

ONE VISION. ZERO EMISSIONS.



■ **WHITE PAPER**

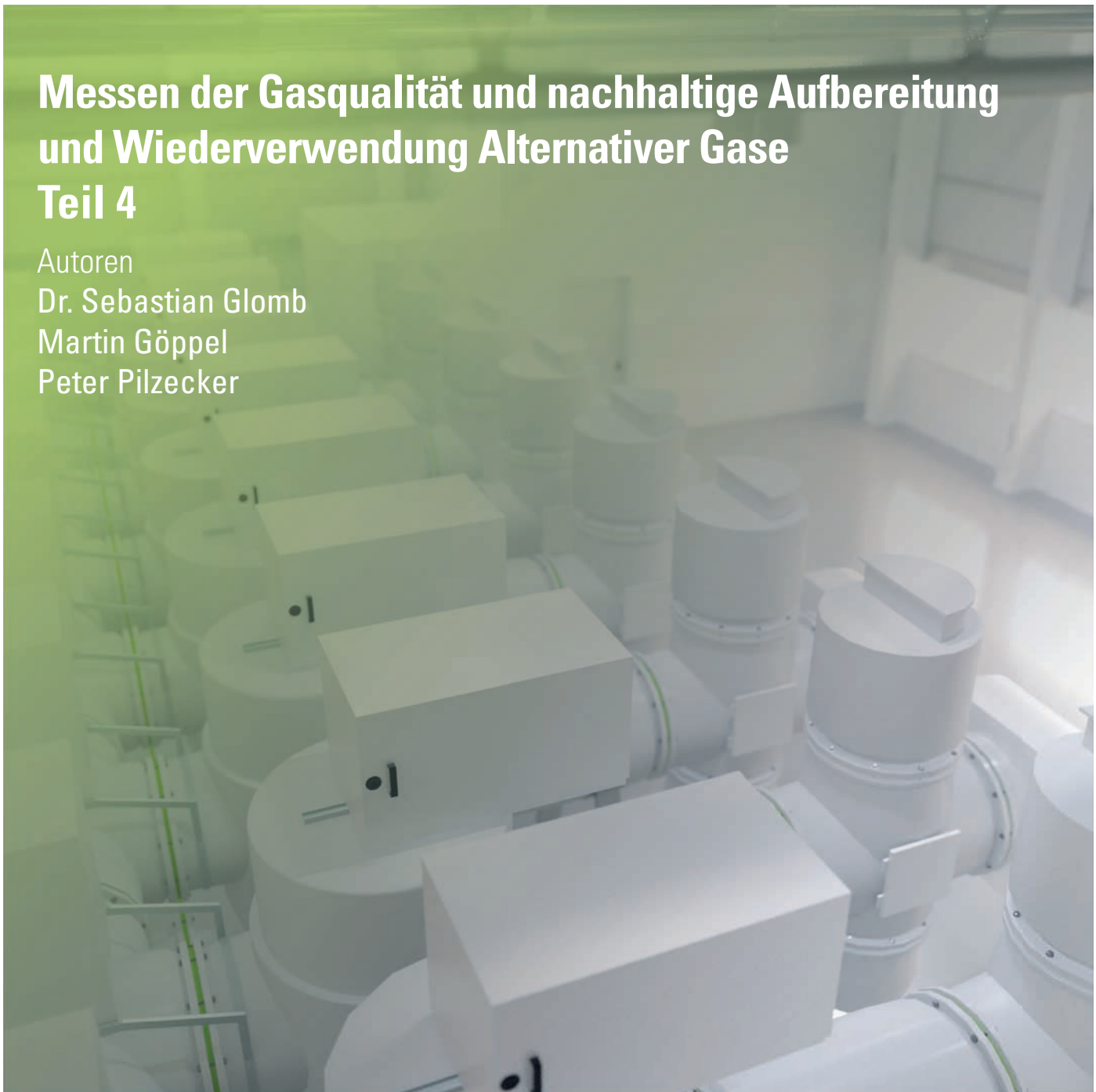
Messen der Gasqualität und nachhaltige Aufbereitung und Wiederverwendung Alternativer Gase Teil 4

Autoren

Dr. Sebastian Glomb

Martin Göppel

Peter Pilzecker



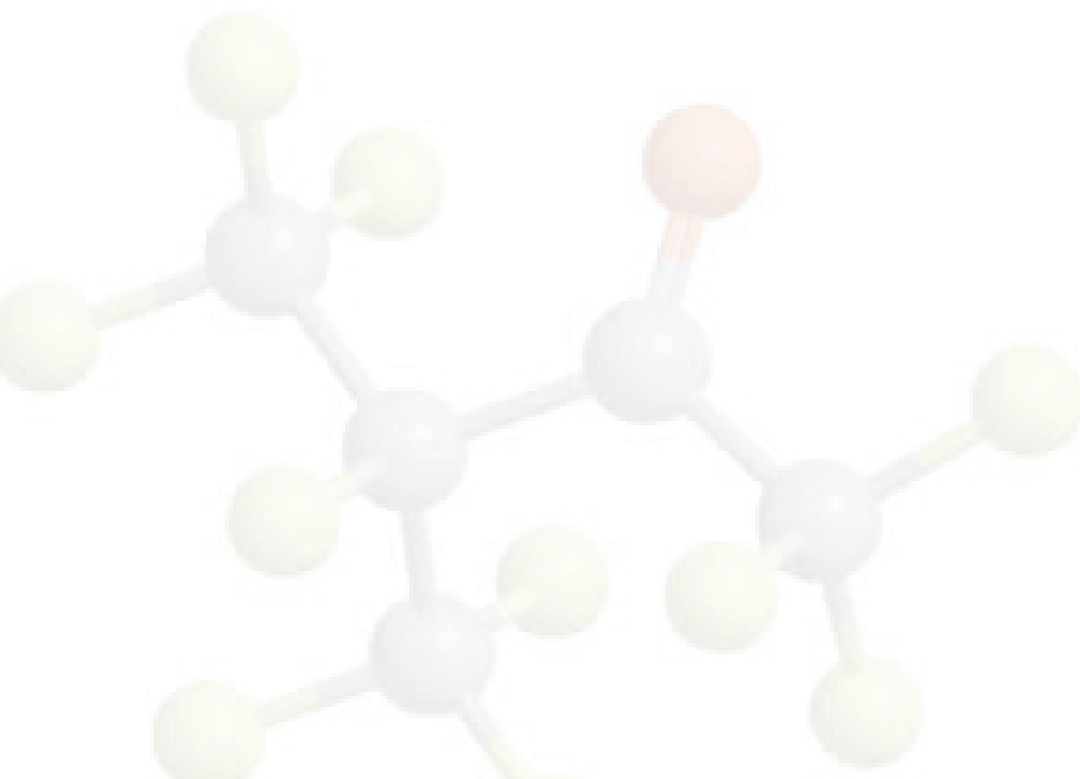
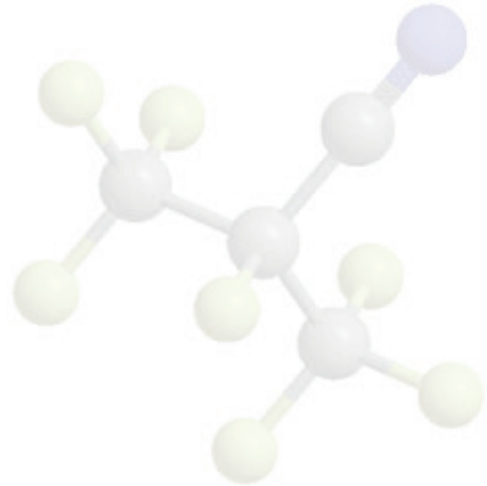
www.dilo.com



■ Inhaltsverzeichnis

1. Vorwort.....	2
2. Messung der Gasqualität von Alternativen Gasen	3–5
3. Detektion von Alternativen Gasen	5
4. Nachhaltige Aufbereitung und Wiederverwendung Alternativer Gase	6–8
5. Nachwort	8
6. Literaturverzeichnis.....	8

1



■ 1. Vorwort

Der abschließende Teil des Guide für Alternative Gase soll einen Überblick über die Messung der einzelnen Bestandteile von Alternativen Gasen und die grundsätzlichen Unterschiede der Sensoren im Vergleich zur SF₆-Messung geben. Er gibt einen Überblick über bestehende Überwachungssysteme wie Leckagesuchgeräte und Raumluftüberwachung sowie einen Überblick über die Möglichkeiten der nachhaltigen Aufbereitung und Wiederverwendung von Alternative Gasen.

Die Messung der Gasqualität bzw. die Kontrolle der in den Betriebsmitteln enthaltenen Gase oder Gasgemische erfolgt bei der Erstbefüllung bzw. Kommissionierung der Anlage, der Rückgewinnung des Gases, bei Wartungen oder am Lebensende (Außerbetriebnahme) der Betriebsmittel. Dabei steht die Entscheidung zur Weiterverwendung, Aufbereitung oder Entsorgung des Gases oder des

Gasgemisches im Vordergrund. Falls vorhanden können Normen als Entscheidungsgrundlage dienen, ansonsten muss auf die Vorgaben des Herstellers zurückgegriffen werden. Die Gasqualität spiegelt dabei immer die Historie der Anlage wieder, ähnlich wie das Blutbild eines Menschen. Fehler bei der Handhabung des Gases, schlechte Evakuierung und Entladungen lassen sich somit im Nachhinein nachweisen.

Im Unterschied zu SF₆-Anwendungen, bei dem das SF₆ in gasgefüllten Betriebsmitteln als einzige Komponente für die Isolierung wie auch für die Lichtbogenlöschung in Schaltgeräten verantwortlich ist, bestehen Alternative Gasen meist aus verschiedenen Komponenten (Guide 1), für deren ordnungsgemäße Funktion das Mischungsverhältnis exakt eingehalten und die Konzentration der einzelnen Komponenten genau bestimmt werden muss.

■ 2. Messung der Gasqualität von Alternativen Gasen

Bei SF_6 -Anwendungen werden hauptsächlich die Reinheit des SF_6 , (über den prozentualen Anteil an SF_6 kann indirekt der Anteil an Luft und CF_4 geschlossen werden), der Feuchtegehalt des Gases und der Anteil an Zersetzungsprodukten, als dessen Indikator die Konzentration an SO_2 herangezogen wird, gemessen. Detailliert wird die Durchführung von Messungen an SF_6 -gefüllten Betriebsmitteln im „ SF_6 Measurement Guide“¹ beschrieben, welcher größtenteils auch für die Messung von Alternativen Gasen herangezogen werden kann, da sich die Prozedur bzw. der Prozess der Messung nicht unterscheidet.

Die Eigenschaften von alternativen Gasmischungen sind abhängig von den verwendeten Einzelkomponenten. Eine Priorisierung der Genauigkeit der zu messenden Komponenten kann von der jeweiligen Aufgabe der Gaskomponente abgeleitet werden. Dabei hat die Messung der Komponenten, die für die Isolierung und die Lichtbogenlöschung in Schaltgeräten verantwortlich sind, die höchste Priorität. Grenzwerte zum Mischungsverhältnis bzw. der -genauigkeit werden momentan noch von den einzelnen Herstellern der Schaltanlagen vorgegeben. Die Ausführungen der erhältlichen Messgeräte orientieren sich an diesen Vorgaben (Abbildung 1). Die Messung der Gasqualität erfolgt nach dem aktuellen Stand der Technik komplett emissionsfrei in einem geschlossenen System.



Abbildung 1: MultiAnalyser zur Bestimmung der Konzentration an C4-FN oder C5-FK, des Sauerstoffs (O_2), der Feuchte (mit elektr. Taupunktsensor), des Kohlenstoffdioxids (CO_2) und des Anteils an Kohlenstoffmonoxid (CO).

Die Konzentrationen für das Isoliergas und die Nebenprodukte werden als Stoffmengenanteil in Mol-% oder ppm ausgegeben. Der Stoffmengenanteil entspricht dabei dem **idealen** Volumenanteil ist aber, im Vergleich zum **realen** Volumenanteil (Vol.-% , ppm_V), temperatur- und druckunabhängig. Die für die Kalibrierung der Sensoren benötigten, zertifizierten Prüfgase werden gravimetrisch hergestellt, das bedeutet die einzelnen Bestandteile der Mischgase werden exakt nach Gewicht eingewogen. Die Prüfgase sind somit ebenfalls temperatur- und druckunabhängig und direkt auf den internationalen Standard der Masse rückführbar.

Die zu messenden Komponenten der Alternativen Gase können das Isoliergas selbst (C4-FN entspricht 3M™, Novec™ 4710, C5-FK entspricht 3M™, Novec™ 5110), das Trägergas (CO_2) sowie weitere typische Komponenten (Sauerstoff; O_2) sein. Als durchgängige Parameter für die Qualität werden zudem, wie beim SF_6 , die Feuchtigkeit (H_2O) sowie Indikatoren für den Anteil an Zersetzungsprodukten, ähnlich dem SO_2 , gemessen. Als typische Indikatoren werden bei C4-FN/C5-FK-Anwendungen der Anteil an Kohlenstoffmonoxid (CO) sowie bei Anwendungen mit Synthetischer Luft der Anteil an Stickoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO}$ und NO_2) bestimmt. Die Bestimmung der Feuchtigkeit ist vom verwendeten Trägergas abhängig, da die eingesetzten Feuchtesensoren für dieses Trägergas kalibriert werden müssen. Das Messen des Stickstoffanteils (N_2) *on-site*, beispielweise bei Anwendungen mit Synthetischer Luft, ist mit gängiger Sensorik (z. B. elektrochemisch oder optisch) nicht möglich. Eine labortechnische Methode zur Bestimmung ist beispielweise die Gaschromatographie, bei der ein Gasgemisch mittels einer Kapillarsäule in die einzelnen Bestandteile separiert wird und anschließend der Stickstoff unabhängig quantifiziert werden kann.

Die Messtechnik der verwendeten Sensoren, der Messbereich und die Messgenauigkeit unterscheiden sich stark im Vergleich zu SF_6 -Messgeräten (Abbildung 2). Der zu bestimmende Stoffmengenanteil der C4-FN/C5-FK-Komponente ist deutlich niedriger ($\leq 15\text{-Mol-\%}$), was eine speziell ausgelegte Sensorik für diesen Konzentrationsbe-

reich bedingt. Eine Möglichkeit der Bestimmung ist die nicht-dispersive Infrarotmessung (ND-IR). Die ND-IR-Sensoren erfassen die Stärke des Signals einer spezifischen Molekülschwingung, die durch Absorption einer molekül-spezifischen Wellenlänge des Lichtes im mittleren Infrarotbereich angeregt wird, und sind, bei der richtigen Auswahl der Schwingung, selektiv auf das Zielmolekül. Dies bedeutet, weitere Gase haben **keinen** Einfluss auf das Messergebnis. ND-IR-Sensoren weisen zudem im Vergleich zur Verhältnismessung von SF₆ mit Schallgeschwindigkeit eine höhere Genauigkeit auf (C4-FN/C5-FK: ±0,1 %, SF₆: ±0,5 %). Des Weiteren ist zu beachten, dass anders als bei der Messung der SF₆-Reinheit (Single-Component-Gas), bei der Durchführung einer Verhältnismessung bei Gasgemischen

mit mehreren Komponenten durch z. B. zusätzlich eintretende Umgebungsluft, die eine Verschiebung des Füllverhältnisses bewirken kann, abweichende Messergebnisse angezeigt werden können. Für ein präzises Messergebnis empfiehlt es sich daher, Für ein präzises Messergebnis empfiehlt es sich daher, die Konzentration der einzelnen Komponenten unabhängig voneinander zu bestimmen.

Die Bestimmung der Feuchte in Alternativen Gasen erfolgt hauptsächlich mit zwei Messmethoden und ist abhängig vom Alternativen Gas. Die Feuchte in Synthetischer Luft kann sowohl physikalisch über die Messung des Tau-/

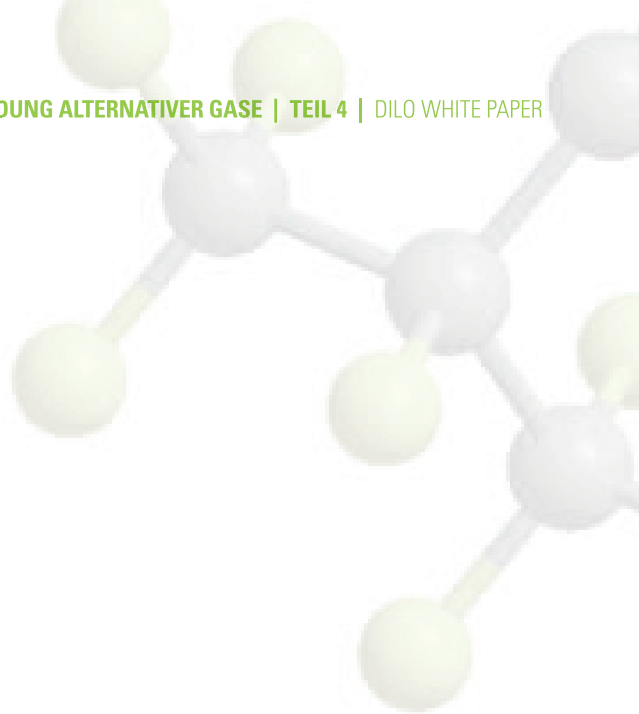
Frostpunktes wie auch über eine kapazitive Feuchtemessung bestimmt werden. Bei Mischungen mit C4-FN/ C5-FK wird ausschließlich ein kapazitiver Feuchtesensor verwendet, da aufgrund der niedrigen Siedepunkte von C4-FN und C5-FK diese bei Messungen mittels eines Taupunktspiegels durch die Abkühlung während des Messprozesses vor der Feuchte kondensieren könnten und das Messergebnis verfälschen würden.

Für die Bestimmung des Sauerstoff- und des Kohlenstoffmonoxidanteils als auch der Stickoxidkonzentration (NO und NO₂) bei Anwendungen mit synth. Luft, können jeweils elektrochemische Sensoren verwendet werden. In diesen Sensoren findet bei Vorhandensein des Zielgases in der Gas Mischung eine elektrochemische Reaktion statt, durch die ein Strom oder eine Spannung generiert werden, die proportional zur gemessenen Konzentration ist. Auch diese Sensoren sind hochspezifisch auf die zu messenden Komponenten angepasst.

Die Stabilität bzw. Lebensdauer der Sensoren ist ähnlicher in SF₆-Geräten verwendeten Sensoren, so dass für die Neukalibrierung bzw. den Austausch ebenfalls ein Zyklus von zwei Jahren empfohlen wird. Der Aufbau und die Handhabung der Geräte orientiert sich an den SF₆-Anlysensern und bietet somit bekannte Features wie das emissionsfreie Messen und die Rückpumpfunktion an. Beispielfähig die technische Spezifikation vorhandener Sensorik für C4-FN/C5-FK-Anwendungen:

	Mol-Prozent 3M™ Novec™ 4710	Mol-Prozent 3M™ Novec™ 5110	Feuchte	Mol-Prozent Sauerstoff (O ₂)	Mol- Prozent Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	Konzentration Kohlenstoffmonoxid (CO)
Messprinzip/-sensor	Nichtdispersiver Infrarotsensor (NDIR)	Nichtdispersiver Infrarotsensor (NDIR)	Elektronische Taupunktmessung (kapazitiv)	Elektrochemische Reaktion	Nichtdispersiver Infrarotsensor (NDIR)	Elektrochemische Reaktion
Messbereich	0 – 10 Mol-%	0 – 15 Mol-%	-60 °C bis +20 °C	0 – 25 Mol-%	0 – 100 Mol-%	0 – 500 ppm
Messgenauigkeit	≤ ±0,1 Mol-% (bei < 7%) ≤ ±0,2 Mol-% (bei ≥ 7%)	≤ ±0,1 Mol-% (bei < 7%) ≤ ±0,2 Mol-% (bei ≥ 7%)	≤ ±2 °C (bei > -40 °C) ≤ ±3 °C (bei < -40 °C)	≤ ±0,2 % Mol-%	≤ ±2 Mol-%	±2 % vom Messbereich

Abbildung 2: Technische Daten und Messprinzip der Sensoren für die Bestimmung von Alternativen Gasen.



Zur Bestimmung der Gasqualität wurden bisher Anwendungen aufgezeigt, die für Vor-Ort-Messungen geeignet sind. Natürlich kann, wie auch bei SF₆-Anwendungen, durch die Entnahme von Gasproben die gesamte Bandbreite an Analytik mitsamt aller Zersetzungsprodukte sowie weiterer Gase wie Stickstoff in gängigen Laboratorien mittels Gaschromatographen oder FT-IR-Spektrometern abgedeckt werden.

■ 3. Detektion von Alternativen Gasen

5 Neben der direkten Bestimmung der Gasqualität können auch Leckagen an mit C4-FN- und C5-FK-Mischungen gefüllten Betriebsmitteln mit geeigneten Lecksuchgeräten lokalisiert und quantifiziert werden. Um Querempfindlichkeiten bei der Messung zu vermeiden wird empfohlen, Sensoren zu verwenden, die sich auf die Detektion der Fluorkomponente im Gas mittels nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie fokussieren. Diese Geräte können bereits Leckagen von bis zu 3 g/Jahr an C4-FN und C5-FK detektieren. Des Weiteren ist bei der Quantifizierung der C4-FN bzw. C5-FK Komponente zu beachten, dass diese im Gasgemisch, anders als bei SF₆, nicht als Reinstoff sondern üblicherweise mit einem Anteil von < 15 Mol-% vorliegt. Dies führt bei der Leckratenbestimmung zu einer Verminderung um ungefähr den Faktor 10 im Vergleich zu SF₆-Anwendungen. Zur Detektion von Leckagen bei An-

wendungen mit Synthetischer Luft werden Verfahren mit CO₂ oder Ozon (O₃) untersucht. In abgeschlossenen Räumen mit C4-FN oder C5-FK-Gasmischungen gefüllten Anlagen bzw. Speicherbehältnissen ist es sinnvoll, diese Bereiche mit einer Raumluftüberwachung auszurüsten, die bereits vor Betreten des Bereiches vor einer gefährlichen Konzentration in Folge eines Gasaustrittes, warnt. Verwendet werden kann dabei ebenfalls ein NDIR-Sensor, der direkt den Anteil der Fluorkomponente C4-FN oder C5-FK in der Raumluft bestimmt. Ideal ist es zudem, wenn ein solches Raumluftüberwachungssystem, welches als reines Warnsystem für den **Personeenschutz** dient, auch mit weiteren Sensoren ausrüstbar ist, so dass auch vor erhöhter SF₆-Konzentration, gesundheitsschädlichen Zersetzungsprodukten oder Sauerstoffmangel gewarnt wird.

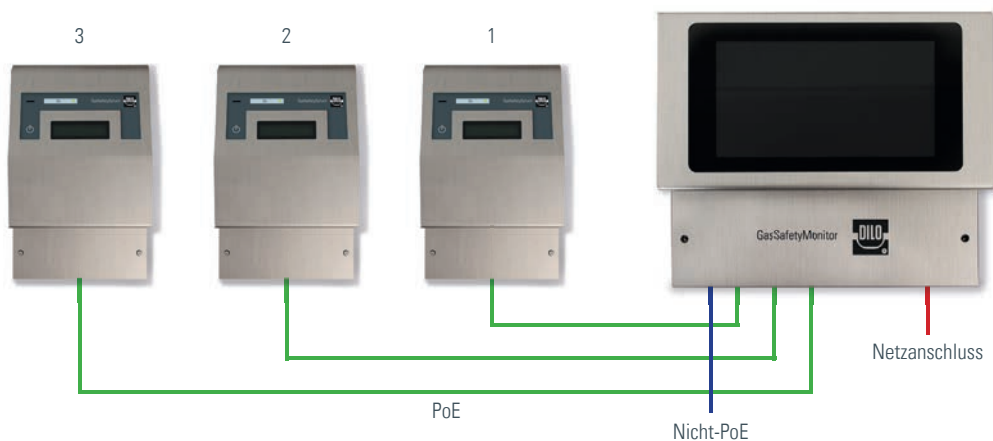


Abbildung 3: Beispiel einer Netzanordnung mit drei GasSafetySensoren und einem GasSafetyMonitor.

■ 4. Nachhaltige Aufbereitung und Wiederverwendung Alternativer Gase

Im abschließenden Teil wird das Konzept zur nachhaltigen Aufbereitung und Wiederverwendung von Alternativen Gasen nach deren Einsatz in Schaltanlagen diskutiert.

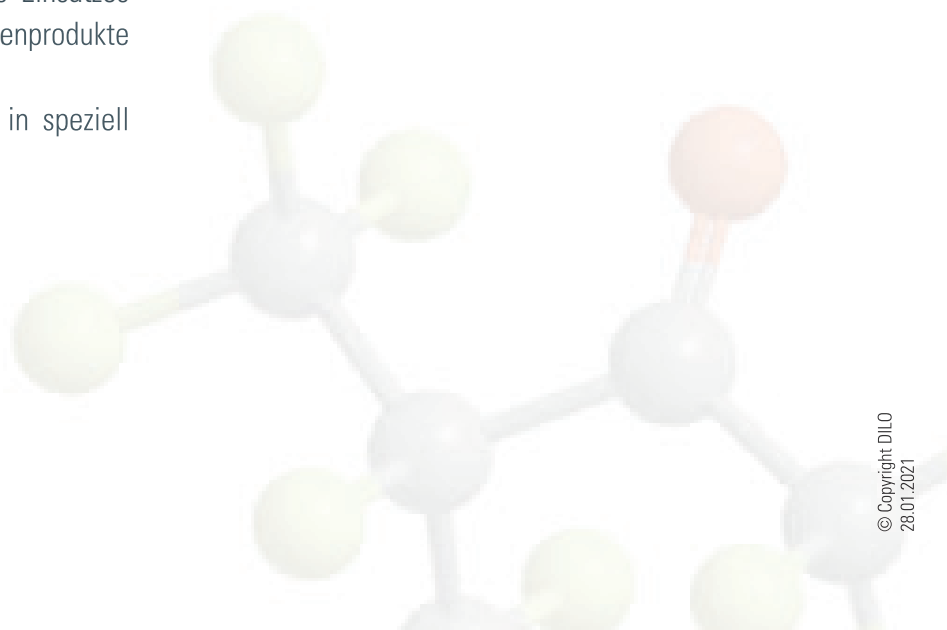
Aufgrund des hohen Treibhauspotentials von SF₆ gibt es eine breite internationale Basis an Normen, die Mindestanforderungen an die Qualität im laufenden Betrieb und für den Umgang bei der Entsorgung der in den Schaltanlagen verwendeten Gase und Gasmischungen festlegen. Aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen Mischungen und Mischungsverhältnisse müssen für die erforderliche Mindestqualität der Gase und die stetige Einhaltung der technischen Spezifikationen die Vorgaben der Hersteller beachtet werden.

Sollte bei der Verwendung von Alternativen Gasen nach der Reinigung und Trocknung am Betriebsort eine weitere Verwendung nicht möglich oder ein abweichendes Mischungsverhältnis erforderlich sein ([Guide 2](#)), so ist, wie bei der Verwendung von SF₆, als Alternative zur Entsorgung durch Verbrennung eine Aufbereitung und Rückgewinnung möglich (z. B. durch Separation der Fluor-Komponenten). Obwohl der GWP-Wert durch die Verwendung in Mischungen, besonders für C4-FN, rechnerisch geringer als beim Reinstoff ist, sollten Gasmischungen mit C4-FN und C5-FK nicht bewusst an die Atmosphäre entlassen werden, da durch Entladungen während des Einsatzes sowohl giftige als auch umweltschädliche Nebenprodukte entstanden sein könnten.

C4-FN und C5-FK können schon heutzutage in speziell

dafür ausgelegten, stationären Aufbereitungsanlagen wieder gewonnen werden. Allerdings ist aufgrund der Komplexität des Reinigungsverfahrens eine direkte Aufbereitung vor Ort nicht möglich. Die Wiederverwendung durch Zuführung zum Produktionsprozess von Neugas, wie bei SF₆ üblich (Solvay, „The SF₆-ReUse-Process“²), ist für C4-FN und C5-FK technisch ebenfalls nicht möglich.

Die Herausforderung der Aufarbeitung von Alternativen Gasen mit C4-FN und C5-FK, im Gegensatz zur Aufbereitung von SF₆, besteht darin, dass nicht die überwiegend vorliegenden Komponenten (typischerweise CO₂/N₂) von Nebenprodukten getrennt werden, sondern der stoffmengenmäßig nur geringere Teil (C4-FN/C5-FK) aufbereitet wird. Die Aufbereitung ist ökologisch und ökonomisch deswegen nur sinnvoll, wenn im Gas sowohl ein ausreichend hoher Anteil an C4-FN/C5-FK, im Vergleich zu eventuell entstandenen Zersetzungsprodukten, vorhanden ist und der Trennvorgang zudem eine hohe Effizienz der Rückgewinnung aufweist (> 95%). Das aufbereitete Gas kann anschließend für neue Mischungen, mit auch anderen Konzentrationsverhältnissen oder Trägergasen als die ursprünglichen Mischungen, verwendet werden (Abbildung 4).



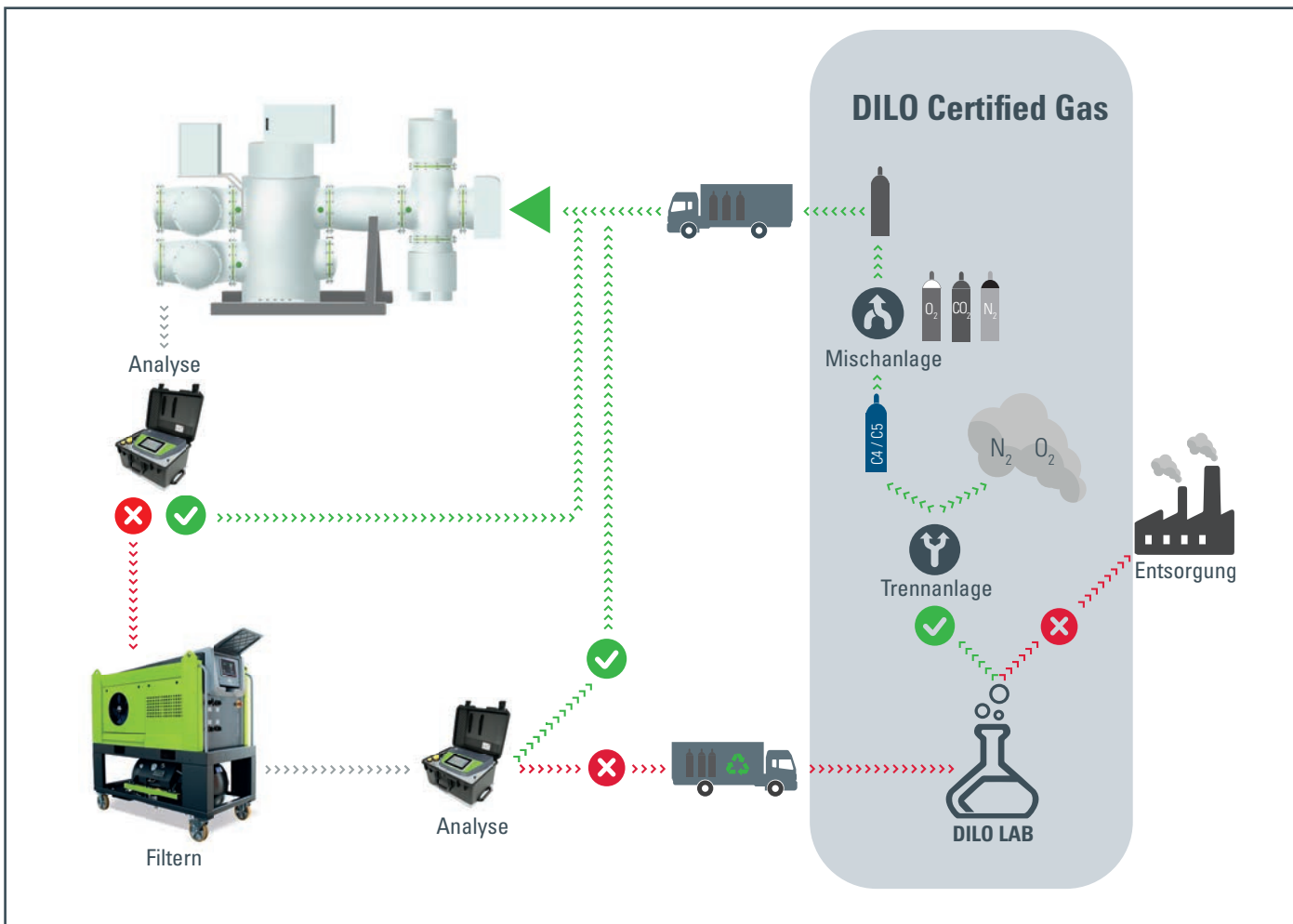


Abbildung 4: Geschlossener Zyklus der Analyse, Aufbereitung und Wiederverwendung Alternativer Gase.

Eine Aufbereitung der weiteren Gase (CO_2 , N_2 , O_2) ist nicht rentabel. Zur Vermeidung von giftigen und umweltschädlichen Nebenprodukten im Restgas sind eine zusätzliche Filterung der relevanten Nebenprodukte sowie eine labor-technische Gasanalyse notwendig. Anschließend kann das ungefährliche Restgas an die Atmosphäre abgelassen oder adäquat entsorgt werden.

Bei der Entscheidungsfindung zur Durchführung des Aufbereitungsprozesses sollte, neben dem wirtschaftlichen Aspekt, ebenfalls die ökologische Nachhaltigkeit Beachtung finden. Während unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten die geringeren Kosten und die zeitnahe Wiederverfügbarkeit von Mischungen mit dem aufbereiteten Gas sowie regionale und länderspezifische Aspekte (Verfügbarkeit von C4-FN/C5-FK, Steuern auf Neugas etc.) ausschlaggebende Argumente

darstellen, muss bei der ökologischen Überlegung der CO_2 -Fußabdruck des gesamten Prozesses in Betracht gezogen werden. Als positive Aspekte sind dabei der geringere Energieverbrauch für die Aufarbeitung, im Vergleich zum energieintensiven Prozess der Entsorgung durch Verbrennung, sowie die zusätzliche Schonung von Ressourcen, da keine neuen Materialien für die Synthese von C_4 und C_5 benötigt werden sondern das bestehende Gas wiederverwendet wird, aufzulisten.

Weitere Auswirkungen auf die CO_2 -Gesamtbilanz sind oftmals vernachlässigte, zusätzliche entstehende CO_2 -Emissionen durch den Transport von Gashandling-Servicegeräten an den Betriebsort, den Transport des Gases zur Aufbereitung sowie der für die Trennung benötigten Energie wie auch entstehende Emissionen zur Produktion und Wartung der Auf-

bereitungsanlage. Bei geringen Mengen sollte deswegen genau abgewogen werden, wie sich der zusätzliche Energiebedarf für den Transport von Materialien und die anschließende Aufbereitung bzw. Verbrennung auf die ökologische Bilanz auswirken.

Der Transport und die externe Aufbereitung und Rückgewinnung einzelner Komponenten von Synthetischer Luft sind aufgrund des vergleichsweise geringen Preises und der weiten und schnellen Verfügbarkeit von Stickstoff und Sauerstoff, sowie auch Kohlenstoffdioxid, nicht rentabel.

■ 5. Nachwort

Das Ziel der Guides zu Alternativen Gasen war es, potentiellen Anwendern die Unsicherheit beim Umstieg und im Umgang mit Alternativen Gasen zu nehmen. Es sollte gezeigt werden, dass die Lösungen zum Gashandling der verschiedenen Alternativen Gasen bereits heutzutage technisch ausgereift sind und so vielfältig wie die Alternativen Gase, sind auch die Lösungen. Die gesammelten Erfahrungen aus über 50 Jahren SF₆-Gashandling sind in die bei DILLO technische Entwicklung eingeflossen und so konnte in kürzester Zeit das gesamte Portfolio an Servicegeräten, Messgeräten

Im letzten Teil des Guides zu Alternativen Gasen wurden die technischen Möglichkeiten zur Bestimmung der Gasqualität in geschlossenen Gasräumen wie auch zur Raumüberwachung und zur Detektion von Leckagen aufgezeigt sowie die dafür benötigten unterschiedlichen Messmethoden näher erläutert. Ebenfalls wurden die Aspekte der nachhaltigen Aufbereitung von C4-FN und C5-FK dargelegt und die bestehende Möglichkeit der Verwendung der Gase in einem geschlossenen Kreislauf diskutiert.

und Dienstleistungen auch für Alternative Gase aufgebaut und angeboten werden. Der Umgang mit Alternativen Gasen scheint an einigen Stellen komplexer und vielfältiger aber ähnlich wie die Handhabung von SF₆, die sich über 50 Jahre entwickelt hat und in der es auch heutzutage noch immer weitere technische Neuigkeiten und Verbesserungen gibt, ist auch für die Entwicklung im Bereich Alternative Gase stetiges Verbesserungspotential vorhanden. DILLO möchte als zuverlässiger Partner und Weltmarktführer auch die nächsten 50 Jahre diesen Weg mit ihnen gehen getreu unserem Motto:

8

ONE VISION. ZERO EMISSIONS.

Für weitere Fragen und Anregungen stehen Ihnen die Autoren und das gesamte DILLO-Team gerne zu Verfügung.

■ 6. Literaturverzeichnis

- (1) CIGRÉ Technical Brochure No 723, 2018, SF₆ Measurement Guide.
- (2) Solvay. The SF₆-ReUse-Process: A contribution on the sustainability of SF₆.

ONE VISION. ZERO EMISSIONS.



SF ₆ -GAS	ALTERNATIVE GASE	ANLAGEN FÜR INDUSTRIEGASE	HOCHDRUCK-PRODUKTE
DILO CERTIFIED GAS	PRODUKT-SERVICE	SCHULUNG & ZERTIFIZIERUNG	

 QUALITY. MADE IN GERMANY.

DILO
Armaturen und Anlagen GmbH
Frundsbergstrasse 36
D-87727 Babenhausen
 +49 (0) 83 33 3 02-302
 +49 (0) 83 33 3 02-302
 info@dilo-gmbh.com

www.dilo.com
   