

ONE VISION. ZERO EMISSIONS.



■ WHITE PAPER

# Gasmischungen und Gase mischen Teil 2

Autoren

Dr. Sebastian Glomb

Martin Göppel

Peter Pilzecker



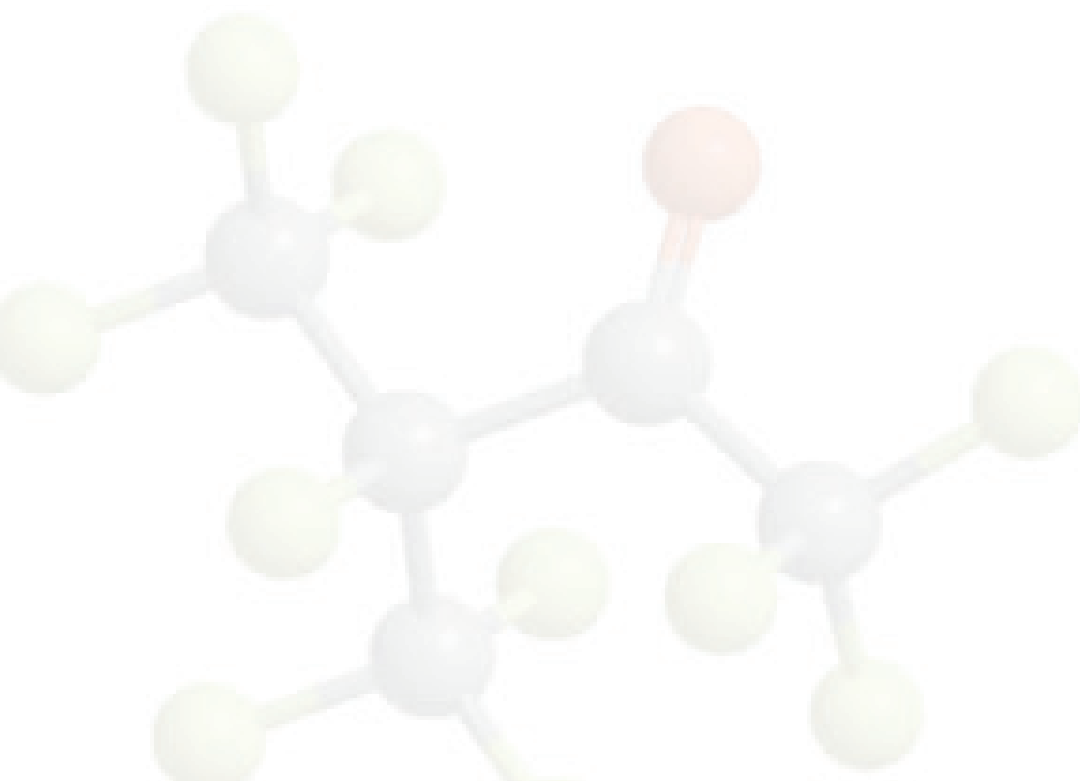
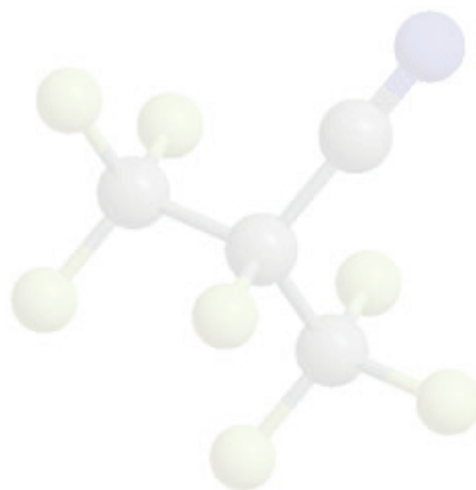
[www.dilo.com](http://www.dilo.com)



## ■ Inhaltsverzeichnis

1. Vorwort.....	2
2. Übersicht Gasmischungen und Gase mischen .....	3-7
3. Literaturverzeichnis.....	7

1



## ■ 1. Vorwort:

Der zweite Teil des Guides zu Alternativen Gasen gibt einen kurzen Überblick über die grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Gasen und Gasmischungen, die aktuellen Möglichkeiten der Herstellung und Verwendung von Alternativen Gasmischungen im Rahmen der Inbetriebnahme von gasgefüllten Anlagen oder nach Service- und Wartungsarbeiten und die Vor- und Nachteile der aufgelisteten Methoden.



## ■ 2. Übersicht Gasmischungen und Gase mischen

### Physikalische Eigenschaften

Reines SF<sub>6</sub> und Synthetische Luft liegen, aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, unter üblichen Umgebungsbedingungen für Gasräume (>-50 °C; <20 bar<sub>abs</sub>) in diesen, immer im homogenen, gasförmigen Zustand vor. Um einen homogenen Zustand handelt es sich, wenn das Medium nur einen Aggregatzustand (gasförmig, flüssig, fest) aufweist und keine Teilverflüssigung vorhanden ist. Teilverflüssigung wiederum bedeutet, dass in einem geschlossenen, mit Gas gefüllten Volumen (Schaltanlage, Druckbehälter etc.) durch Druckerhöhung bzw. Temperaturniedrigung es zu einer teilweisen Verflüssigung einer oder mehrerer der Komponenten kommt, in dessen Folge sich die Zusammensetzung der Gasphase des Gemisches verändert. Bei Raumtemperatur liegen reines C5 hingegen bereits bei Atmosphärendruck

3

bzw. C4 bei geringem Überdruck (> 250 kPa) verflüssigt vor (Abbildung 1). Bei einer Temperatur von 20 °C weist C5 einen Dampfdruck von ca. 78 kPa (= 0,78 bar<sub>abs</sub>) auf, das bedeutet, eine Temperaturniedrigung bei gleichbleibendem Druck bzw. eine Druckerhöhung bei konstanter Temperatur hat eine Teilverflüssigung zur Folge. Beide Gase können als einzelne Komponenten bei Raumtemperatur keinen höheren Druck aufweisen. Ein Vermischen mit weiteren Gasen ist somit notwendig, um für die Füllung von Gasräumen einen höheren Druck zu erreichen. Dafür werden als Füllgas typischerweise Stickstoff (N<sub>2</sub>), welches sich bei Raumtemperatur nicht verflüssigen lässt, und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) verwendet. CO<sub>2</sub> lässt sich bei Raumtemperatur verflüssigen, der benötigte Druck dafür beträgt allerdings 5,73 MPa (= 57,3 bar<sub>abs</sub>) und ist somit höher als die verwendeten Drücke in gasisolierten Betriebsmitteln.

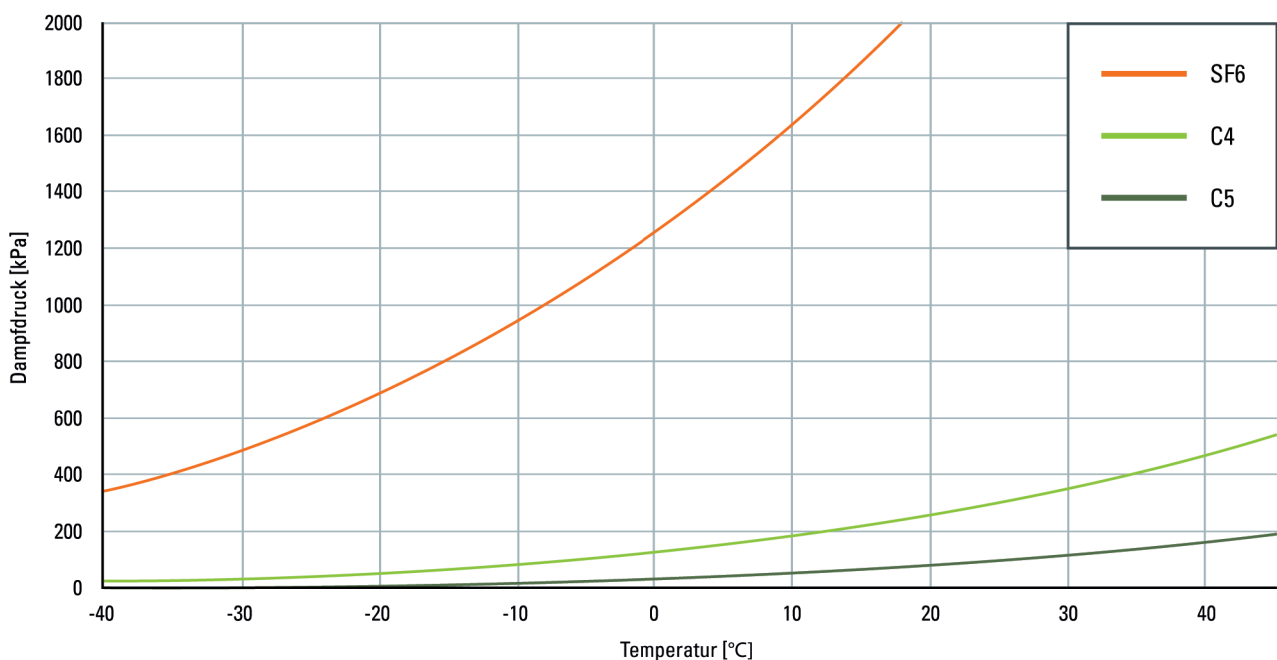


Abbildung 1: Dampfdruckkurven von reinem SF<sub>6</sub>, C4 und C5 im Temperaturbereich von -40 °C bis 45 °C. Die Dampfdruckkurve beschreibt, bei welchem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur ein Stoff verflüssigt. Im Bereich unterhalb der Kurve liegt der Stoff gasförmig, oberhalb der Kurve verflüssigt vor.

Durch die jeweilige Vermischung von C4 und C5 mit den Trägergasen werden die Grenzwerte der Verflüssigung zu tieferen Temperaturen bzw. höheren Drücken verschoben (Tabelle 1). Einmal homogenisiert sind die Gemische bei konstanten Umgebungsbedingungen im Betriebsmittel stabil. Durch eine Reduzierung der Temperatur kann es,

wie bei den Reingasen auch, zu einer Teilverflüssigung einzelner Komponenten kommen, so dass innerhalb des Betriebsmittels kein einheitliches Mischungsverhältnis mehr gegeben ist und die Isolationsfähigkeit der Gasmischung reduziert wird.

Eigenschaften der Gasmischungen				
Gebräuchliche Handelsnamen		g <sup>3</sup> (GE)	AirPlus (ABB)	CleanAir (Siemens)
Gasmischungen in Benutzung	SF <sub>6</sub> pur	C4: < 6,3 % mit CO <sub>2</sub>	C5: < 15% in Syn. Luft	CA: ~ 20 % O <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>
	SF <sub>6</sub> mit N <sub>2</sub> oder CF <sub>4</sub>	C4: < 6,3 % mit O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	C5: < 15% in O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	-
Minimale Arbeitstemperatur	SF <sub>6</sub> pur: < -30 °C	Abhängig von der genauen Mischung:		< -50 °C
	SF <sub>6</sub> mit N <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub> : < -50 °C	-30 °C bis -5 °C		-
Treibhauspotential	≤ 22800	≤ 500	< 1	0

Tabelle 1: Übersicht Alternative Gase und deren Mischungen im Vergleich zu SF<sub>6</sub>.

## Herstellung von Gasmischungen

Für die Bereitstellung der Gasgemische bzw. die Herstellung zur anschließenden Befüllung von isoliergasgefüllten Betriebsmitteln gibt es folgende Möglichkeiten:

### ■ Gasförmige Speicherung

Die Alternativen Gase können gasförmig gemischt geliefert werden und mit einem konstanten Mischungsverhältnis direkt in die evakuierten Gasräume gefüllt werden. Bei der gasförmigen Bereitstellung der Mischungen mit den Isoliergasen C4 und C5 sind die Druckbehälter (Gasflasche oder Tank) mit einem geringen Druck befüllt (< 20 bar<sub>abs</sub>), um eine Entmischung der einzelnen Komponenten bei tieferen Temperaturen (Tabelle 1) zu verhindern. Der maximale Fülldruck ist abhängig vom Mischungsverhältnis und der minimalen Außentemperatur am Betriebsort sowie

auf dem Transportweg. Die gasförmige Verwendung empfiehlt sich für C4 und C5 bei kleineren Gasräumen, da aufgrund des geringen Fülldruckes in den Druckbehältern nur eine verhältnismäßig geringe Gasmenge gespeichert werden kann (Tabelle 4). Synthetische Luft verflüssigt nicht, deshalb erfolgt die Anlieferung hauptsächlich in Gasflaschen oder Gasflaschenbündel bei hohen Drücken (≥ 200 bar). Vor der Erstbefüllung der Betriebsmittel müssen diese mittels einer Vakuumpumpe evakuiert werden. Die Befüllung der Gasräume benötigt anschließend nur eine Gasnachfüllvorrichtung (Tabelle 2).

Vorteile	Nachteile
Zertifiziertes Gas	Verhältnismäßig geringe Menge speicherbar
Kleine Gasräume befüllbar	Teilverflüssigung bei Abkühlung möglich
Kein Servicegerät notwendig (nur Gasnachfüllvorrichtung)	Mischungsverhältnis vor Ort nicht veränderbar

Tabelle 2: Übersicht der Vor- und Nachteile der gasförmigen Speicherung und Entnahme.

## ■ Teilverflüssigte Speicherung

Bei der teilverflüssigten Speicherung wird das Mischgas unter hohem Druck verflüssigt vorgemischt und gespeichert. Für die Mischung werden die einzelnen Komponenten nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt und unter hohem Druck verdichtet, so dass es zu einer Teilverflüssigung einzelner Komponenten (C4, C5, CO<sub>2</sub>) innerhalb des Druckbehälters kommt (Abbildung 2). Durch diese Teilverflüssigung würde sich bei der direkten

5 Entnahme aus dem Druckbehälter das Mischungsverhältnis über die Zeit stark verändern. Anfangs würde der Anteil an nicht kondensierbaren Komponenten, wie Stickstoff oder Sauerstoff stark erhöht sein, bei stärkerer Entleerung der Flasche würde der Anteil an zuvor kondensierten Komponenten wie C4 oder C5 steigen.

Im verflüssigten Zustand weisen Stoffe eine höhere Dichte auf so dass, im Gegensatz zur gasförmigen Speicherung, durch die Teilverflüssigung eine größere Menge im Druckbehälter gespeichert werden kann (Tabelle 4). Die Stabilität der Gasmischung bei der Verwendung ist in dem Fall zudem von der Außentemperatur unabhängig (Tabelle 3).

Da innerhalb des Druckgefäßes einzelne Komponenten des Gemisches teilverflüssigt vorliegen, muss das Gemisch vor der Befüllung des Betriebsmittels zuerst homogenisiert werden, das bedeutet gleichmäßig durchmischt werden. Für diesen Vorgang wird ein spezifisches Servicegerät mit integrierter Heizfunktion benötigt. Auf das genaue Handling bei der Entnahme wird in Teil 3 des Guides „Handling der Alternativen Gase“ eingegangen.



Abbildung 2: Mischanlage der Firma DILO für das Mischen von bis zu 4 Komponenten.

Vorteile	Nachteile
Große Speichermenge	Keine direkte Entnahme ohne Servicegerät möglich
Exakt vordefiniertes Gasgemisch	Erwärmen durch Servicegerät zeitaufwendig
Unabhängig von Außentemperatur	Mischungsverhältnis vor Ort nicht veränderbar

Tabelle 3: Übersicht der Vor- und Nachteile der teilverflüssigten Speicherung und Entnahme.

Bei der gasförmigen und der teilverflüssigten Speicherung wird der Druckbehälter mit dem, gemäß der Kundenspezifikation, definiertem Mischungsverhältnis befüllt. Die Gasmischungen werden analytisch überprüft und ein Analysenzertifikat ausgestellt, welche die genaue Zusammensetzung der Mischung garantiert. Am Betriebsort ist das Mischungsverhältnis nicht mehr veränderbar.

Vergleich der Speicherkapazitäten	6 % C4 und 94 % CO <sub>2</sub>	6 % C5 und 94 % CO <sub>2</sub>	Synt. Luft (20 % O <sub>2</sub> in 80 % N <sub>2</sub> )
<b>Gasförmig</b>			
50 l Flasche, T = 20 °C	5,1 kg	1,6 kg	11,8 kg
600 l Tank/Flaschenbündel, T = 20 °C	61,3 kg	19,1 kg	141,6 kg
Fülldruck, T = 20 °C	46,9 bar	13,5 bar	200 bar
<b>Verflüssigt</b>			
50 l Flasche, PH = 300 bar	28,3 kg	30,6 kg	Nicht anwendbar
600 l Tank, PH = 70 bar	79,3 kg	85,6 kg	Nicht anwendbar

Tabelle 4: Vergleich der maximalen Speicherkapazitäten verflüssigter und gasförmiger Mischungen der Alternativen Gase.

PH = Prüfdruck des Druckbehälters. Für Synthetische Luft wurde eine Befüllung mit 200 bar bei 20 °C als Kalkulationsgrundlage genommen. Eine Verflüssigung der Mischung kann bei dieser Temperatur nicht eintreten. Zur Berechnung des Verflüssigungspunktes wurde die ideale Gasgleichung als Rechengrundlage genommen.

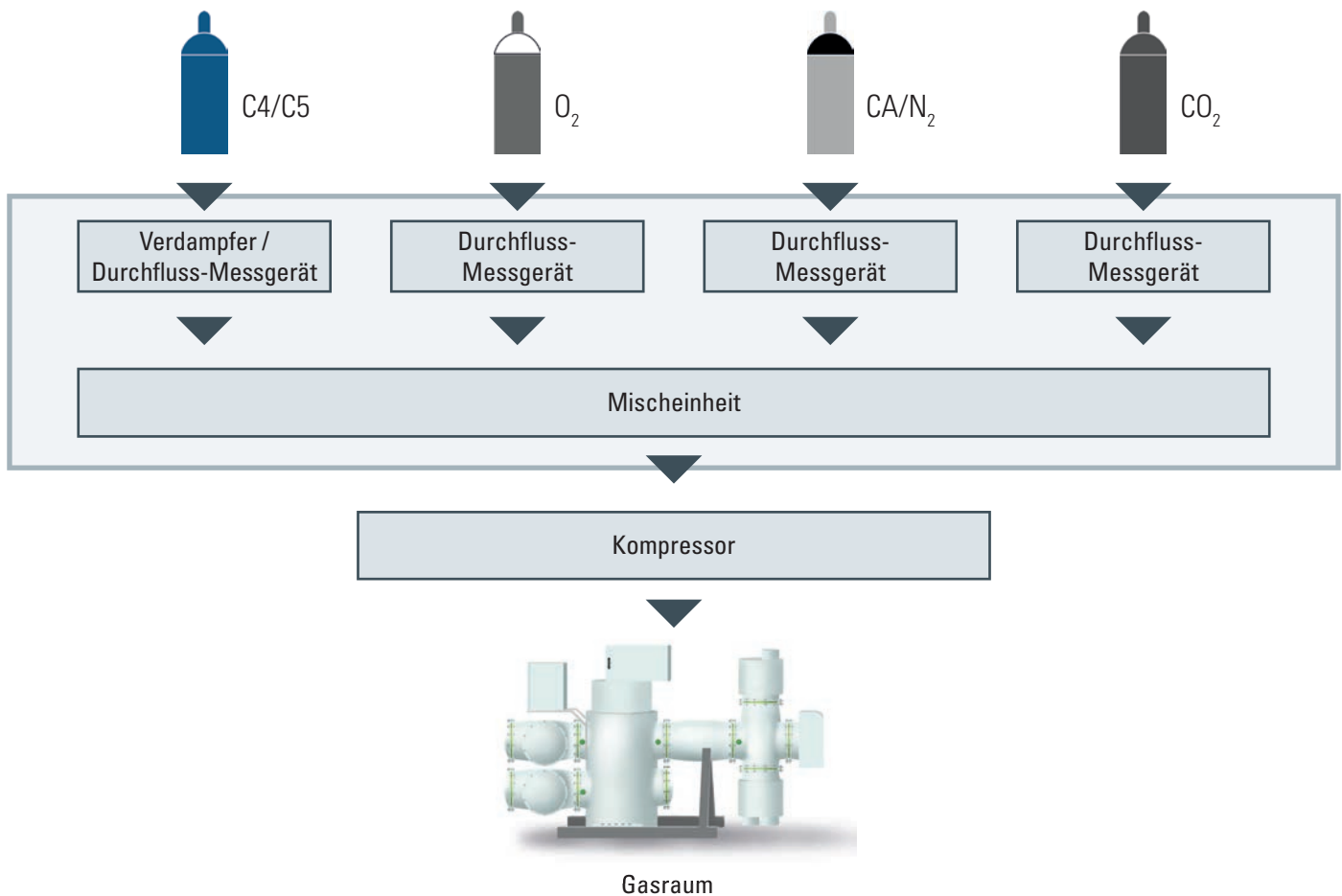
**■ Mischung on-site  
(Verwendung von Gasmischeinheiten)**

Bei der Verwendung von Gasmisch- und Füllereinheiten wird die Gasmischung direkt an der gasgefüllten Anlage aus den Einzelgasen gemischt. Damit können Gasmischungen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen hergestellt werden. Diese Methode erfordert die Anlieferung der Einzelkomponenten sowie eine für die verwendeten

Gase, Temperaturen und gewünschten Konzentrationen kalibrierte Mischeinheit (Abbildung 3). Durch die weltweite Verfügbarkeit der gängigen Trägergase N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> können diese lokal bezogen werden, so dass nur der Transport des Isoliergases notwendig wäre. Zur Druckerhöhung des erhaltenen Gemisches wird ein Kompressor nachgeschaltet. Durch die Verwendung von unterschiedlich ausgelegten Mischeinheiten können sowohl kleine wie auch große Gasräume gefüllt werden (Tabelle 5).

Vorteile	Nachteile
Mischungsverhältnis einstellbar	Transport der Einzelgase notwendig
Trägergase können lokal bezogen werden	Verfügbarkeit eines Mixers für Zielkonzentrationen
Große und kleine Gasräume befüllbar	Regelmäßige Kalibrierung des Mixers notwendig

Tabelle 5: Übersicht der Vor- und Nachteile bei der Verwendung von Gasmischgeräten.



7

Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Gasmisch- und Füllereinheit für die direkte Befüllung von Gasräumen aus den einzelnen Komponenten.

Die Herstellung einer voreingestellten Mischung (gasförmig oder teilverflüssigt) erfolgt durch unterschiedliche Verfahren. Die gängigsten für Alternative Gasmischungen sind gewichts- (gravimetrische), druck- (manometrische) oder volumenbasierte (volumetrische) Verfahren. Abhängig von der Herstellungsart werden verschiedene Angaben zur genauen Zusammensetzung der Gemische verwendet (Mol-%, Vol.-% etc.). Die Zusammensetzung nach Mol-% ist dabei direkt rückführbar auf das internationale Einheitensystem, da sie druck- und temperaturunabhängig ist und weltweit, umgebungsunabhängig Anwendung findet.<sup>1</sup>

Für das Mischen und die Bereitstellung von Alternativen Gasen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Je nach Anwendungsfall haben alle Varianten ihre dargelegten Vor- und Nachteile und weisen eine hohe Genauigkeit auf, um die spezifizierten Füllgenauigkeiten der Hersteller einzuhalten.

Der nächste Beitrag des Guides befasst sich schwerpunktmäßig mit dem fachgemäßen Handling Alternativer Gase. Zusätzlich wird auf die technischen Möglichkeiten zum prozesssicheren Einsatz und Vertauschungssicherheit auf die Gasarten untereinander eingegangen.

### ■ 3. Literaturverzeichnis

(1) Michael M. Walter, Diana Leguizamon, Louis Maksoud, Thomas Berteloot, Yannick Kieffel, John Owens, Ang Xiao, Jason Bonk, Mike Delorme. Low temperature behaviour and dielectric performance of Fluoronitrile/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixture. Cigre 2020.



ONE VISION. ZERO EMISSIONS.



SF <sub>6</sub> -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

