht Stunden erzielt. Wegen der großen Datenmenge, wurde die Datenabfrage bei dieser langen Versuchsdauer auf alle fünf Sekunden gestellt. *Abbildung 136* zeigt den typischen Kurvenverlauf - in diesem Fall für eine Nomex Probe.

### 16.7 Brechungsindex



Abbildung 137: Refraktometer Abbe 4

Die Bestimmung des Brechungsindex erfolgte mit dem Refraktometer Abbe 2WAJ mit externem Wasserbad zur Temperaturregelung (*Abbildung 137*) nach [243].

## 16.8 Oberflächen- Grenzflächenspannung



Abbildung 138: Krüss Tensiometer K8

Die Oberflächen- und Grenzflächenspannung wurden mit dem Tensiometer Krüss K8 bestimmt (Abbildung 138). Angewandt wird die Ringmethode. Zu beachten ist hier, dass die Messwerte nachträglich korrigiert werden müssen [244], [245] und [246].

Für das Hochheben der Flüssigkeitslamelle unter dem Platindraht [247] (Abbildung 139) ist Arbeit notwendig, die aber nichts mit der Oberflächenspannung zu tun hat.

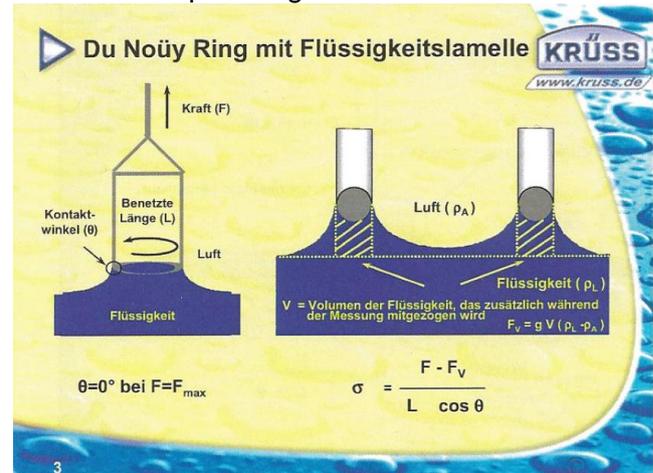


Abbildung 139: Bestimmung des Korrekturfaktors

Bestimmung des Korrekturfaktors nach Zuidema und Waters [246]

$$f = 0,725 + \sqrt{\frac{4 * 0,3607 * \tilde{\sigma}}{D^2 * g * \Delta\rho} + 0,04534} - \frac{1,679 * d}{D} \quad (G-70)$$

$$\sigma = \tilde{\sigma} * f \quad (G-71)$$

Mit (G-72) wird der endgültige Messwert berechnet.

## 16.9 Messung der elektrischen Leitfähigkeit vom Papier

Die Papierproben werden in Elektroden eingespannt und mit Gleichspannung von 300 V in Anlehnung an [248] beaufschlagt. Abbildung 140 zeigt die Versuchsanordnung, aufgestellt im Messlabor am Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement der TU Graz. Mit dem schwarzen Kreis sind die Elektroden gekennzeichnet. In der Mitte befindet sich der schmale Papierstreifen. Als Isolationsmaterial wurde Pressboard verwendet.

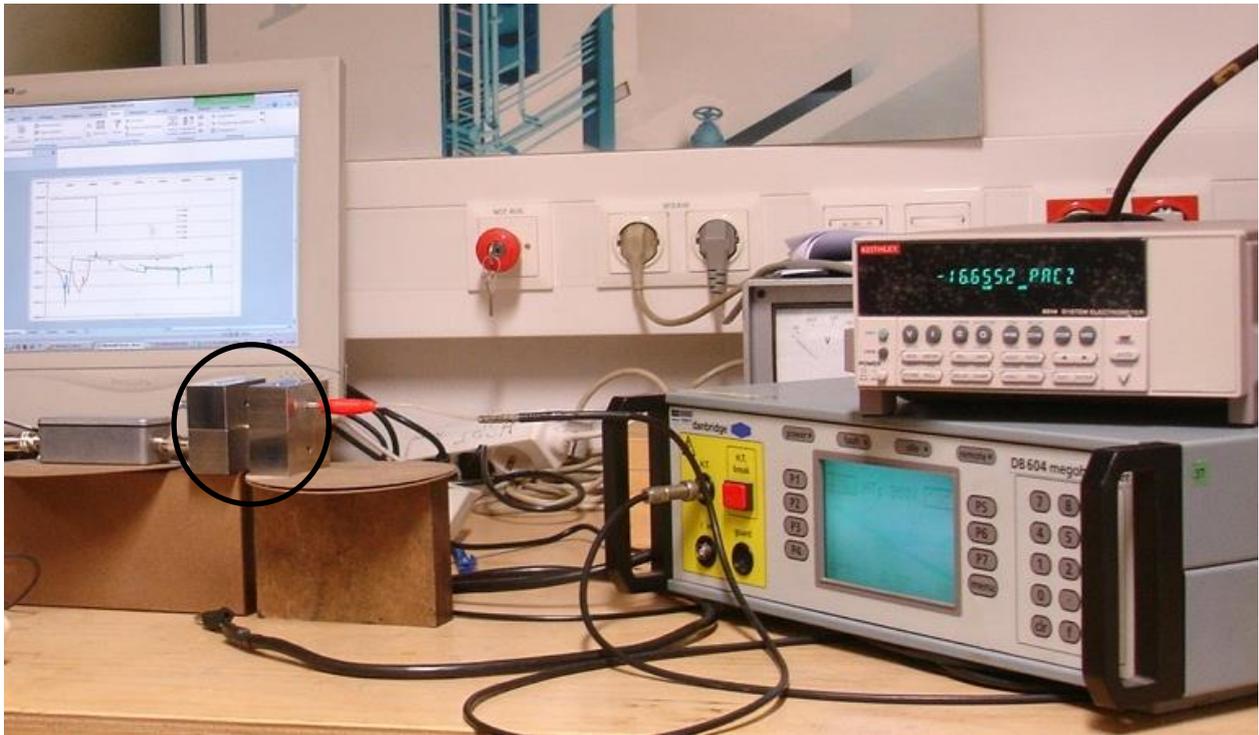


Abbildung 140: Messung der elektrischen Leitfähigkeit vom Papier

### 16.10 Töplerpumpe



Abbildung 141: Töplerpumpe

Mit der Töplerpumpe erfolgt eine Totalextraktion der Spalt- und atmosphärischen Gase aus der Isolierflüssigkeit. Quecksilber wird im Pumpenkörper hochgedrückt und wieder fallen gelassen. Dieser Vorgang wird mehrmals durchgeführt. Das dabei entstehende Vakuum wirkt auf die Isolierflüssigkeit, welche dadurch entgast wird. Das Gas sammelt sich in der Bürette und kann dort quantitativ erfasst werden. Das Ende der Bürette ist mit einem Septum abgeschlossen, sodass das Gas dort mit einer Spritze entnommen und dem Gaschromatographen zugeführt werden kann.

## 17 Literaturverzeichnis

- [1] VDEW-Ölbuch; Band 2; Isolierflüssigkeiten; Anforderungen – Prüfungen – Überwachung und Wartung – Empfehlungen für den Betrieb – Norm-Regelwerke; 7. Ausgabe 1996; Herausgegeben von der Vereinigung Deutscher Elektrizitätswerke – VDEW – e.V.
- [2] **Küchler A.:** Hochspannungstechnik, Grundlage – Technologie – Anwendungen, 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2009, Seite 319-325
- [3] **Yuliasuti E.:** Analysis of dielectric properties comparison between mineral oil and synthetic ester oil; Thesis, submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science in electrical engineering; High Voltage Technology and Management Group, Department of Electrical Sustainable Energy, Faculty of Electrical Engineering, Mathematics and Computer Science; Delft University of Technology; 2010
- [4] **Hornscheidt G.-A.:** Entwicklung und Erprobung von umweltfreundlichen Langzeit-Gelenkwellenschmierstoffen; Abschlussbericht des unter dem Az: 16894 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes; CARL BECHEM GMBH, Hagen; Mai 2003
- [5] Weltmineralölzahlen: [http://www.pdwb.de/w\\_minuel.htm](http://www.pdwb.de/w_minuel.htm) 19.01.2013
- [6] COOPER FR3 Envirotemp FR3 Fluid: Questions and some answers; Envirotemp™ FR3™ Dielectric Fluid (FR3 Fluid); Waukesha® Transformers · Service · Training · Components; 2009
- [7] **Deurwaarder E.P., Lensik S.M., Londo H.M.:** BioTrans biofuels data; Appendix to 'Use of BioTrans in Refuel'; functional and technical description; Energy research Centre of Netherlands (ECN); April 2007
- [8] **Ullmer S, Holger W.:** Bioschmierstoffe im Schiffs- und Hafenbetrieb; Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg, Institut für Schiffsbetrieb, Seeverkehr und Simulation; Hamburg; 2002
- [9] [http://www.nttworldwide.com/docs/001\\_Dielectric\\_Fluids\\_for-Transformer\\_Cooling.pdf](http://www.nttworldwide.com/docs/001_Dielectric_Fluids_for-Transformer_Cooling.pdf) 25.11.2012
- [10] **Martin D., Khan I., Dai J., Wang Z. D.:** An overview of the suitability of vegetable oil dielectrics for use in large power transformers; University of Manchester; 2006
- [11] Siemens: Aus Nähe wird Sicherheit; TUMETIC und TUNORMA – ölfüllte Verteilungstransformatoren; Answers for energy; 2009
- [12] REINHAUSEN - VACUTAP® macht's möglich – Einsatz umweltschonender Isolierflüssigkeiten; 2008
- [13] MIDEL Einsatz für den Umweltschutz; Dezember 2010
- [14] **Dolata B.:** Untersuchungen zur Bestimmung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften einer Esterflüssigkeit für den Einsatz in Transformatoren; Institut für Energieversorgung und Hochspannungstechnik, Fachgebiet Hochspannungstechnik; Schering Institut; Universität Hannover; 2004 - 2005
- [15] Nynas Transformer Oil – Nytro 4000X; Produktbeschreibung; 18.12.2006
- [16] Naphthenics Market Magazine, Special issue on transformer oil; 2003
- [17] Nynas – Naphthenics Magazine; 1-1990
- [18] **Schlaepfer Rudolf:** Beiträge zur Kenntnis der Verschlammung von Transformatorenölen; Promotionsarbeit an der ETH Zürich; 1925
- [19] Shell Oil 4697; High performance insulating liquids; Technical Data Sheet; December 2008
- [20] Shell Diala Oil G; Gasabsorbend non-inhibited insulating oil; G/VSM 3/06.97
- [21] Shell Diala Switchgear Oil; Kälteöl für Schaltgeräte; 27.04.2010
- [22] Technol; Produktübersicht; Wien, Mai 2000

- [23] COOPER Power Systems: FR3 Material safety data sheet; Bulletin 98082, September 2011
- [24] COOPER Power Systems: Envirotran™ transformers; The next step in the world of transformers; Bulletin 98077 ©2002 Cooper Industries, Inc.
- [25] COOPER Power Systems: Material safety data sheet; Bulletin 98082EU; April 2005
- [26] **Stenborg Peter:** Erfahrungen mit einer Natürlichen-Ester-Isolier- und Kühlflüssigkeit in Hochspannungsleistungstransformatoren; Stuttgarter Hochspannungssymposium; März 2008
- [27] **Marshall Helen:** EDF to test vegetable oil transformer; Energy Business review; 2006
- [28] Cooper Power Systems: Medium and large power transformers users list retrofill & new installations; Bulletin B900-04062; January 2010
- [29] COOPER Power Systems: Specification guideline: Envirotemp® FR3™ natural ester; Less-flammable transformer insulating fluid; Bulletin 97080; April 2005
- [30] <http://ws680.nist.gov/bees/ProductListFiles/ABB%/20BIOTEMP.pdf> 8.12.2012
- [31] ABB: BIOTEMP® dielectric insulating fluid; 1LAB000385-en-0; March 2011
- [32] ABB: BIOTEMP® biodegradable dielectric insulating fluid; Descriptive Bulletin 47-1050 Revised 01/02
- [33] ABB: BIOTEMP® - ABB sensible solution; The superior biodegradable, high fire point dielectric insulating fluid; 2010
- [34] <http://www.midel.com/de/products/midel/midel-en> 07.12.2012
- [35] **Bowers S.:** Ester Transformatoren; M&I Materials; 2009
- [36] **Pöcheim H.:** Leistungstransformator 135 MVA – 238 kV mit Midel 7131; Sicherheit, Umweltfreundlichkeit und Innovation im Transformatorenbau; Hamburg; 2007
- [37] **Waldig Lutz.:** Feuerschutznorm CEN/TS 45545 – eine fast unendliche Geschichte; IsoEST Handelsvertretung; EI-Eisenbahningenieur; Juli 2008
- [38] Midel® 7131; Umweltschonend und brandsicher isolierte Transformatoren; Siemens AG; 2009
- [39] **Thomas Jonat:** BecFluid 9902 – eine neue Isolierflüssigkeit auf Esterbasis; ELANTAS Technische Präsentation; INDUCTICA Konferenz; Berlin 2008
- [40] ELANTAS Electrical Insulation: Produktdatenblatt BecFluid® 9902; Dielektrische Isolier- und Kühlflüssigkeit; 01/2010
- [41] Produktbeschreibung von Wacker Siliconölen; Wacker-Chemie GmbH, Geschäftsbereich Silicone; München; 2001
- [42] Technical data sheet for POWERSIL®FLUID TR 50/Version: 1.2/ Date of last alternation: 4.11.2009
- [43] **Pop C.:** Herstellung von monodispersen Polydimethylsiloxan-Netzwerken und Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften; Dissertation zur Erlangung naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen Julius-Maximilians Universität Würzburg; Würzburg; 2006
- [44] **Pukel G.J.:** Dissertation "Elektrische Festigkeit von Isolieröl"; Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement, Technische Universität Graz, Graz, 2008
- [45] Meyers Enzyklopädisches Lexikon; Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1974, korrigierter Nachdruck 1981; Band 8; Seite 90-98
- [46] Naphthenics Magazine: 2-2011

- [47] **Stang G.:** Polyaromatics; A key to the properties of transformer oil; Naphthenics special issue on transformer oil; 2003
- [48] <http://www.seilnacht.com/Lexikon/ester.html> 25.11. 1012
- [49] MIDEL<sup>®</sup> 7131; Technisches Datenblatt Nr. 13; August 2005
- [50] **Perrier C., Beroual A.:** Experimental Investigation on Insulating Liquids for Power Transformers: Mineral, Ester and Silicone Oils; IEEE Electrical Insulation Magazine; 0883-7554/07/\$25/©2009IEEE
- [51] <http://www.ilc.uni-hohenheim.de/vetter/dtsch/forschung/fettsaeuren.htm> 25.11.2012
- [52] **Hauptmann Siegfried:** Organische Chemie; 2. Auflage; Leipzig; 1985
- [53] <http://www.freepatentsonline.com/6340658.html> 29.07.2008
- [54] **Rolf Luther:** Pflanzenöle für Isolationssysteme in Transformatoren; 10. Symposium – Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie; Oldenburg; 25.03.2007
- [55] COOPER Power Systems: Envirotemp<sup>®</sup> FR3<sup>™</sup> Fluid; Bulletin 00092; June 2001
- [56] COOPER Power Systems: Oxidation stability of Envirotemp<sup>™</sup> FR3<sup>®</sup> Natural Ester Fluid; Bulletin R900-20-2; December 2003
- [57] **David P. Stockton, John R. Bland, Todd Mcclanahan, Jim Wilson, David L. Harris, Patrick Mcshane:** Seed-oil-based coolants for transformers; Safety, reliability and environmental performance of natural ester fluids; 1077-2618/09/\$25.00©2009 IEEE
- [58] <http://www.weidmann-solutions.cn/huiyi/Seminar%202004%20Sacramento/LukischPaper2004.pdf> 27:11:2012
- [59] **Hof et al.:** <http://www.patent-de.com/20051222/DE102004025939A1.html> 24.09.2011
- [60] **Marco Wismer:** Zur Darstellung von Pentaerythrit; Promotionsarbeit; ETH Zürich; 1949
- [61] <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/06/06H056/t11.pdf> 21.01.2013
- [62] Eastman<sup>™</sup> Tackifier Center – Rosin Esters; 2013
- [63] **Holleman, Richter:** Lehrbuch der organischen Chemie; 35. und 36. Auflage, Verlag Walter de Gruyter & Co; Berlin, 1960
- [64] Römpps CHEMIE LEXIKON; Achte neubearbeitete und erweiterte Auflage 1983, Band 5, Seite 3855-3859
- [65] **Andreas Obenauf:** Silicone, Chemie und Technologie, Herstellung der Ausgangsmaterialien; Universität Bayreuth; WS 2006/2007
- [66] <http://www.electricity-today.com/et/May96/trans.htm> 22.11.2011
- [67] **Burks C.:** Retrofilling mineral oil transformers with Alpha-1 fluid; <http://www.disfluids.com/Retrofill%20with20%Alpha-1.PDF> 8.12.2012
- [68] **DiSapio A. J.:** Silicones as alternatives to hydrocarbons in personal care formulations; DOW CORNING; Michigan; 1993
- [69] <http://www.energy.siemens.com/br/pool/hq/power-transmission/high-voltage-products/surge-arresters-and-limiters/downloads/h51-fleyer-3eq-stuetzer.pdf> 24.11.2012
- [70] [www.pfisterer.com/download\\_download/d\\_6764.pdf](http://www.pfisterer.com/download_download/d_6764.pdf) 24.11.2011
- [71] ÖVE/ÖNORM EN 60422; Richtlinien zur Überwachung und Wartung von Isolierölen auf Mineralölbasis in elektrischen Betriebsmitteln; Ausgabe 2007
- [72] [http://www.weidmann-solutions.cn/zhenduan/oil\\_the\\_four\\_rs.pdf](http://www.weidmann-solutions.cn/zhenduan/oil_the_four_rs.pdf) 2.12.2012

- [73] **Shah Z. H., Tahir Q. A.:** Dielectric Properties of Vegetable Oils; Department of Basis Sciences and Technology, University of Management and Technology, Lahore, Pakistan; Journal of Scientific Research; Mai 2011
- [74] Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB); Herausgegeben von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg; 1. Auflage; Karlsruhe 1995
- [75] **Tysklind Mats et al.:** Selection of PCBs for laboratory testing or use as indicators in environmental monitoring; 16<sup>th</sup> Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds; Volume 28, Page 68-71; Amsterdam, August 12-16; 1996
- [76] **Ingwald Obernberger:** Thermische Biomassenutzung, Skriptum zur Vorlesung und den Übungen; Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz; 2. Auflage; 1996
- [77] **Pagger E., Theuermann J.:** Analysis of organic compounds (PCDD/Fs in flue gas; PCDD/Fs, PAHs, PCBs in different ashes) of wood waste fired boilers; 16<sup>th</sup> Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds; Amsterdam, August, 1996
- [78] **Hesse M., Meier H., Zeeh B.:** Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; 7. überarbeitete Auflage; Verlag Thieme; 2005
- [79] **Pisareva S.I., Pynchenkov V.I., Ryabova N.V., Russkikh I.V., Yudina N.V.:** Determination of Antioxidant Ionol (2,6-Di-*tert*-Butyl-4-Methylphenol) in Transformer Oils by a Kinetic Method and IR Spectrometry; Institute of Petrochemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences; 2001
- [80] **Chukin G. D., Malevich V. I.:** IR spectra of structural hydroxyl groups on the surface of silicon; Journal of Applied Spectroscopy; March 1976
- [81] **Cairon O., Thomas K., Chevreau T.:** FTIR studies of unusual OH groups in steamed HNaY zeolites: preparation and acid properties; Elsevier, Microporous and Mesoporous Materials; 2001
- [82] <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html> 01.05.2009
- [83] [http://schwalbe.org.chemie.uni-frankfurt.de/oc/oc1p/IR\\_Kurs\\_mit\\_Tabellen.pdf](http://schwalbe.org.chemie.uni-frankfurt.de/oc/oc1p/IR_Kurs_mit_Tabellen.pdf) 02.05.2009
- [84] **Poppe K., Aschenbrenner D., Schwarz G.:** RWE Power; Methode zur Untersuchung von Oxidationsinhibitoren in Turbinenölen; Erfahrungsbericht nach 9 Monaten; VGB Konferenz Chemie im Kraftwerk 2007; Rostock; 24./25.10.2007
- [85] **Shortage Pinchas:** Infrared Absorption of the Aldehydic C–H Group; Weizmann Institute of Science; Rehovoth; Israel; 01.05.2009
- [86] **Kathiresan Sathasivam, Mas Rosemal Hakim Mas Haris, S. Mohan:** Vibrational spectroscopic studies on Cis-1,4-polychloroprene; International Journal of ChemTech Research, Vol.2, No.3; July. Sept 2010
- [87] **Patrick Setz:** Infrarot Spektroskopie mit modernen FT-IR Spektrometern; [http://www.analytik.ethz.ch/praktika/phys\\_anal/IR/IR\\_skript.pdf](http://www.analytik.ethz.ch/praktika/phys_anal/IR/IR_skript.pdf) 27.1.2013
- [88] **Andrew Harned:** Infrared spectroscopy; Interpretation of organic spectra; University of Minnesota; 2009
- [89] **Mendes J. C. et al.:** Advanced application of a natural Ester vegetable oil in a HV power transformer; A2-101; Cigré 2008
- [90] **McShane Patrick C., Corkan Jerry, Rapp Kevin, Luksich John:** Natural ester dielectric fluid development; Dallas; May 2006
- [91] **Hofmann A., Atanasova-Höhlein I.:** Tensiometer und Viskosimeter kontrollieren Alterung von Transformatoren; GIT labor-Fachzeitschrift 11/2004, S. 1024-1026, GIT VERLAG GmbH & Co. KG, Darmstadt
- [92] **Möller Uwe J, Nasser Jamil.:** Schmierstoffe im Betrieb; 2. Auflage; Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2002

- [93] Öl Checker, Wearcheck Schmierstoff Analysen; 2007
- [94] **Gretler W.:** Strömungslehre Vorlesungsskriptum, Institut für Strömungslehre und Gasdynamik, Technische Universität Graz, 5. Auflage, 1987
- [95] **Reid Robert C., Prausnitz John M., Polling Bruce E.:** The Properties of Gases & Liquids, Fourth Edition; 1987; Chapter 9
- [96] <http://www.ph.tum.de/studium/praktika/ap/versuche/vis/vis.pdf> 11.10.2011
- [97] <http://polyphys-s01.ethz.ch/pub/MR/aprints/pmk501preprint.pdf> 2.11.2011
- [98] **Huemer H.:** Vorlesungsskriptum – Chemie-Ingenieur Thermodynamik (Phasengleichgewichte); 1992
- [99] **Rapp K.J., McShane C.P., Luksich J.:** Interaction Mechanisms of Natural Ester Dielectric Fluid and Kraft Paper; Cooper Power Systems; Proceedings of 15<sup>th</sup> International Conference on Dielectric Liquids (ICDL), Coimbra; 2005
- [100] Isolierflüssigkeiten - Ölimprägniertes Papier und ölimprägnierter Pressspan - Bestimmung von Wasser mit automatischer Karl-Fischer-Titration (IEC 60814:1997); Deutsche Fassung EN 60814:1997
- [101] Nynas Transformer Oil Handbook; Stockholm Sweden, 10.2011
- [102] Further Studies of a Vegetable-Oil-Filled Power Transformer, 0883-7554/07/\$25/©2011IEEE, IEEE Electrical Insulation Magazine
- [103] BIOTEMP – ABB sensible solution, The superior biodegradable, high fire point dielectric insulating fluid, BIOTEMP – ABB sensible solution, 2010
- [104] [http://www.uni-stuttgart.de/ieh/forschung/veroeffentlichungen/Tenbohlen\\_Pflanzenoel\\_ver4.pdf](http://www.uni-stuttgart.de/ieh/forschung/veroeffentlichungen/Tenbohlen_Pflanzenoel_ver4.pdf) 5.11.2011
- [105] **Bowers S.:** Moisture Saturation Limit, Email vom 28.11.2011
- [106] MIDEL<sup>®</sup>, M&I Materials Ltd, 2009
- [107] Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 15. korrigierte Auflage; Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1983
- [108] [http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser\\_eigenschaften.html](http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_eigenschaften.html) 11.10.2011
- [109] Meyers Enzyklopädisches Lexikon, Band 4; Seite 665; 1980
- [110] **Küchler A.:** Hochspannungstechnik, Grundlage – Technologie – Anwendungen, 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2009, Seite 265
- [111] <http://www.wz.tu-freiberg.de/mk/Dokumente/Festkoeperphysik/Vorlesung16.ppt> 08.03.2012
- [112] Produktdatenblatt Shell Produkt 4697; Synthetisches, gasfestes Isolieröl; Stand 14.10.2009
- [113] <http://www.patent-de.com/19961205/DE69302711T2.html> 04.06.2012
- [114] <http://www.patent-de.com/20050811/DE102004003310A1.html> 04.06.2012
- [115] Brockhaus, Naturwissenschaften und Technik; Band 1, 1983; Seite 168
- [116] **Küchler A.:** Hochspannungstechnik, Grundlage – Technologie – Anwendungen, 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2009, Seite 78
- [117] **Wilke Michaela:** Basiswissen Chemie; Hirzel Verlag; 2000; Seite 77
- [118] Römpps CHEMIE LEXIKON; Achte Neubearbeitete und erweiterte Auflage 1983, Band 3, Seite 2362

- [119] **Atkins Peter W.:** Physikalische Chemie; VCH Verlagsgesellschaft mbH; 1988; Seite 590 – 597
- [120] [www.chids.de/dachs/expvotr/769Ester\\_Achenbach.ppt](http://www.chids.de/dachs/expvotr/769Ester_Achenbach.ppt)
- [121] **Lick W.:** Analyseverfahren der Isolierstoffe, Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement, Technische Universität Graz, WS 2011
- [122] <http://www.offset-druck-farben.de/download/skobflsp.pdf> 20.10.2012
- [123] <http://www.unimeter.net/interim/Oberflaechenspannung/ZurOberflaechenspannung1.htm> 18.10.2012
- [124] <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/99/00H049/t3.pdf> 19.10.2012
- [125] <http://www.physik.uni-kl.de/aeschlimann/lectures/EXP1SS06/14.Vorlesung22.06.06> 19.10.2012
- [126] [http://www.unimeter.net/interim/4\\_oberflspannung\\_a.htm](http://www.unimeter.net/interim/4_oberflspannung_a.htm) 12.9.2012
- [127] COOPER Power Systems: Transformer options for fire sensitive locations; Bulletin 92005; June 2001
- [128] **Miyahara Hideyuki et al.:** Recent trends of low-viscosity silicone liquid immersed transformers; 978-1-4244-4368-0/09/\$25.00©2009 IEEE
- [129] Allianz Risiko Service; Brandversuch mit einem Midel 7131 gefüllten Transformator; Sonderdruck ABS-SD7; Ausgabe März 1988
- [130] ELANTAS Electrical Insulation; Retrofilling – Arbeitsanweisung; 01/2010
- [131] COOPER Power Systems: Recommended retrofill procedures for the replacement of oil with Envirotemp® FR3™ Fluid; Bulletin S900-20-2; February 2004
- [132] **Gisbert Brüggemann:** Transformatoren für Windkraftanlagen; Schneider Electric; April 2008
- [133] **Eberhardt R. et al.:** Partial discharge behavior of an alternative insulating liquid compared to mineral oil; Department of High Voltage Engineering and System Management, Graz University of Technology; 978-1-4244-6300-8/10\$26.00©2010 IEEE
- [134] **Binns D.F., Eng. C., Yoon K.T.:** Comparison between insulating properties of transformer oil and a low-flammability ester Midel 7131; IEE Proc., Vol 129, Pt. A, No. 3, May 1982
- [135] Cooper Power Systems: Transformer cold start and cold temperature controls; Bulletin S900-20-3; February 2004
- [136] **Pukel G. J., Muhr H. M., Lick W.:** Transformer diagnostics: Common used and new methods; Institute of High Voltage Engineering and System Management, University of Technology; Graz
- [137] **Lick W., Pukel G. J., Muhr H. M.;** Institute of High Voltage Engineering and System Management, University of Technology; Graz; **Baur M.;** Baur Test and Measuring Technique Ltd., Sulz/Austria: Improvement of the test method for insulating oils
- [138] [http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?KEY=01/18158.010315&ELEMENT\\_SET=DECL](http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?KEY=01/18158.010315&ELEMENT_SET=DECL) 0.9.03.2010
- [139] **Hong S., Koh J., Yu Y.:** Gassing tendency of dielectric liquids; Institut of Technologies, SK Energy Daejeon; 2008
- [140] **Musai Fisnik:** Sensorbasierte Wassergehaltsbestimmung im Transformatorisolationssystem; Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement, Technische Universität Graz; 2009
- [141] COOPER Power Systems: Envirotemp® FR3™ Fluid; Testing Guide; Section R900-20-12; July 2004
- [142] [http://www.oelheld.de/fileadmin/content/pages/Innovation/pdf-Wissenschaftliche\\_Berichte/Basisfl%C3%BCssigkeiten.pdf](http://www.oelheld.de/fileadmin/content/pages/Innovation/pdf-Wissenschaftliche_Berichte/Basisfl%C3%BCssigkeiten.pdf) 24.11.2012
- [143] Fachkommission für Hochspannungsfragen; Zürich; 14.06.2009

- [144] Römpps CHEMIE LEXIKON; Achte neubearbeitete und erweiterte Auflage 1983, Band 3, Seite 2293
- [145] Isolierflüssigkeiten – Prüfverfahren für den Nachweis von potenziell korrosivem Schwefel in gebrauchtem und ungebrauchtem Isolieröl; ÖVE/ÖNORM EN 62535
- [146] **Erik Flemming Smithshuyen:** Corrosive sulphur in transformer oil; DONG Energy Power Chemistry & Materials; VGB FA Chemie Meeting; May 29, 2008
- [147] **Eeckhoudt S., Van Petegheim J., Kinable L.:** PS2: Reliability/Risk Assessment of transformers in service: "Corrosive sulphur in transformer oils: Impact on maintenance strategy and transformer asset management and current research within the Belgian power industry"
- [148] Life Extension Guidelines and Best Practices Technical Content Update – 2006: Impact of Corrosive Sulfur on Substation Transformers; EPRI; Palo Alto; CA: 2006, 1012353
- [149] **Desai K.N., Gupta T.C.S.M., Jagannathan D.V.:** Emerging trends in Quality and Performance standards: Challenges in production of High Quality Mineral Insulating Oils; APAR Industries Ltd; India; TECHCON 2008 – Sydney; Australia
- [150] **Kato F. et al.:** Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE; Volume 18, Issue 6; Pages 1869-1876
- [151] Römpps CHEMIE LEXIKON; Achte neubearbeitete und erweiterte Auflage 1983, Band 6, Seite 4236
- [152] **Wachal A., Kulczycki A:** Derivatographische Untersuchungen der Sorption von Schwefeladditiven an Metalloberflächen; Institut für Technologie des Erdöls; Warschau; VR Polen; <http://www.tribologia.org/ptt/kul/kul06.htm> 18.05.2009
- [153] Römpps CHEMIE LEXIKON; Achte neubearbeitete und erweiterte Auflage 1983, Band 2, Seite 933
- [154] **Tumiatti Vander:** DBDS & corrosion free, Program: Diagnosis and countermeasures; EMPRESA ELÉTRICAS CHILENAS Y CIGRE; August 2009
- [155] **Riccardo Maina, Fabio Scatiggio, Shubhen Kapila, Vander Tumiatti, Michela Tumiatti, Massimo Pompilli:** Dibenzyl disulfide (DBDS) as corrosive sulfur contaminant in used and unused mineral insulating oils; Sea Marconi Technologies, Collegno (TO) – Italy; Terna S.p.A, Venezia – Italy; University of Missouri Rolla – USA; Università degli Studi di Roma „La Sapienza“ Roma, Italy
- [156] **Miller Kathleen W.:** Reductive Desulfurization of Dibenzylsulfide; Biological Sciences Department, Illinois State University, Normal, Illinois 61761; July 1992; p. 2176-2179
- [157] **Darmann M., Mißfeldt M., Senn F.:** Mobile Regeneration von Trafoölen, Klassische Ölregeneration und Entfernung von DBDS (Entschwefelung) bei laufendem Betrieb; 4. VERBUND Workshop; 22.6.2012
- [158] DIN EN 62697-1 (VDE 0370-4); Isolierflüssigkeiten – Quantitative Bestimmung von Verbindungen korrosiven Schwefels in neuen und gebrauchten Isolierflüssigkeiten – Teil 1: Prüfverfahren zur quantitativen Bestimmung von Dibenzylsulfid (DBDS) (IEC 10/825/CDV:2010); Deutsche Fassung FprEN 62697-1:2010; Entwurf März 2011
- [159] [http://www.ech.ee.ethz.ch/uploads/tx\\_ethstudies/Vorlesung\\_Nr3\\_Fluessig.FS09.01.pdf](http://www.ech.ee.ethz.ch/uploads/tx_ethstudies/Vorlesung_Nr3_Fluessig.FS09.01.pdf) 06.02.2013
- [160] Transformer insulation life: Enviretemp® FR3™ Fluid and 80 °C hot spot rise; Bulletin R900-20-4; reference information, December 2003
- [161] **Sumereder C., Muhr M.:** Zuverlässigkeits- und Risikoabschätzung von elektrischen Betriebsmitteln; Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement, Technische Universität Graz
- [162] **Eklund L., Lorin P., Koestinger P. Werle P., Holmgren B.:** Transformation vor Ort; ABB Technik 4/2007
- [163] **Xu S., Prevost T., Cheim L., Plattes D.:** Use of Furans as Diagnostics Tool to Estimate Insulation Life

- [164] PTS, The paper technology specialists; Technologische Darstellung der Alterungsbeständigkeit von Papier und Karton – Vergleich zwischen Baumwollzellstoff und Holzzellstoff; 19.09.2008
- [165] **Du Y., Zahn M., Lesieutre B. C., Mamishev A. V., Kang S. H.:** Moisture Solubility for Differently Conditioned Transformer Oils; IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation; Vol. 8 No. 5, October 2001
- [166] **Yanko Konstantinov Sheiretov:** Dieletrometry measurements of moisture dynamics in oil-impregnated pressboard; Massachusetts institute of technology; 2001
- [167] **Du Y., Zahn M., Lesieutre B. C., Mamishev A. V., Lindgren S. R.:** Moisture Equilibrium in Transformer Paper-Oil Systems; Feature Article; January/February 1999 – Vol.15, No. 1
- [168] **Koch M., Tenbohlen S.:** Signifikante Kenngrößen für die Alterung des Isoliersystems in Leistungstransformatoren; Stuttgarter Hochspannungssymposium 2010
- [169] <http://www.weidmann-solutions.cn/huiyi/Seminar%202007%20Florida/2007wichspaper.pdf> 12.8.2012
- [170] COOPER Power Systems: Cellulose Interaction with Envirotemp® FR3™ Fluid; Bulletin R900-20-11; Reference Information; Mai 2004
- [171] **Tenbohlen et al.:** Application of vegetable oil-based insulating fluids to hermetically sealed power transformers; Paper No. A2-102; CIGRE Paris 2008
- [172] Nomex® Paper and pressboard: A range of engineering materials; Technical Data Sheet; Nomex only by DuPont; 2002
- [173] Nomex® Pressboard; Technical Data Sheet; Nomex only by DuPont; 2002
- [174] Meyers Enzyklopädisches Lexikon; Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1974, korrigierter Nachdruck 1981; Band 11; Seite 289
- [175] **Dai J., Wang D. Z., Dyer P., Darwin W.A., James I.:** Investigation of the impregnation of cellulosic insulations by ester fluids; IEEE, 2007 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena
- [176] **Heinrich Bernhard:** Porendurchmesser, Email vom 19.10.2012, Weidmann Electrical Technology AG
- [177] <http://www.nanopartikel.info/cms/Wissensbasis/Cellulos> 23.09.2012
- [178] **Carraro Luciano:** Zugänglichkeit von Chemiezellstoffen und Reaktionsverhalten bei Carboxymethylierung, ETH Zürich, 2005
- [179] [http://www.buenomak.com.br/publicacoes/pdf/UMIDADE-2004\\_moisture.pdf](http://www.buenomak.com.br/publicacoes/pdf/UMIDADE-2004_moisture.pdf) 01.11.2012
- [180] <http://www.buchhandel.de/WebApi1/GetMmo.asp?Mmold=970795&mmoType=PDF> 14.8.2010
- [181] **Krause C.:** Short-circuit resistant power transformers-prerequisite for reliable supply of electrical energy; Paper C101; Cigré 2009
- [182] **Scala M.:** Moisture Assessment in Transformers including Overloading Limits; CIGRE; 2008; Paris
- [183] Moisture effects and processing information for Nomex® Paper; Nomex only by DuPont; 2002
- [184] **Gómez D. F. G.:** Determinación de coeficientes de difusión de humedad en papeles aislantes de transformador; Departamento de ingeniería eléctrica, Universidad Carlos III de Madrid; 2012
- [185] **Martin D., Lelekakis N., Guo W., Odarenko Y.:** Further studies of a vegetable-oil-filled power transformer; IEEE Electrical Insulation Magazine; September/Oktober – Vol.27; 2011
- [186] **Moser F.:** Stoffaustausch Vorlesungsskriptum, Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz, 1. Auflage, 1993

- [187] **Du Y., Zahn M., Lesieutre B. C., Mamishev A., V., Lindgren S. R.:** Moisture equilibrium in transformer paper-oil systems; IEEE Electrical Insulation Magazine, January/February 1999 – Vol. 15, No.1
- [188] **Buerschaper B., Leibfried T.:** Physik des Feuchteausstausches in einem Öl-Zellulose Isoliersystem unter Beachtung des Grenzschichtverhaltens; ETG Fachtagung; Hanau; 2005
- [189] [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_6/backbone/r6\\_2\\_2.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_6/backbone/r6_2_2.html) 03.01.2013
- [190] **Sumereder C., Muhr M., Musai F.:** Moisture determination in solid transformer insulation on the basis of capacitive oil sensors; CIGRE SC D1 – Colloquium in Hungary Budapest; 2009
- [191] [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap\\_0/Diffusion\\_2.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_0/Diffusion_2.htm) 03.01.2013
- [192] **Rudolf Zurmühl:** Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker; Springer-Verlag; 1984
- [193] <http://www.ifw-dresden.de/istitutes/imw/lectures/pwe/pwe-defaultpage/c8-diff1.pdf> 11.01.2013
- [194] VERBUND Umwelttechnik GmbH; Arbeitsanweisung Ölprobennahme für Gaschromatographie AA-509; 19.11.04
- [195] **Bräsel E.,** GATRON GmbH, Greifswald; **Sasum U.,** FSG e.V., Greifswald: Neue Qualitätskriterien für Gas-in-Öl-Analysen
- [196] **Prenzel H., Grzenia E.,** E.ON Engineering GmbH, Gelsenkirchen; **Atanasova-Höhlein I.,** Siemens AG, Nürnberg; **Seifer R.-U.,** DMVT, Bonn: Verbesserung der Gas in Öl-Analytik von Transformatoren durch Automatisierung
- [197] **Jalbert J., Gilbert R.:** Comparison between headspace and vacuum gas extraction techniques for the gas chromatographic determination of dissolved gases from transformer insulating oils; Institut de recherche d'Hydro-Québec, 1800 monté Ste-Julie, Varennes, Québec J3X 1S1; Paper presented at the 1994 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Pittsburgh, Pennsylvania, June 5-8, 1994
- [198] **Duval M.:** New techniques for dissolved gas-in oil analysis; CIGRE Task Force; 15-01-07
- [199] **Leblanc Y.,** Département de Chimie, Université de Montréal; **Gilbert R. and Duval M.,** Institut de Recherche d'Hydro-Québec; **Hubert J.,** Département de Chimie, Université de Montréal: Static headspace gas chromatographic determination of fault gases dissolved in transformer insulating oils; Journal of Chromatography 633 (1993) 185-193; Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam
- [200] ÖVE/ÖNORM EN 61099; Isolierflüssigkeiten – Anforderungen an neue synthetische organische Ester für elektrotechnische Zwecke; Ausgabe: 2011-07-01
- [201] IEEE Guide for Acceptance and Maintenance of Natural Ester Fluids in Transformers; IEEE Std. C57.147™-2008
- [202] DIN EN 60836 (VDE 0374-10); Anforderungen an ungebrauchte Siliconflüssigkeiten für elektrotechnische Zwecke März 2006
- [203] Theorie der FT-IR Spektroskopie; [http://www.ft-ir/Bericht\\_FTIR\\_Theorie.PDF](http://www.ft-ir/Bericht_FTIR_Theorie.PDF) 24.01.2013
- [204] **Murray R. Spiegel:** Fourier-Analysis, Theorie und Anwendung; McGraw-Hill Book Company GmbH; 1976
- [205] Petroleum products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity; International Standard ISO 3104; Second edition, 1994-10-15
- [206] Viskosität und Reynoldszahlen, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg – Fakultät V – Institut für Physik, Modul Grundpraktikum Physik – Teil 1
- [207] LAUDA Compact-Durchsichtsthermostate CSD 15, CSD 20, CSD 30 nach DIN 12879, Betriebsanleitung; Gültig ab Serie H 01, 1/86 D
- [208] <http://www2.uni-siegen.de/~pciii/PC22.pdf> 2.11.2011

- [209] **Wohlhart K.:** Hydromechanik, Vorlesungsskriptum; Institut für Mechanik, Technische Universität Graz; Graz, März 1988
- [210] **Maul C.:** Apparatives Praktikum, Physikalische Chemie; Institut für Physikalische und Theoretische Chemie; TU Braunschweig SS 2009
- [211] Technische Universität Dresden; Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik; Praktikum Hochspannungstechnik 1; Wi/10.03.01
- [212] ABB Transformatoren GmbH; Transformer Retrofit and Engineering Support – TRES; Mobile Ölregeneration; Printed in Germany (02.04-500-PPI)
- [213] **Künzli Max:** Über die Zusammensetzung, das Alterungsverhalten und die Inhibierung von Isolierölen; ETH Zürich; Diss. Nr. 3980, Seite 236; 1967
- [214] Umfassende Analytik von Biokraftstoffen; GIT Labor-Fachzeitschrift 5/2008; Seite 464
- [215] **Maina R., Tumiatti V.:** Associate Member, IEEE; Pompili M.: Senior Member, IEEE; Bartnikas R.: Life Fellow, IEEE; Dielectric loss characteristics of copper contaminated transformer oils; IEEE transactions on power delievery, Vol. 25, NO.3, July 2010
- [216] <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/01/01H157/t5.pdf> 4.9.2010
- [217] Bedienungsanleitung IKA-Kalorimeter adiabatisch C 400, 25-09691; Janke & Kunkel GMBH & CO.KG IKA-Werk Staufen
- [218] **Kortüm Gustav:** Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie; Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen; 4. Auflage; Springer-Verlag; 1962
- [219] [http://www.ruhr-uni-bochum.de/prak-ncdf05/UTRM/Veruche/Dokumente/7\\_Photometrie.pdf](http://www.ruhr-uni-bochum.de/prak-ncdf05/UTRM/Veruche/Dokumente/7_Photometrie.pdf) 8.5.2011
- [220] **Janiak Christoph:** Vorlesung Analytische Chemie I; Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- [221] Photometrische Metall- und Wasser-Analysen mit Filterspektrometern und mit Spektral-photometern; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H Stuttgart; 1967
- [222] **Freier Rolf:** Kesselspeisewasser; Technologie – Betriebsanalyse; Seite 168; Walter de Gruyter & CO.; Berlin; 1958
- [223] **Lange Bruno:** Kolorimetrische Anaylse; Bestimmung von Kupfer in Serum mit Carbatat; Seite 418; Verlag Chemie, GmbH, 1956
- [224] **Adam Kathrin:** Korrosion – Experimentalvortrag vom 18.7.2007; Philipps Universität Marburg; Fachbereich Chemie; WS 2006/2007
- [225] **Wawra Edgar, Dolznig Helmut, Müllner Ernst:** Chemie verstehen; Allgemeine Chemie; 5. Auflage 2009; Facultas Verlags- und Buchhandels AG; Berggasse 5; 1090 Wien; Seite 189
- [226] **Zeeck A., Grond S., Papastavrou I., Zeeck S.C.:** Chemie für Mediziner; 7. Auflage 2010; © Elsevier GmbH München; Seite 125
- [227] **Gutmann V., Hengge E.:** Anorganische Chemie, Eine Einführung; 4. durchgesehene Auflage; Seite 159; © VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim; 1985
- [228] [http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido\\_cy/de/exp/prop05.htm](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/de/exp/prop05.htm) 01.08.2011
- [229] [http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido\\_cy/de/media/videtext.htm#3](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/de/media/videtext.htm#3) 01.08.2011
- [230] <http://www.pelam.de/petromaxforum/thread.php?postid=7781> 01.08.2011
- [231] Römpps Chemie-Lexikon, Band 5, 8.Auflage, 1987

- [232] **Glöser Karsten:** PVC-freie Isolation, Isolationswerkstoffe auf Silikonbasis erhöhen den Brandschutz und sind umweltfreundlich, TechnikPraxis, elektrofachkraft.de; November/Dezember 2005
- [233] [http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/6060/HYDRANAL-Solvent\\_Oil\\_d.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/6060/HYDRANAL-Solvent_Oil_d.pdf) 10.12.2011
- [234] Analytic, Advances in Analytical Chemistry, SIGMA-ALDRICH, 7-2001
- [235] <http://www.patent-de.com/19990318/DE19740965A1.html> 19.04.2009
- [236]  $\Omega$ Metrohm, Application 137/3 e
- [237]  $\Omega$ Metrohm, 831 KF Coulometer, Gebrauchsanweisung, 04.2003
- [238] AnalytixNotes Hydranal®, Product Line Overview, SIGMA-ALDRICH, 8.2007/3
- [239] **Schöffski Katrin:** Chemie in unserer Zeit; 3. Auflage, Volume 34; Juni 2000
- [240] [http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/6060HYDRANAL-Coulomat\\_E\\_d.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/6060HYDRANAL-Coulomat_E_d.pdf) 11.12.2011
- [241]  $\Omega$ Methrom, 860 KF Thermoprep, Handbuch, 02/2010
- [242] [http://www.ieh.kit.edu/rd\\_download/Buerschaper\\_ETG2004.pdf](http://www.ieh.kit.edu/rd_download/Buerschaper_ETG2004.pdf) 10.08.2012
- [243] ASTM Designation: D 1807 – 00 (Reapproved 2005); Standard test methods for refractive index and specific optical dispersion of electrical insulating liquids
- [244] Krüss Interfacial Tensiometer K8, Benutzerhandbuch; 2/91
- [245] Petroleum products – Mineral oils – Determination of interfacial tension of oil against water – Ring method; International Standard ISO 6295, First edition -1983-05-15
- [246] Grenzflächenaktive Stoffe – Bestimmung der Grenzflächenspannung von grenzflächenaktiven Lösungen mittels Bügel- oder Ringverfahren; ÖNORM EN 14210, Ausgabe: 2004-03-01
- [247] **Ohlerich U.:** Seminarunterlagen; Wien; 2008
- [248] DIN IEC 93: Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe, Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen; Dezember 1993

**18 Abbildungsverzeichnis**

<b>Abbildung 1:</b> <i>Lineare aliphatische Verbindung</i> .....	4
<b>Abbildung 2:</b> <i>Verzweigte aliphatische Verbindung (2-Methyloctan)</i> .....	4
<b>Abbildung 3:</b> <i>Cyclische Verbindungen (Cyclohexan)</i> .....	5
<b>Abbildung 4:</b> <i>Aromatische Verbindungen (Benzol)</i> .....	5
<b>Abbildung 5:</b> <i>Gemischter Ester [52]</i> .....	6
<b>Abbildung 6:</b> <i>Tert-butylhydrochinon</i> .....	7
<b>Abbildung 7:</b> <i>PCB Molekül – Grundgerüst [75]</i> .....	10
<b>Abbildung 8:</b> <i>FTIR Spektrum - Nynas Transformer Oil – Nytro 4000X</i> .....	11
<b>Abbildung 9:</b> <i>FTIR Spektrum - Natürlicher Ester – Envirotemp® FR3™ Fluid</i> .....	12
<b>Abbildung 10:</b> <i>FTIR Spektrum - Natürlicher Ester – BIOTEMP®</i> .....	12
<b>Abbildung 11:</b> <i>Dibenzylparakresol (2,6-Di-tert-Butyl-4-Methylphenol)</i> .....	12
<b>Abbildung 12:</b> <i>FTIR Spektrum - Natürlicher Ester – Midel® eN</i> .....	13
<b>Abbildung 13:</b> <i>FTIR Spektrum - Synthetischer Ester – Midel® 7131</i> .....	13
<b>Abbildung 14:</b> <i>FTIR Spektrum - Synthetischer Ester – BecFluid® 9902</i> .....	14
<b>Abbildung 15:</b> <i>FTIR Spektrum - Siliconöl Powersil® Fluid TR 50</i> .....	14
<b>Abbildung 16:</b> <i>Nynas - MS Chromatogramm</i> .....	16
<b>Abbildung 17:</b> <i>FR3 – MS Chromatogramm</i> .....	16
<b>Abbildung 18:</b> <i>Biotemp - MS Chromatogramm</i> .....	16
<b>Abbildung 19:</b> <i>Midel eN - MS Chromatogramm</i> .....	16
<b>Abbildung 20:</b> <i>Midel 7131 - MS Chromatogramm</i> .....	16
<b>Abbildung 21:</b> <i>BecFluid - MS Chromatogramm</i> .....	16
<b>Abbildung 22:</b> <i>Siliconöl – MS Chromatogramm</i> .....	16
<b>Abbildung 23:</b> <i>Couette-Strömung</i> .....	17
<b>Abbildung 24:</b> <i>Wassersättigung - Nynas Nytro 4000X</i> .....	19
<b>Abbildung 25:</b> <i>Wassersättigung - Envirotemp® FR3™ Fluid</i> .....	19
<b>Abbildung 26:</b> <i>Wassersättigung - Biotemp®</i> .....	20
<b>Abbildung 27:</b> <i>Wassersättigung - Midel eN</i> .....	20
<b>Abbildung 28:</b> <i>Wassersättigung - Midel 7131</i> .....	20
<b>Abbildung 29:</b> <i>Wassersättigung - BecFluid 9902</i> .....	21
<b>Abbildung 30:</b> <i>Wassersättigung - Siliconöl Powersil® Fluid TR 50</i> .....	21
<b>Abbildung 31:</b> <i>Viskosität – Startwerte</i> .....	22
<b>Abbildung 32:</b> <i>Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit der Feuchtigkeitsänderung</i> .....	22
<b>Abbildung 33:</b> $\epsilon_r - n^2$ <i>versus Wassergehalt verschiedener Isolierflüssigkeiten</i> .....	25
<b>Abbildung 34:</b> $\epsilon_r - n^2$ <i>versus Wassergehalt verschiedener Mineralölprodukte</i> .....	26
<b>Abbildung 35:</b> <i>Wasserstoffbindung - Wasser</i> .....	26
<b>Abbildung 36:</b> <i>Polarität – Carbonsäure [120]</i> .....	26
<b>Abbildung 37:</b> <i>Polarisation in Abhängigkeit der Frequenz</i> .....	27
<b>Abbildung 38:</b> <i>Oberflächenspannung bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt mittels Tensiometer</i> .....	29

<b>Abbildung 39:</b> <i>Differenz der Oberflächenspannung des Wassers zur Oberflächenspannung der Isolierflüssigkeit des Wassers minus Grenzflächenspannung der Isolierflüssigkeit</i> .....	30
<b>Abbildung 40:</b> <i>Kalorimeterbombe</i> .....	31
<b>Abbildung 41:</b> <i>Siliconöl – Blick in die Muffel bei 400 °C</i> .....	31
<b>Abbildung 42:</b> <i>Siliconöl – selbsthemmende Verbrennung</i> .....	31
<b>Abbildung 43:</b> <i>Homogene Phase nach Vermischung</i> .....	32
<b>Abbildung 44:</b> <i>Veränderung des Flammpunktes durch Vermischung</i> .....	32
<b>Abbildung 45:</b> <i>Biologische Abbaubarkeit</i> .....	33
<b>Abbildung 46:</b> <i>Durchschlagspannung in Abhängigkeit des Wassergehaltes</i> .....	35
<b>Abbildung 47:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Luft als Flüssigkeitsabschluss – Kupfergehalt</i> .....	38
<b>Abbildung 48:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Stickstoff als Flüssigkeitsabschluss – Kupfergehalt</i> .....	39
<b>Abbildung 49:</b> <i>Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit Schwefel</i> .....	41
<b>Abbildung 50:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Schwefel – Kupfergehalt</i> .....	41
<b>Abbildung 51:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Thioacetamid – Kupfergehalt</i> .....	43
<b>Abbildung 52:</b> <i>Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit Thioacetamid</i> .....	44
<b>Abbildung 53:</b> <i>Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit 1050 mg/kg DBDS</i> .....	46
<b>Abbildung 54:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 1050 mg/kg Dibenzyldisulfid – Kupfergehalt</i> .....	46
<b>Abbildung 55:</b> <i>Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit 150 mg/kg DBDS</i> .....	48
<b>Abbildung 56:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 150 mg/kg Dibenzyldisulfid – Kupfergehalt</i> .....	48
<b>Abbildung 57:</b> <i>Aussehen der Isolierflüssigkeiten nach der Behandlung mit 5 mg/kg DBDS</i> .....	50
<b>Abbildung 58:</b> <i>DBDS – Abbau in [%]</i> .....	50
<b>Abbildung 59:</b> <i>Bestimmung des DBDS mit GC-ECD [157]</i> .....	51
<b>Abbildung 60:</b> <i>Auswertematrix der visuellen Beurteilung</i> .....	52
<b>Abbildung 61:</b> <i>Kupfergehalt im Papier</i> .....	52
<b>Abbildung 62:</b> <i>Kupfergehalt im Papier im Vergleich zum Mineralöl</i> .....	53
<b>Abbildung 63:</b> <i>Kupfergehalt im Papier in Abhängigkeit der Behandlung</i> .....	53
<b>Abbildung 64:</b> <i>Kupfergehalte von Isolierflüssigkeit und Papier</i> .....	54
<b>Abbildung 65:</b> <i>Kurvenverlauf bei Gleichstrombelastung</i> .....	55
<b>Abbildung 66:</b> <i>Furanproduktion durch Alterung</i> .....	56
<b>Abbildung 67:</b> <i>Ankerstellen für die Transesterification</i> .....	57
<b>Abbildung 68:</b> <i>Veränderung der Neutralisationszahl durch Alterung</i> .....	57
<b>Abbildung 69:</b> <i>Veränderung des Nynas IR Spektrums – 140 °C</i> .....	58
<b>Abbildung 70:</b> <i>Veränderung des FR3 IR Spektrums – 140 °C</i> .....	58
<b>Abbildung 71:</b> <i>Veränderung des Biotemp IR Spektrums – 140 °C</i> .....	59
<b>Abbildung 72:</b> <i>Veränderung des Midel 7131 IR Spektrums – 140 °C</i> .....	59
<b>Abbildung 73:</b> <i>Veränderung des BecFluid IR Spektrums– 140 °C</i> .....	60
<b>Abbildung 74:</b> <i>Alterung von Papier [164]</i> .....	61
<b>Abbildung 75:</b> <i>Feste Isolierstoffe</i> .....	62
<b>Abbildung 76:</b> <i>Mikroskopische Bestimmung des Porendurchmessers V=750:1</i> .....	65
<b>Abbildung 77:</b> <i>Imprägnierzeiten – graphische Darstellung</i> .....	66
<b>Abbildung 78:</b> <i>Headspace-fläschchen nach der Flüssigkeitsentnahme</i> .....	66
<b>Abbildung 79:</b> <i>Feste Isolierstoffe – imprägniert</i> .....	66

<b>Abbildung 80:</b> Für die Bestimmung der Feuchtigkeit vorbereitete Proben.....	68
<b>Abbildung 81:</b> Anteil der Isolierflüssigkeit in den diversen Materialien bezogen auf TS ohne H <sub>2</sub> O Zugabe.....	69
<b>Abbildung 82:</b> Anteil der Isolierflüssigkeit in den diversen Materialien bezogen auf TS unter Zugabe von 1 % H <sub>2</sub> O.....	69
<b>Abbildung 83:</b> Anteil der Isolierflüssigkeit in den diversen Materialien bezogen auf TS unter Zugabe von 1,5 % H <sub>2</sub> O.....	69
<b>Abbildung 84:</b> Durchschnittliche Isolierflüssigkeits-aufnahme bezogen auf TS durch das System – Pressboard, Nomex und Papier.....	69
<b>Abbildung 85:</b> Durchschnittlicher Wassergehalt der Feststoffisolierung in Abhängigkeit der Wasserdotierung.....	71
<b>Abbildung 86:</b> Wassergehalt im Pressboard.....	72
<b>Abbildung 87:</b> Wassergehalt im Nomex.....	72
<b>Abbildung 88:</b> Wassergehalt im Papier.....	73
<b>Abbildung 89:</b> Wassergehalt der Isolierflüssigkeiten.....	76
<b>Abbildung 90:</b> Feuchtedampfdrücke – Nynas 4000X.....	78
<b>Abbildung 91:</b> Feuchtedampfdrücke – FR3.....	78
<b>Abbildung 92:</b> Feuchtedampfdrücke – Biotemp.....	78
<b>Abbildung 93:</b> Feuchtedampfdrücke – Midel eN.....	78
<b>Abbildung 94:</b> Feuchtedampfdrücke – Midel 7131.....	79
<b>Abbildung 95:</b> Feuchtedampfdrücke – Siliconöl.....	79
<b>Abbildung 96:</b> Feuchtedampfdrücke – BecFluid.....	79
<b>Abbildung 97:</b> Vergleich der Auswertung nach [167], [182] und [184].....	80
<b>Abbildung 98:</b> Nynas 4000X; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	83
<b>Abbildung 99:</b> Nynas 4000X; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	83
<b>Abbildung 100:</b> FR3; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 101:</b> FR3; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 102:</b> Biotemp; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 103:</b> Biotemp; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 104:</b> Midel eN; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 105:</b> Midel eN; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 106:</b> Midel 7131; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 107:</b> Midel 7131; 1,5 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	84
<b>Abbildung 108:</b> BecFluid; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	85
<b>Abbildung 109:</b> BecFluid; 1,5 % (46 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	85
<b>Abbildung 110:</b> BecFluid; 1,5 % (65 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	85
<b>Abbildung 111:</b> Siliconöl; 1,0 % – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	85
<b>Abbildung 112:</b> Siliconöl; 1,5 % (46 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	85
<b>Abbildung 113:</b> Siliconöl; 1,5 % (65 µl) – Feuchtigkeit im Pressboard – Einhüllende.....	85
<b>Abbildung 114:</b> Flaschenabfüllung.....	87
<b>Abbildung 115:</b> Spritzenumfüllung.....	87
<b>Abbildung 116:</b> Autosampler mit Headspacefläschchen.....	87
<b>Abbildung 117:</b> FTIR Spektrometer Nicolet 5700.....	112

<b>Abbildung 118:</b> <i>Gaschromatograph mit Massenspektrometer</i> .....	113
<b>Abbildung 119:</b> <i>Mitsubishi TOX-Ofen - Anschluss</i> .....	113
<b>Abbildung 120:</b> <i>Mitsubishi TOX - Gerätekonfiguration</i> .....	113
<b>Abbildung 121:</b> <i>Viskosimeter Lauda CSD 15</i> .....	114
<b>Abbildung 122:</b> <i>Strukturformel Zitronensäure</i> .....	116
<b>Abbildung 123:</b> <i>Cu(II)-Natriumdiethylthiocarbaminatkomplex [220]</i> .....	117
<b>Abbildung 124:</b> <i>Kalibrierkurven – Kupferacetat</i> .....	117
<b>Abbildung 125:</b> <i>Kupfer-standard</i> .....	118
<b>Abbildung 126:</b> <i>Kalibrierkurve – Kupfer in Öl</i> .....	118
<b>Abbildung 127:</b> <i>Absorption der Verbrennungsgase</i> .....	119
<b>Abbildung 128:</b> <i>Kalorimeterbombe</i> .....	119
<b>Abbildung 129:</b> <i>Siliconöl – Aschegehalt</i> .....	122
<b>Abbildung 130:</b> <i>Siliciumdioxidrückstand</i> .....	122
<b>Abbildung 131:</b> <i>Kupferstandard im Öl (Aufstockungsmethode)</i> .....	122
<b>Abbildung 132:</b> <i>Verbrennung im Porzellantiegel – hohe Form</i> .....	123
<b>Abbildung 133:</b> <i>831 KF Coulometer</i> .....	123
<b>Abbildung 134:</b> <i>831 KF Coulometer gekoppelt mit 860 KF Thermoprep</i> .....	124
<b>Abbildung 135:</b> <i>Anzeige am Display des KF Thermoprep</i> .....	124
<b>Abbildung 136:</b> <i>Display KF Coulometer</i> .....	125
<b>Abbildung 137:</b> <i>Refraktometer Abbe 4</i> .....	125
<b>Abbildung 138:</b> <i>Krüss Tensiometer K8</i> .....	126
<b>Abbildung 139:</b> <i>Bestimmung des Korrekturfaktors</i> .....	126
<b>Abbildung 140:</b> <i>Messung der elektrischen Leitfähigkeit vom Papier</i> .....	127
<b>Abbildung 141:</b> <i>Töplerpumpe</i> .....	127

## 19 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> <i>Elemente im Rohöl [45]</i> .....	4
<b>Tabelle 2:</b> <i>Ester - Aromastoffe [48]</i> .....	5
<b>Tabelle 3:</b> <i>Gegenüberstellung von Wassergehalt und Neutralisationszahl (Eigenmessungen)</i> .....	9
<b>Tabelle 4:</b> <i>Chemisch- physikalische Werte aus Produktdatenblättern</i> .....	9
<b>Tabelle 5:</b> <i>Halogenbestimmung – Analysenwerte</i> .....	10
<b>Tabelle 6:</b> <i>Chlorgehalt verschiedener Pflanzengruppen [76]</i> .....	11
<b>Tabelle 7:</b> <i>Qualitative Spektrenanalyse</i> .....	15
<b>Tabelle 8:</b> <i>Physikalische Eigenschaften (Dichte und Grenzflächenspannung)</i> .....	17
<b>Tabelle 9:</b> <i>Antoine Konstanten für natürliche Ester und Mineralöl [99]</i> .....	19
<b>Tabelle 10:</b> <i>Dichte - Isolierflüssigkeiten</i> .....	22
<b>Tabelle 11:</b> <i>Viskosität - Wasser [107],[108]</i> .....	22
<b>Tabelle 12:</b> <i>Viskosität - Nynas Nytro 4000X</i> .....	23
<b>Tabelle 13:</b> <i>Viskosität - Envirotemp FR3™ Fluid</i> .....	23
<b>Tabelle 14:</b> <i>Viskosität - Biotemp®</i> .....	23
<b>Tabelle 15:</b> <i>Viskosität - Midel® eN</i> .....	23
<b>Tabelle 16:</b> <i>Viskosität - Midel® 7131</i> .....	23
<b>Tabelle 17:</b> <i>Viskosität - BecFluid® 9902</i> .....	23
<b>Tabelle 18:</b> <i>Viskosität - Powersil® Fluid TR 50</i> .....	23
<b>Tabelle 19:</b> <i>Messergebnisse – Brechungsindex (20 °C), Dielektrizitätszahl (90 °C)</i> .....	24
<b>Tabelle 20:</b> <i>Messergebnisse – Brechungsindex (20 °C), Dielektrizitätszahl (20 °C)</i> .....	25
<b>Tabelle 21:</b> <i>Grenzflächenspannung und Oberflächenspannung bei 20 °C</i> .....	28
<b>Tabelle 22:</b> <i>Differenzen der Oberflächenspannung zum Wasser und zur Grenzflächenspannung</i> .....	29
<b>Tabelle 23:</b> <i>Berechnung des Kontaktwinkels</i> .....	30
<b>Tabelle 24:</b> <i>Thermische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten</i> .....	31
<b>Tabelle 25:</b> <i>Elektrische Eigenschaften der Isolierflüssigkeiten</i> .....	34
<b>Tabelle 26:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Luft als Flüssigkeitsabschluss</i> .....	37
<b>Tabelle 27:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Stickstoff als Flüssigkeitsabschluss</i> .....	39
<b>Tabelle 28:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Schwefel</i> .....	40
<b>Tabelle 29:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit Thioacetamid</i> .....	43
<b>Tabelle 30:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 1050 mg/kg Dibenzyldisulfid</i> .....	45
<b>Tabelle 31:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 150 mg/kg Dibenzyldisulfid</i> .....	47
<b>Tabelle 32:</b> <i>Korrosiver Schwefel – Dotierung mit 5 mg/kg Dibenzyldisulfid</i> .....	49
<b>Tabelle 33:</b> <i>Berechnung der Imprägnierzeiten</i> .....	65
<b>Tabelle 34:</b> <i>Durchschnittlicher Wassergehalt in der Feststoffisolierung</i> .....	71
<b>Tabelle 35:</b> <i>Wasserbilanz – Versuchsserie 0</i> .....	73
<b>Tabelle 36:</b> <i>Wasserbilanz – Versuchsserie 1</i> .....	74
<b>Tabelle 37:</b> <i>Wasserbilanz – Versuchsserie 2</i> .....	74
<b>Tabelle 38:</b> <i>Wasserbilanz – Versuchsserie 3</i> .....	75
<b>Tabelle 39:</b> <i>Wasserverteilung – Versuchsserie 1</i> .....	75
<b>Tabelle 40:</b> <i>Wasserverteilung – Versuchsserie 2</i> .....	75

## Tabellenverzeichnis

---

<b>Tabelle 41:</b> Wasserverteilung – Versuchsserie 3 .....	76
<b>Tabelle 42:</b> Wassersättigungswert bei 80 °C der einzelnen Isolierflüssigkeiten .....	76
<b>Tabelle 43:</b> Feuchtedampfdrücke – Versuchsserie 1 .....	77
<b>Tabelle 44:</b> Feuchtedampfdrücke – Versuchsserie 2 .....	77
<b>Tabelle 45:</b> Feuchtedampfdrücke – Versuchsserie 3 .....	78
<b>Tabelle 46:</b> Oberfläche der Feststoffisolierung .....	80
<b>Tabelle 47:</b> Ergebnis der Diffusionskoeffizientenberechnung .....	81
<b>Tabelle 48:</b> Berechnete Diffusionskoeffizienten bei 80 °C aus [140] .....	81
<b>Tabelle 49:</b> Zusammenstellung der Proben .....	86
<b>Tabelle 50:</b> Ergebnisse – gelagertes FR3 .....	89
<b>Tabelle 51:</b> Ergebnisse – Flüssigkeit vor Schaltstoßbeanspruchung .....	89
<b>Tabelle 52:</b> Ergebnisse nach Schaltstoßbeanspruchung .....	90
<b>Tabelle 53:</b> Unterschiede bei der Flaschen- und Spritzenabfüllung .....	90
<b>Tabelle 54:</b> Umrechnungskoeffizienten von der Headspacemethode auf die Probe .....	91
<b>Tabelle 55:</b> Gegenüberstellung der Spaltgase vor und nach der Schaltstoßbehandlung .....	91
<b>Tabelle 56:</b> Ergebnisse – Midel 7131 .....	92
<b>Tabelle 57:</b> Vergleich nicht eingesetzter Flüssigkeiten .....	93
<b>Tabelle 58:</b> Richtwerte für natürliche Ester [201] .....	93
<b>Tabelle 59:</b> Richtwerte für Siliconflüssigkeiten [202] .....	94
<b>Tabelle 60:</b> Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 0 .....	102
<b>Tabelle 61:</b> Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 1 .....	102
<b>Tabelle 62:</b> Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 2 .....	102
<b>Tabelle 63:</b> Gravimetrische Wassergehaltsbestimmung – Versuchsserie 3 .....	102
<b>Tabelle 64:</b> Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten – Versuchsserie 1 .....	103
<b>Tabelle 65:</b> Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten – Versuchsserie 2 .....	103
<b>Tabelle 66:</b> Feuchtegehalt der Isolierflüssigkeiten – Versuchsserie 3 .....	104
<b>Tabelle 67:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Pressboard und Nomex – Versuchsserie 1 .....	104
<b>Tabelle 68:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 1 .....	104
<b>Tabelle 69:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 1 .....	105
<b>Tabelle 70:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Pressboard und Nomex – Versuchsserie 2 .....	105
<b>Tabelle 71:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 2 .....	105
<b>Tabelle 72:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 2 .....	105
<b>Tabelle 73:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Pressboard und Nomex – Versuchsserie 3 .....	106
<b>Tabelle 74:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 3 .....	106
<b>Tabelle 75:</b> Isolierflüssigkeitsaufnahmen im Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 3 .....	106
<b>Tabelle 76:</b> Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 0 .....	106
<b>Tabelle 77:</b> Wassergehalt Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 0 .....	107
<b>Tabelle 78:</b> Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 0 .....	107
<b>Tabelle 79:</b> Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 1 .....	107
<b>Tabelle 80:</b> Wassergehalt Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 1 .....	108
<b>Tabelle 81:</b> Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 1 .....	108

## Tabellenverzeichnis

---

<b>Tabelle 82:</b> <i>Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 2</i> .....	109
<b>Tabelle 83:</b> <i>Wassergehalt Papier Lage 1 und Lage 2 – Versuchsserie 2</i> .....	109
<b>Tabelle 84:</b> <i>Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 2</i> .....	110
<b>Tabelle 85:</b> <i>Wassergehalt Pressboard und Nomex – Versuchsserie 3</i> .....	110
<b>Tabelle 86:</b> <i>Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 3</i> .....	111
<b>Tabelle 87:</b> <i>Wassergehalt Papier Lage 3 und Lage 4 – Versuchsserie 3</i> .....	111
<b>Tabelle 88:</b> <i>Realproben – Linearität</i> .....	118
<b>Tabelle 89:</b> <i>Kupfer - Verteilung</i> .....	119
<b>Tabelle 90:</b> <i>Bestimmung des Asche- und Kupfergehaltes von Siliconöl durch Verbrennen im Muffelofen</i> .....	121
<b>Tabelle 91:</b> <i>Blind- und Validierungswerte</i> .....	125