

Transformatoröle.

Von Dr. von der HEYDEN und Dr. TYPKE.

Chem. Laboratorium der AEG Transformatoren-Fabrik
Berlin-Oberschöneweide.

(Eingeg. 28./7. 1924.)

I. Wesen der Transformatoröle.

1. Zweck der Öle und deshalb zu stellende Anforderungen.

Die Transformatoröle haben zwei verschiedene Zwecke zu erfüllen: Erstens dienen sie zur Isolierung, zweitens zur Kühlung der Transformatoren. Gut gereinigtes, getrocknetes Mineral- oder Harzöl besitzt eine größere Durchschlagsfestigkeit als die Luft; Transformatoren, in denen die zu isolierenden Teile unter Öl stehen, können in erheblich gedrängterer Form resp. für größere Leistungen gebaut werden als sogenannte Lufttransformatoren. Eine möglichst große Durchschlagsfestigkeit ist deshalb erwünscht, eine Mindestgrenze muß unbedingt gefordert werden.

Der zweite Zweck der Transformatoröle ist die Kühlung der Transformatoren. Der überwiegende Teil der Wärme wird durch Strömung fortgeführt; das Öl wird in Ölkühlern resp. an den Wandungen des Transformatorkastens oder dort angebrachten Kühlrippen wieder abgekühlt. Daneben spielt die Wärmeleitung nur eine untergeordnete Rolle. Die Unterschiede der spezifischen Wärmen der Öle sind gering und fallen nicht ins Gewicht, niedrige Viscosität bei der Betriebstemperatur ist nötig.

Aus diesen beiden an das Öl zu stellenden Anforderungen: Große Isolierfähigkeit und geringe Zähflüssigkeit um einen schnellen Wärmetransport zu bewirken, die selbstverständlich während einer langen Betriebsdauer erfüllt werden sollen, ergeben sich zwanglos die meisten übrigen an ein Transformatoröl zu stellenden Anforderungen: Tiefer Stockpunkt, denn getrocknetes Öl würde sich, zumal wenn Transformator und Kühler voneinander getrennt sind, leicht partiell überhitzen; Klarheit, denn suspendierte Partikel würden Durchschläge leicht einleiten, besonders wenn das Öl feucht ist; Säurefreiheit, denn ein zu großer Säuregehalt würde auf die anderen Isoliermaterialien zerstörend einwirken, außerdem neigen stark saure Öle zur Asphalt- und Schlamm-Bildung, die den Wärmeaustausch, sowie zur Wasserabspaltung, die die Isolierfähigkeit beeinträchtigen würde. Das Hauptmerkmal für die Neigung neuer Öle¹⁾ zur Oxydation und Versäuerung ebenso wie zur Asphalt- und Schlamm-Bildung sowie zur Wasserabspaltung ist jedoch die Verteerungszahl, die sich sowohl in der von der Vereinigung der Elektrizitätswerke²⁾ festgelegten Form, wie in Modifikationen, die auf eine Abkürzung der Ausführungsdauer im wesentlichen für die betriebsmäßige Prüfung hinzielen (Verteerungszahl nach Schwarz-Marcusson, Natriumsuperoxydzahl der AEG) — es soll hier nicht näher darauf eingegangen werden — als relativ leicht durchführbare und durchaus brauchbare Methode erwiesen hat. Eine niedrige Verteerungszahl ist infolgedessen die wichtigste an ein neues Öl zu stellende Anforderung.

¹⁾ Unter neuem Öl ist ein Öl zu verstehen, wie es in Kesselwagen oder Eisenfässern von der Raffinerie angeliefert wird. Vor der Bestimmung der Verteerungszahl darf das Öl nicht gekocht werden.

²⁾ Vgl. Elektrotechn. Z. 1923, 25 u. 51.

2. Art der Öle und Eigenschaften frischer Öle.

Es werden zwei Arten von Ölen verwandt: Harzöle und Mineralöle³⁾. Harzöle wurden früher oftmals zur Füllung von Transformatoren benutzt, sie neigen weniger zu Veränderungen als Mineralöle und haben daher eine längere Lebensdauer. Durch Maßnahmen, die später besprochen werden, hat man die Lebensdauer der Mineralöle außerordentlich erhöht. Zudem weicht man des hohen Preises wegen jetzt von der Verwendung von Harzölen in Transformatoren ab. Es wird daher im folgenden nur noch auf Mineralöle Bezug genommen.

Die verwandten Mineralöle sind verschiedener Herkunft. Die besten Erfahrungen hat man im allgemeinen mit russischen Transformatorölen gemacht; die russischen Öle lassen sich leichter und unter geringen Verlusten raffinieren als die meisten anderen Öle und neigen wenig zu Veränderungen. Außerdem besitzen sie einen sehr niedrigen Stockpunkt. Ein großer Teil der gegenwärtig im Handel befindlichen Transformatoröle ist amerikanischer Herkunft; auch aus deutschen Rohölen lassen sich gute Transformatoröle herstellen, nur ist deren Menge durch die geringe Rohölproduktion in Deutschland begrenzt. Inwieweit Transformatoröle aus anderen Erdölgebieten, wie Südamerika, Holländisch-Indien u. a. (Polen und Rumänien dürften gegenwärtig ausgeschaltet sein) in Deutschland verwandt werden, läßt sich nicht übersehen.

3. Alterungserscheinungen der Öle und ihre Ursachen.

Im Gebrauche verändern sich die Öle, die Ursachen sind verschiedene. In hohem Grade wirkt der Luftsauerstoff auf das Öl ein. Es hat sich gezeigt, daß eine ganze Anzahl im Transformator vorhandener Materialien in katalytischer Weise die Veränderungen des Öles beschleunigen. In erster Linie sind dies die Metalle, nicht nur das Kupfer, das im allgemeinen als schuldiger Teil angesehen wird, sondern in erheblichem Maße auch das Eisen, das in weit größerer Oberfläche in den Transformatoren enthalten ist⁴⁾. Auch bei einer Anzahl anderer im Transformator verwandter Materialien ist in bisher noch nicht veröffentlichten Versuchen ein wenig günstiger Einfluß auf das Öl festgestellt worden. Einen ganz besonders ungünstigen Einfluß üben in den Kästen oder auf den Bändern befindliche Schlammteilchen aus.

Das Öl versäuert zunächst, es bilden sich die verschiedensten Oxydationsprodukte bis zu den Säuren, daneben tritt wahrscheinlich durch Kondensation der gebildeten Oxydationsprodukte Bildung von Asphaltstoffen ein. Die Säuren bilden mit den Metallen Seifen, so daß man im Transformator Schlamm oft einen bedeutenden Prozentsatz derselben feststellen kann. Bei den Veränderungsvorgängen spaltet sich oft Wasser ab, so daß die Öle feucht werden und zu Durchschlägen neigen. Die Transformatoröle dicken sich nach längerem Betriebe

³⁾ Unter Mineralölen werden sowohl Erdölprodukte als auch Stein- und Braunkohlenteeröle verstanden. Hier handelt es sich, wenn von Mineralölen gesprochen wird, nur um Erdölprodukte; aus Teeren hat man noch keine brauchbaren Transformatoröle herstellen können.

⁴⁾ Vgl. Petroleum XX, Nr. 9: von der Heyden u. Typke, Einwirkung von Metallen und Metallkombinationen auf Transformatoröle.

merklich ein, die Verdampfung spielt dabei keine wesentliche Rolle; die Erhöhung der Viscosität dürfte im wesentlichen auf die Oxydation in Gegenwart von Seifen zurückzuführen sein ⁵⁾).

II. Behandlung der Transformatorenöle vor dem Betriebe und während des Betriebes.

1. Vorbehandlung.

a) Raffination.

Die Transformatorenöle müssen eine große Beständigkeit gegen jede Veränderung aufweisen, deshalb ist es nötig, aus denselben alle Stoffe, die zu Veränderungen neigen, zu entfernen. Dies geschieht durch die sogenannte Raffination. Die Raffination von Transformatorenöl wird für gewöhnlich mit Lauge und Schwefelsäure vorgenommen; manche Ölsorten entsprechen schon nach einer Laugung den an Transformatorenöl zu stellenden Anforderungen. Bei der Raffination mit Schwefelsäure ist zu beachten, daß durchaus nicht immer das am weitestgehend raffinierte Öl das beste Transformatorenöl ist, sondern daß zu intensiv raffinierte Öle, besonders übersäuerte Öle, außerordentlich stark zu Veränderungen durch Oxydation neigen. Brauchbare Transformatorenöle, die aus bestimmten Erdölsorten lediglich durch eine Filtration über Kohle oder Fullererde ohne sonstige Raffination hergestellt werden, befinden sich ebenfalls im Handel, sind jedoch wegen der Hochwertigkeit des Ausgangsproduktes weit teurer als andere Öle. Durch die Verfahren zur Reinigung mit selektiven Lösungsmitteln haben anscheinend noch keine den Lieferungsbedingungen entsprechenden Transformatorenöle hergestellt werden können. Das liegt in der Natur des Verfahrens, weil dadurch, daß sich stets ein Verteilungsverhältnis der zu entfernenden Stoffe im Lösungsmittel-Öl resp. Öl-Lösungsmittelgemisch einstellt, eine restlose Entfernung dieser Stoffe gar nicht oder nur nach mehrmaliger Wiederholung eintritt. Mit schwefliger Säure sollen in letzter Zeit Fortschritte erzielt worden sein. Auf einen Punkt muß noch einmal besonders hingewiesen werden: Die Farbe des Öles ist kein Kriterium für seine Güte. Gerade relativ dunkle, schwach ausraffinierte Öle zeigen in den meisten Fällen eine größere Beständigkeit gegen Veränderungen als sehr helle Öle.

b) Trocknung sowie Entfernung und Fernhalten von Sauerstoffen.

Da die Öle meist in Kesselwagen geliefert werden oder sonstwie Gelegenheit zum Anziehen von Wasser haben, müssen sie zur Erzielung einer genügenden Isolierfähigkeit vor dem Einfüllen in den Transformator getrocknet werden. Dies geschieht durch ein längeres Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Wassers. Da jedes etwaige Überhitzen des Öles schädlich ist, wird die Trocknung zweckmäßig unter Vakuum vorgenommen. Dabei ist für möglichsten Luftabschluß zu sorgen ⁶⁾).

⁵⁾ Vgl. von der Heyden u. Typke, Einiges über die Untersuchung von Automobilzylinderölen. Allgem. Öl- u. Fettztg. 20. Jahrg., Nr. 36 u. 43.

⁶⁾ Verschiedene Autoren, vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, sind der Ansicht, daß mit steigender Temperatur auch die Wasseraufnahmefähigkeit der Erdölprodukte zunimmt. Das würde ein weiterer Grund dafür sein, die Entwässerung der Öle im Vakuum bei nicht zu hoher Temperatur vorzunehmen.

2. Behandlung während des Betriebes.

a) Abschluß von Sauerstoff.

Da man erkannt hat, daß der Sauerstoff den ganz überwiegenden Teil der Veränderungen des Öles veranlaßt hat, ist man bestrebt, den Zutritt der Luft nach Möglichkeit auszuschalten. Deshalb werden die Transformatorenkästen jetzt meistens mit einem Ausdehnungsgefäß versehen. Der Transformator ist durch ein Rohr mit einem liegenden Gefäß verbunden, das groß genug ist, um das bei Erwärmung des Transformators durch die Ausdehnung des Volumens überstehende Öl aufzunehmen. Der ganze Transformator wird so weit gefüllt, daß in der Kälte bereits etwas Öl in dem Ausdehnungsgefäß ist. Es wird durch diese Vorrichtung verhindert, daß dasjenige Öl, das durch die Leerlaufverluste des Transformators erhitzt ist, direkt mit der Luft in Berührung tritt.

Die General Electric Company schlägt vor, Transformatoren oberhalb des Öles mit einer indifferenten Gasatmosphäre zu füllen.

Durch frühere Untersuchungen ⁷⁾ ist bekannt, daß Mineralöle imstande sind, beträchtliche Mengen Luft zu lösen. Versuche im Chemischen Laboratorium der AEG-Transformatoren-Fabrik ergaben, daß man dadurch, daß man den im Öl enthaltenen Luftsauerstoff durch indifferentes Gas, wie Stickstoff oder Kohlensäure verdrängt, Öle erhält, die nicht mehr zu Veränderungen neigen und auch von Metallen nicht mehr katalytisch beeinflusst werden. Das Einleiten von indifferentem Gas kann während des Trocknens geschehen, wobei sich das Wasser besonders leicht entfernen läßt, es kann aber auch mit besonderem Vorteil für die Beschaffenheit des Öles schon vor oder während der Raffination vorgenommen werden. Es ist auf diese Weise möglich, Transformatoren mit derselben Verteerungszahl abzuliefern wie das Öl von der Raffinerie angeliefert wird.

b) Andere Mittel zur Hintanhaltung der Verteerung.

Eine Reihe von Versuchen hatten ergeben, daß fast alle Metalle und eine große Anzahl anderer Stoffe ⁸⁾ einen ungünstigen katalytischen Einfluß auf das Öl haben. Diesen Einfluß kann man dadurch vermeiden, daß man einerseits sehr ungünstig wirkende Stoffe ausschaltet oder andererseits z. B. das Kupfer bebändert oder verzinnt, die Eisenteile mit Lack bestreicht und andres mehr.

Ein weiterer Weg wäre der, Stoffe in den Transformator zu bringen, die die ungünstige Wirkung der vorbenannten Stoffe aufheben. Die Erhitzungsversuche mit Metallen hatten ergeben, daß bestimmte Metalle bei gleichzeitiger Anwesenheit relativ günstig wirken, es ließe sich also vielleicht durch geeignete Auswahl der Metalle eine Verbesserung erreichen; als erheblich wirksamer erwiesen sich jedoch, wie Erhitzungsversuche mit einer Reihe von Salzen im Chemischen Laboratorium der AEG-Transformatorenfabrik ergaben ⁹⁾, die Oxyde, Carbonate und Silicate basischer und amphoterer Natur. Die Wirkung ist wahrscheinlich so zu erklären, daß die primär eintretende Versäuerung des Öles durch die sofortige Abstumpfung im Entstehen wieder aufgehoben wird, und es dadurch gar nicht erst zu weitergehenden Veränderungen kommt. Daneben spielt vielleicht ein direkter hemmender katalytischer Einfluß eine Rolle. Jedenfalls erfolgen bei Gegenwart dieser Stoffe auch bei gleich-

⁷⁾ Vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I.

⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ Vgl. von der Heyden u. Typke, Erhitzung von Transformatorenöl mit verschiedenen Salzen. Petroleum, Bd. XX, H. 20.

zeitiger Anwesenheit ungünstig wirkender Metalle, wie Kupfer, Veränderungen gar nicht oder nur in stark verlangsamer Weise.

III. Prüfung der Transformatorenöle.

1. Lieferungsbedingungen und Prüfung neuer Öle.

Die zurzeit gültigen Lieferungsbedingungen finden sich in der Elektrotechnischen Zeitschrift 1923, Nr. 25 und 51.

2. Grenzen der Verwendbarkeit gebrauchter Öle.

Die Verteerungszahl kann für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines gebrauchten Transformatorenöles nicht herangezogen werden, weil sie erstens nur zur Prüfung neuer Öle bestimmt ist und ein Bild geben soll, wie sich die Öle im Betrieb verhalten werden, und weil sich zweitens erfahrungsgemäß bei der Verteerung gebrauchter Öle hochmolekulare Schlammstoffe bilden, die nicht mehr in der Kießlingschen Lauge löslich sind.

Als Kriterium für die weitere Verwendbarkeit eines gebrauchten Transformatorenöles gilt in erster Linie die Säurezahl; es empfiehlt sich nicht, Öle mit einer Säurezahl von mehr als 1,4 weiter zu verwenden, da dann die Gefahr vorliegt, daß die Isolierungen in erheblichem Maße angegriffen werden. Die zweite Bedingung ist die, daß die Viscosität des gebrauchten Öles sich nicht zu stark erhöht haben darf, da sonst keine ausreichende Kühlung des Transformators gewährleistet ist; die oberste Grenze der Viscosität sind 10 Englergrade bei 20°. Die Durchschlagsfestigkeit ist ebenfalls zu prüfen, doch ist darauf hinzuweisen, daß nach unseren Erfahrungen jedes reine Öl, d. h. wenn es sorgfältig getrocknet und durch Filtration von mechanischen Verunreinigungen befreit worden ist, die notwendige Durchschlagsfestigkeit besitzt, auch wenn es an sich noch so schlecht ist.

Daneben ist eine Prüfung der gebrauchten Öle auf die sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie Flammpunkt, wünschenswert, da verschiedentlich beobachtet worden ist, daß zum Nachfüllen der Transformatoren ungeeignete Öle verwendet worden sind. [A. 154.]

Physikalisch-chemische Studien an medizinischen Silberpräparaten.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.

Von H. SCHLEE und W. THIESSENHUSEN.

(Fortsetzung und Schluß von Seite 845.)

IV. Physikalisch-chemische Studien an selbsthergestellten Silberpräparaten.

Die kolloiden Silberpräparate des Handels enthalten stets Schutzstoffe, durch die eine größere Haltbarkeit der Präparate gewährleistet ist. Diese meist aus Eiweißstoffen bestehenden Schutzkolloide bedingen zum Teil das charakteristische Verhalten der Silberpräparate. Die Größe ihres Einflusses läßt sich jedoch bei der komplizierten Zusammensetzung dieser Schutzstoffe kaum feststellen. Deshalb wurden Silberkolloide untersucht, die keine anderen Bestandteile, vor allem keine Schutzkolloide enthielten. Da solche Präparate nur sehr kurze Zeit haltbar und infolgedessen im Handel nicht erhältlich sind, erschien es notwendig, sie selbst zu bereiten.

Tabelle 19. Silberhydrosole der I. Reihe. Hergestellt durch Zerstäuben von 2 mm dickem Silberdraht in je 200 ccm Leitfähigkeitswasser ($K_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$).

Nr. des Hydrosoles	Zeitdauer der Zerstäubung (Minuten)	Farbe des Hydrosoles		Silbergehalt des Hydrosoles				Elektrische Messungen			Ultramikroskopische Messungen						
		im durchfallenden Licht	im auffallenden Licht	in 100 ccm	berechnet für 1 l	vAg	mg-Atom in 1 l	ϵ_c	[Ag] be-rechnet aus ϵ_c	$\%_{20}$	Silber-gehalt (mg in 1 cmm)	Ver-dün-nung des Hydro-sols zum Zählen	Teilchenzahl	Lineardurchmesser eines Teilchens ($\mu\mu$)			
				ge-wichts-analytisch (mg)	ge-wichts-analytisch (mg)	titri-metrisch (mg)	titri-metrisch (mg)	(Millivolt)	(mg-Ion in 1 l)	(cm ⁻¹ . Ohm ⁻¹)	[K ₀ =0,6 · 10 ⁻⁶]	[c]	15	in 450 μ^3 (Mittelwert aus 80 Zählungen) [m]	in 1 ccm des Ausgangshydro-sols [n]	[d]	
I	2			5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	16	17	18	
II	5	grünlich-gelb	im auffallenden Licht	1,4	1,4	14	14	7,7 · 10 ⁸	1,3 · 10 ⁻¹	266	5,1 · 10 ⁻³	7,9 · 10 ⁻⁶	1,4 · 10 ⁻⁵	1 : 20	3,27	1 · 10 ⁸	21
III	10	bräunlich-grünlich-gelb	bräunlich-grünlich-gelb, schwach fluoreszierend	2,8	2,8	28	28	3,9 · 10 ⁸	2,6 · 10 ⁻¹	282	9,8 · 10 ⁻²	1,1 · 10 ⁻⁶	2,8 · 10 ⁻⁵	1 : 40	4,19	4 · 10 ⁸	19
IV	20	bräunlich-grün	bläulich-grün, mit bläulich-grauem Schimmer	5,9	5,9	59	59	1,8 · 10 ⁸	5,5 · 10 ⁻¹	276	7,7 · 10 ⁻²	3,1 · 10 ⁻⁶	5,9 · 10 ⁻⁵	1 : 80	3,71	7 · 10 ⁸	20
	40	grünlich-braun	blau-grau	10,4	9,7	104	97	1,1 · 10 ⁸	9,0 · 10 ⁻¹	285	1,1 · 10 ⁻¹	3,4 · 10 ⁻⁶	9,7 · 10 ⁻⁵	1 : 160	3,46	12 · 10 ⁸	20