

Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins
Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke
Band: 62 (1971)
Heft: 25

Artikel: Inhibierte Isolieröle
Autor: Schober, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-915884>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 03.04.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Inhibierte Isolieröle

Von J. Schober, Baden

621.315.615.2

1. Einleitung

Wie in [1]¹⁾ ausgeführt wurde, kann das Isolationssystem ölgefüllter Hochspannungsgeräte infolge der durch hohe Temperaturen unterstützten Oxidation des Isolieröles hinsichtlich seiner Eigenschaften als Dielektrikum so stark verändert werden, dass die Betriebssicherheit der Apparate auf die Dauer in Frage gestellt wird. Dieser mit «Alterung» bezeichnete Vorgang lässt sich durch folgende Massnahmen wirksam unterbinden oder verzögern:

- a) Schutz des Öles durch teilweisen oder vollständigen Abschluss des Transformators gegen Luftsauerstoff [2; 3].
- b) Verzögerung der Alterung durch Unschädlichmachen der sie beschleunigenden öllöslichen Kupferverbindungen. Man erreicht dies durch den Zusatz von «Desaktivatoren», die die bereits im Öl gelösten Kupferverbindungen unwirksam machen, oder besser durch «Passivatoren», die das In-Lösung-Gehen des Kupfers überhaupt verhindern.
- c) Verzögerung der Alterung durch Unterbrechen der über viele Stufen verlaufenden Öloxidation [4; 5] innerhalb der ersten Phase der Oxidation mittels «Inhibitoren».

Dieser «Inhibierung» des Isolieröles fällt somit eine wichtige Rolle zu. Über die theoretischen Grundlagen hiezu finden sich bereits umfassende Erörterungen in der Literatur [4; 5], so dass hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

Der vorliegende Artikel wendet sich vor allem an den Anwender von Isolierölen und soll ihn mit den praktischen Auswirkungen, der Durchführung und der damit verbundenen Problematik der Inhibierung von Isolierölen vertraut machen.

2. Praktische Auswirkungen der Inhibierung

2.1 Das Alterungsverhalten inhibierter Isolieröle

Der Inhibitor unterbricht die bei der Öloxidation ablaufende Reaktionskette, indem er die aktiven Zwischenglieder dieser Kette, die «Radikale», blockiert und damit unwirksam macht.

Verfolgt man den Alterungsverlauf eines inhibierten Öles über eine gewisse Zeit, dann ergibt sich das in Fig. 1, Kurve 2, gezeigte Bild²⁾. Man unterscheidet darin zwei Phasen. Die erste Phase, in deren Verlauf praktisch keine sichtbare Oxidation stattfindet, wird «Induktionsphase» genannt. Die zweite stellt die eigentliche Oxidationsphase dar. Der zuerst stark ansteigende Kurvenverlauf der Oxidationsphase kann später infolge verschiedener Sekundärvorgänge wieder flacher verlaufen.

Ein Vergleich des Alterungsverlaufes eines inhibierten Isolieröles (Kurve 2) mit dem des nichtinhibierten Grundöles (Kurve 1) lässt erkennen, dass sich die beiden Kurven nur in der Dauer der Induktionsperioden unterscheiden.

¹⁾ Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

²⁾ Es muss darauf hingewiesen werden, dass hier der besseren Übersicht wegen ein stark vereinfachtes Modell gewählt wurde. Der Alterungsverlauf kann tatsächlich je nach der Art des Öles, den Alterungsbedingungen und den gewählten Alterungskriterien ganz anders aussehen.

2.2 Vorteile der Inhibierung

Die mit der Inhibierung von Isolierölen verbundene Verlängerung der Induktionsphase lässt sich auf verschiedene Weise nutzen. Man kann einerseits, wie bisher üblich, das Ende der Gebrauchsdauer eines Öles durch einen bestimmten, durch elektrische oder chemische Kennwerte charakterisierten Alterungszustand des Öles festsetzen. In diesem Fall wird die Lebensdauer des Öles also lediglich um die durch den Inhibitor bewirkte Induktionsphase verlängert. Ist das Ende der Gebrauchsdauer des Öles erreicht, werden Revisionsmassnahmen (Reinigung des Aktivteils, Regenerierung oder Neuölfüllung) notwendig. Bei diesem Vorgehen rechnet man heute bei Einsatz der heute üblichen Öle mit guter natürlicher Alterungsstabilität mit einer gegenüber nicht inhibierten Ölen zwei- bis zweieinhalbfachen Gebrauchsdauer.

Andererseits ist es aber möglich, die Gebrauchsdauer des Öles durch die Dauer der Induktionsphase festzulegen. Das hätte den Vorteil, dass das Öl am Ende seiner Gebrauchsdauer einen elektrischen und chemischen Zustand aufwiese, der dem des Neuöles noch sehr nahe käme. Das bedeutet ferner, dass auch die Festisolation weitgehend frei von Ölalterungsprodukten bliebe. Möglicherweise könnte man nun einfach einen neuen Inhibitor zusetzen und damit das Einsetzen der Ölalterung um eine weitere Induktionsphase hinausschieben. Sollte das nicht zum gewünschten Erfolg führen oder wegen anderweitiger ins Öl gelangter Verunreinigungen nicht erwünscht sein, genügte ein einmaliger Durchlauf durch eine Regenerieranlage oder ein einfacher Ölwechsel, um dem Transformator wieder einen quasi neuwertigen Zustand zu verleihen (von einer gewissen thermischen Alterung der Festisolation soll hier einmal abgesehen werden).

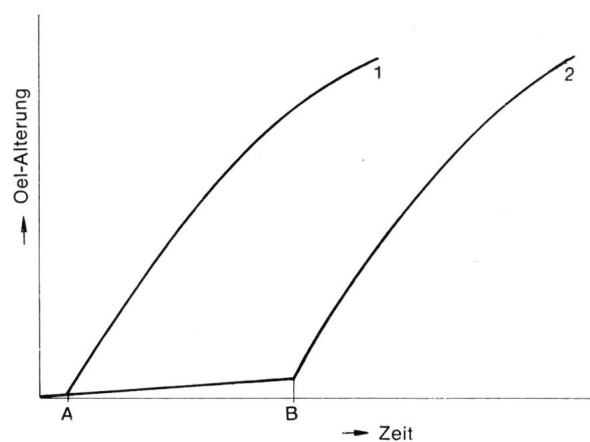


Fig. 1

Vergleich des Alterungsverlaufes eines inhibierten Isolieröles mit dem des nichtinhibierten Grundöles

1 Alterungsverlauf des nichtinhibierten Grundöles

2 Alterungsverlauf des inhibierten Öles

A Induktionsperiode des nichtinhibierten Grundöles; B Induktionsperiode des inhibierten Öles

Öl Nr. 1)	Kennwerte der nichtinhibierten Grundöle nach der CEI-/Alterung (164 h bei 100 °C)				Alterungsverhalten der mit 0,3% DBPC inhibierten Öle		
	Neutralisa- tionszahl mg KOH/g	Grenzflächen- spannung dyn/cm	Schlammgehalt %	tg δ bei 90° C %	nach der CEI-/Alterung		Induktions- periode h ²⁾
					Inhibitor- gehalt %	tg δ bei 90 °C %	
1	9,8	5,5	0,165	78	0,20	0,26	192
6	10,0	8,0	—	90	0,20	0,55	153
8	0,15	14,8	0,015	12	0,21	3,1	130
10	0,10	18,9	0,016	2,9	0,17	0,75	110
12	0,22	15,6	0,026	2,7	0,16	1,75	89
15	0,32	14,5	0,030	6,2	0,15	10,4	65
16	0,19	16,8	0,014	2,3	2,3	1,7	85

¹⁾ Die Numerierung der Öle bezieht sich auf Tabelle II.

²⁾ Gemessen nach der modifizierten CEI-Methode (siehe Abschnitt 4.3).

Da sich das Ende der Induktionsphase eines im Betrieb befindlichen Öles hinreichend sicher voraussagen lassen sollte (siehe weiter unten), sofern gleichbleibende Betriebsbedingungen vorausgesetzt werden können, könnten die notwendigen Revisionsmassnahmen hinlänglich langfristig vorausgeplant werden.

3. Die Inhibierung

3.1 Anforderungen an den Inhibitor

Von der Schmierstofftechnik her ist eine grosse Anzahl gut wirksamer Oxidationsinhibitoren bekannt. Ihre Verwendbarkeit für die Inhibierung von Isolierölen wird jedoch durch die zusätzlichen Anforderungen, die sich aus dem Verwendungszweck ergeben, stark eingeschränkt.

Ein vollständiges Pflichtenheft für Isolieröl-Inhibitoren wurde an anderer Stelle schon einmal aufgestellt [5]. Folgende Anforderungen erscheinen dabei besonders wichtig:

a) Weder der Inhibitor noch seine Oxidationsprodukte dürfen die technischen Eigenschaften des zu inhibierenden Öles negativ beeinflussen.

b) Der Inhibitor darf keine unerwünschten Nebenwirkungen auf die Festisolierung ausüben und von dieser nicht so stark adsorbiert werden, dass er damit unwirksam gemacht werden könnte.

c) Der Inhibitor wie auch seine Oxidationsprodukte müssen gut und rückstandslos im Öl löslich sein.

d) Der Inhibitor soll möglichst wenig flüchtig sein, um dem Öl während der verschiedenen Vakuumbehandlungen, denen es unterworfen wird, nicht entzogen zu werden.

Diese Anforderungen werden vom Ditertiärbutyl-para-Kresol (im folgenden «DBPC» genannt) hinreichend gut erfüllt. Daher findet dieser Inhibitor in Isolierölen vorwiegend Verwendung.

Daneben wird auch noch das β -Naphthyl-Phenyl-Amin verwendet, das allerdings nach den wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen des Autors im Hinblick auf das elektrische Verhalten des damit inhibierten Öles noch Wünsche offen lässt. Bei der künstlichen Alterung zeigen damit inhibierte Öle nämlich eine ausgeprägte Tendenz zu höheren dielektrischen Verlusten. Solche Öle sind jedoch praktisch im Einsatz und haben sich dem Vernehmen nach bisher gut verhalten. In der Schweiz sollte jedoch der Einheitlichkeit wegen nach Möglichkeit ausschliesslich das DBPC Verwendung finden.

3.2 Anforderungen an das Grundöl

Die durch eine Inhibierung erreichbare Verlängerung der Induktionsphase, d. h. der Erfolg einer Inhibierung hängt stark

von der Art des verwendeten Grundöles ab. Der bisherigen Erfahrung des Autors nach ist es nun so, dass Öle, die gut auf einen Inhibitor ansprechen, bei der Alterungsprüfung ohne Inhibitorzusatz bzw. nach Verbrauch des Inhibitors bemerkenswert schlecht abschneiden, während eine Inhibierung von Ölen mit guter «natürlicher» Alterungsbeständigkeit in der Regel bestenfalls zu mittelmässigen Ergebnissen führt.

Die in Tabelle I wiedergegebene Gegenüberstellung der Induktionsperioden inhibierter Öle mit dem Alterungsverhalten der nichtinhibierten Grundöle zeigt das sehr deutlich.

Diese Sachlage hat zu bewegten Diskussionen der Frage geführt, ob man an das nichtinhibierte, für eine Inhibierung vorgesehene Grundöl überhaupt irgendwelche, über gewisse Reinheitsanforderungen hinausgehende Ansprüche stellen soll. Dabei werden die folgenden beiden Meinungen vertreten:

a) Eine grosse Alterungsgeschwindigkeit nach Verbrauch des Inhibitors ist gefährlich, da der Zeitpunkt, in dem das Öl ausgewechselt werden müsste, leicht verpasst werden kann, was grosse Konsequenzen zur Folge hätte. Daher sollten die normalerweise mit Inhibitoren verwendeten Öle auch ohne Inhibitorzusatz hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit mindestens den in CEI-Publikation No 296.1969 festgelegten Spezifikationen entsprechen.

b) Für die Qualität eines inhibierten Öles ist hinsichtlich der Alterungsgeschwindigkeit ausschliesslich die Länge der Induktionsperiode massgebend. Daher ist es nicht gerechtfertigt, bestimmte Anforderungen an das Alterungsverhalten solcher nichtinhibierter Öle zu stellen, die ausschliesslich inhibiert Verwendung finden [6; 7].

Stützt man sich auf die bisherigen Erfahrungen mit inhibierten Ölen, dann ergeben sich für das Alterungsverhalten zwei Alternativen, wie sie in Fig. 2 schematisch skizziert sind. Kurve A charakterisiert den Alterungsverlauf eines inhibierten Öles mit guter natürlicher Alterungsbeständigkeit, jedoch nur mittlerer Inhibierbarkeit, während Kurve B den Alterungsverlauf eines Öles mit extrem guter Inhibierbarkeit wiedergibt. Unter «Inhibierbarkeit» ist hier die durch Inhibierung erreichbare Verlängerung der Induktionsphase zu verstehen. Welcher der beiden Alternativen man den Vorzug geben soll, ist eine Ermessensfrage, die u. a. auch davon abhängt, zu welcher der beiden unter 2.2 wiedergegebenen Definitionen für die Gebrauchsdauer eines Transformatorenöles man sich bekennen will. Da der Schnittpunkt der beiden Alterungskurven zumindest bei der künstlichen Alterungsprüfung oberhalb der üblicherweise für den Alterungszustand von Transformatorenölen angegebenen Grenzwerte liegt (mit der Befolgung des zweiten

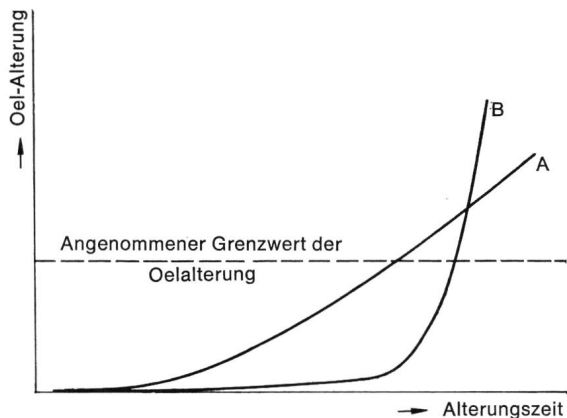


Fig. 2

Vergleich des Alterungsverhaltens zweier inhibierter Öle

A Öl mit guter «natürlicher Alterungsbeständigkeit», jedoch mit schlechter «inhibitor response»; B Öl mit guter «inhibitor response»

der beiden oben angeführten Prinzipien also keine Verkürzung der Gebrauchsdauer des Öles verbunden ist), und da sich der Inhibitorverbrauch eines inhibierten Betriebsöles mindestens ebenso genau verfolgen lässt wie der Alterungsverlauf eines nichtinhibierten Öles, sollten für die Beurteilung der Qualität eines inhibierten Öles nur solche Kriterien herangezogen werden, die bei der Prüfung des inhibierten Öles gewonnen worden sind.

3.3 Die Durchführung der Inhibierung

Um Fehlschläge zu vermeiden, sollte jedes zu inhibierende Öl auf seine Inhibierbarkeit untersucht werden, sofern die Qualität des Öles nicht bekannt ist oder die Inhibierung an einem Öl erfolgen soll, das bereits gewisse Zeit in Betrieb gestanden hat. Entsprechende Prüfmethode werden weiter unten angegeben. Besondere Vorsicht ist geboten, wenn der Verdacht besteht, dass das betreffende Öl bereits einen Inhibitor enthält, da sich Inhibitoren verschiedenen Typs in ihrer Wirkung gegenseitig aufheben können.

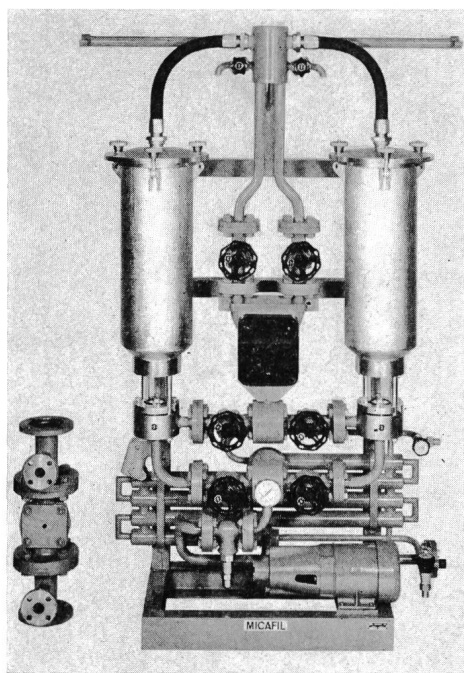


Fig. 3

Anlage zur Inhibierung von Isolierölen

Bei Verwendung von DBPC empfiehlt sich im allgemeinen ein Zusatz von 0,3 %. Um zu verhindern, dass der Inhibitor ungelöst auf den Wicklungen oder am Boden des Transformatorontanks liegen bleibt, wird er am besten in Form einer konzentrierten Stammlösung zugesetzt. Dazu wird die für die Transformatorfüllung erforderliche Inhibitormenge in soviel des zu inhibierenden Öles gelöst, dass die Konzentration ca. 5 % beträgt. Um den Lösungsvorgang zu beschleunigen, kann das vorgelegte Öl auf 45...50 °C erwärmt werden.

Nach dem vollständigen Auflösen des Inhibitors wird das Konzentrat der Transformatorfüllung zugesetzt. Konzentrierte Lösungen von DBPC in Isolieröl sollen nach Möglichkeit nicht bei Temperaturen unter 0 °C gelagert werden, da sonst mit einem Auskristallisieren des Inhibitors zu rechnen ist.

Wesentlich eleganter lässt sich die Inhibierung jedoch im Zuge der Erstfüllung oder einer Ölaufbereitung (Entgasung,

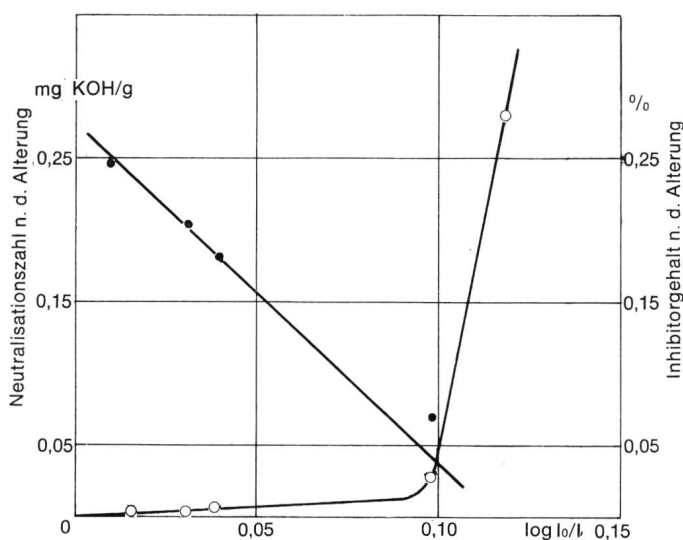


Fig. 4

Inhibitorgehalt und Neutralisationszahl nachträglich inhibierter Öle nach der CEI-Alterung in Abhängigkeit von der Konzentration der Alterungsstoffe vor der Inhibierung, gemessen durch die IR-Absorption bei der Wellenzahl 1710 cm⁻¹

● Inhibitorgehalt; ○ Neutralisationszahl; I₀ Durchlässigkeit des Neuöles bei Wellenzahl 1710 cm⁻¹; I Durchlässigkeit des gealterten Öles bei Wellenzahl 1710 cm⁻¹

Trocknung) mittels einer an die Aufbereitungsanlage angeschlossenen Inhibiereinrichtung durchführen (Fig. 3). Dazu wird die zur Inhibierung notwendige Menge Inhibitor in die dafür vorgesehenen Behälter eingefüllt und das Öl hindurchgeleitet. Ein Ansetzen von Konzentraten usw. ist hier nicht notwendig.

Inhibierte Öle sollten als solche gekennzeichnet sein, wobei die Menge und der Typ des verwendeten Inhibitors auf den Gefäßen anzugeben sind.

3.4 Die Inhibierung bereits im Betrieb befindlicher Isolieröle

Wie sich anhand von Fig. 4 zeigen lässt, fällt der Inhibitorgehalt während der künstlichen Alterung nach der CEI-Publikation No 74 um so stärker ab, je weiter die Alterung des Öles vor der nachträglichen Inhibierung fortgeschritten war. (Der Alterungszustand wurde im vorliegenden Fall durch die Intensität der IR-Absorptionsbande bei der Wellenzahl

1710 cm⁻¹ charakterisiert. Dieser Wert ist ein Mass für den Gehalt an Oxidationsprodukten im Öl.) Das heisst also, dass die volle Wirksamkeit des Inhibitors nur dann erreicht werden kann, wenn das Öl von vorneherein inhibiert eingesetzt wird. Das schliesst jedoch die Nützlichkeit einer eventuellen nachträglichen Inhibierung bereits in Betrieb befindlicher Öle nicht aus. Inwieweit sie sich noch lohnt, hängt einerseits vom Ausfall der auf jeden Fall vorgängig durchzuführenden Alterungsprüfung im Labor, andererseits von den jeweiligen betriebstechnischen Gegebenheiten ab und ist daher oftmals eine Ermessensfrage.

Ganz anders ist hingegen die Situation, wenn es darum geht, Transformatoren, deren Ölfüllung regeneriert worden ist, vor dem zu raschen Wiederbeginn der Ölalterung zu schützen. Auch bei sorgfältig durchgeführter Spülung des Transformators verbleiben noch Ölalterungsprodukte in der Festisolation, die sich auf die von neuem einsetzende Alterung des Öles stark beschleunigend auswirken können. Hier ist der Einsatz von inhibierten Ölen also unumgänglich, ganz gleich, ob es sich dabei um das Regenerat oder um ein Neuöl handelt.

4. Prüfung und Beurteilung inhibierter Öle

4.1 Qualitativer Nachweis von Inhibitoren in Isolieröl

Eine einfache Methode zur Prüfung eines Öles auf das Vorhandensein von Oxidationsinhibitoren ist im CEI-Dokument No 296.1969 «Spécification des huiles isolantes neuves pour transformateurs et interrupteurs» beschrieben. Sie beruht darauf, dass die als Reagenz verwendete Molybdän-Phosphorsäure vom phenolischen wie auch aminischen Inhibitor reduziert wird, wodurch das ursprünglich gelbe Reagenz je nach Inhibitor typ einen Farbumschlag nach Blau oder Blaugrün erfährt. Diese Methode ist mit einfachsten Hilfsmitteln (Reagenzglas) durchzuführen und lässt eine grobe Unterscheidung zwischen phenolischen und aminischen Inhibitoren zu.

Wesentlich empfindlicher und in ihren Aussagen spezifischer ist die Dünnschichtchromatographie [7...10]. Nachdem heute beim einschlägigen Fachhandel fertig vorpräparierte Dünnschichtplatten preisgünstig angeboten werden, kommt man auch bei Anwendung dieser Methode mit einem Minimum an apparativem Aufwand aus.

Hinreichend genaue quantitative Bestimmungen des Inhibitorgehaltes in Ölen machen einen wesentlich grösseren apparativen Aufwand erforderlich. Hierzu steht eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung, die sich zum grössten Teil in der Praxis bewährt haben und alle ihre spezifischen Vor- und Nachteile aufweisen, so dass die Wahl der jeweiligen Methode in erster Linie sich danach richten wird, was zur Verfügung steht bzw. inwieweit man das gewählte Instrument noch für andere Untersuchungen einsetzen kann.

Zu den angeführten Methoden gehören:

- a) Colorimetrische Bestimmung phenolischer Inhibitoren nach ASTM D 1473-61T;
- b) Infrarot-Spektroskopie [13];
- c) Gaschromatographie [14; 15];
- d) Polarographie und die Voltametrie [5; 14; 15];
- e) Titrimetrische Bestimmung [16], die jedoch nur auf phenolische Inhibitoren beschränkt ist.

4. Bestimmung und Beurteilung der Alterungsstabilität inhibierter Öle

Es wäre naheliegend, sich auch für die Prüfung inhibierter Öle der Methode für nichtinhibierte Öle nach der CEI-Publi-

Probe Nr.	Inhibitorgehalt			Dielektrische Verluste bei 90 °C		
	vor der Alterung %	nach der Alterung %	relative Abnahme %	vor der Alterung %	nach der Alterung %	Zunahme (absolut) %
1	0,30	0,20	30	0,12	0,26	0,14
2	0,30	0,25	17	0,37	0,51	0,14
3	0,29	0,22	24	0,16	0,40	0,24
4	0,20	0,15	25	0,18	0,33	0,15
5	0,30	0,22	27	0,25	1,91	1,66
6	0,30	0,20	30	0,54	0,55	0,01
7	0,30	0,21	30	0,22	0,80	0,58
8	0,30	0,21	30	0,18	3,1	2,92
9	0,25	0,17	32	0,32	2,2	1,88
10	0,30	0,17	43	0,24	0,75	0,51
11	0,30	0,17	43	0,11	1,2	1,09
12	0,30	0,16	47	0,28	1,75	1,47
13	0,24	0,12	50	4,4	0,99	—
14	0,30	0,15	50	0,20	17,6	17,4
15	0,30	0,15	50	0,30	10,4	10,1
16	0,30	0,14	53	0,20	1,7	1,5
17	0,39	0,18	54	0,11	20,9	20,79
18	0,40	0,18	55	0,11	22,0	21,89
19	0,24	0,10	58	0,24	2,4	2,16
20	0,29	0,12	59	0,13	30,1	29,97
21	0,70	0,25	64	1,02	40,1	39,08
22	0,23	0,08	65	0,28	6,8	6,52
23	0,30	0,09	70	0,41	35,5	35,09
24	0,30	0,06	80	0,57	41,8	41,23
25	0,23	0,00	100	0,36	1,90	1,54
26	0,30	0,00	100	—	12,9	—
27	0,30	0,00	100	0,60	14,5	13,9

kation No 74 «Méthode pour évaluer la stabilité à l'oxydation des huiles isolantes» zu bedienen, indem man die Prüfdauer einfach bis über das Ende der Induktionsperiode ausdehnt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind jedoch mit sehr grossen Unsicherheiten behaftet, da, durch die Prüfanordnung bedingt, ein grosser Teil des Inhibitors durch Verdampfen verlorengehen kann. Namentlich bei den dünnflüssigen Isolierölen sind auch die Verdampfungsverluste des Öles selbst nicht mehr zu vernachlässigen. Ein weiterer Nachteil ist in der gegenüber den nichtinhibierten Ölen stark verlängerten Prüfdauer zu sehen.

Da die Geschwindigkeit des Inhibitorverbrauches mit der «inhibitor-response» des jeweiligen Öles zusammenhängt, kann man sich jedoch so behelfen, dass man auch inhibierte Öle gemäss obiger CEI-Publikation prüft und den während der normalen Alterungszeit von 164 h erfolgten Abfall der Inhibitorkonzentration sowie eventuell aufgetretene Veränderungen der dielektrischen Verluste bestimmt.

Im Laboratorium des Verfassers sind in den letzten 6 Jahren über 20 inhibierte Öle verschiedener Provenienz nach diesem Verfahren geprüft worden. Aus den in Tabelle II zusammengestellten Werten ist ersichtlich, dass sich die Öle zu drei Gruppen zusammenfassen lassen:

- a) Inhibitorabnahme kleiner als 30 % (bezogen auf den Anfangsgehalt); keine nennenswerte Erhöhung der dielektrischen Verluste.
- b) Inhibitorabnahme zwischen 30 und 50 %; teilweise erhöhte dielektrische Verluste.
- c) Inhibitorabnahme über 50 %; teilweise stark erhöhte dielektrische Verluste.

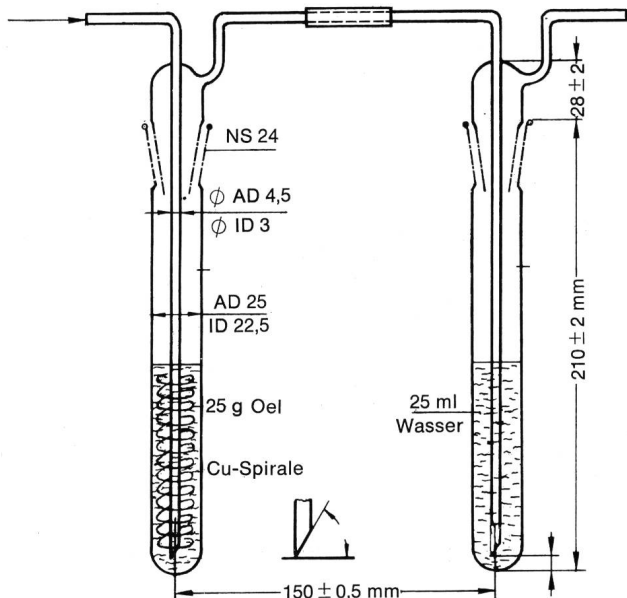


Fig. 5

Glasapparatur zur Prüfung inhibierter Isolieröle nach der modifizierten CEI-Methode

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für den internen Gebrauch festgelegt, dass nur solche inhibierten Öle zur Verwendung freigegeben werden sollen, die vor der Alterung der auch für nichtinhibierte Öle gültigen Spezifikationen entsprechen und nach der normalen CEI-Alterung noch mindestens 50 % ihres ursprünglichen Inhibitorgehaltes aufweisen, wobei der Verlustfaktor des gealterten Öles bei 90 °C nicht höher als 5 % sein soll. Hinsichtlich des Alterungsverhaltens werden an das nichtinhibierte Grundöl keine Anforderungen gestellt.

Diese Festlegung entbehrt zwar auch nicht einer gewissen Willkür, sie stellt jedoch eine Beurteilungsbasis dar, mit der bisher gute Erfahrungen gemacht worden sind und die mit den Ergebnissen anderer Prüfmethode nicht in Widerspruch steht. Sie setzt allerdings die Möglichkeit einer relativ genauen Bestimmung des Inhibitorgehaltes voraus.

In der Zwischenzeit wurde von der Arbeitsgruppe CEI-SC 10A/WG 1, «Huiles inhibées», ein Verfahren ausgearbeitet, das ebenfalls der Prüfung der Alterungsstabilität inhibierter Öle dienen soll und kurz vor der Veröffentlichung als offizielles CEI-Dokument steht. Dieses Verfahren stützt sich ebenfalls auf die Alterungsprüfung nach der CEI-Publikation No 74, wobei jedoch die Prüftemperatur auf 120 °C und die Länge des Katalysators (Kupferdraht) auf 90 cm hinaufgesetzt wurde. Eine weitere wesentliche Änderung besteht darin, dass der die Ölprobe verlassende Sauerstoff durch eine wässrige Vorlage geleitet wird, in der die mitgehenden gebildeten flüchtigen Säuren absorbiert und täglich durch Titration bestimmt werden (Aufbau siehe Fig. 5). Durch Auftragen der Gesamtmenge der übergangenen Säure über die Zeit erhält man Kurven (Fig. 6), aus denen sich das Ende der Induktionsperiode meist gut ablesen lässt.

Um die tägliche Bestimmung der übergangenen Säure zu vermeiden, kann man die Vorlage anstelle mit Wasser auch mit 25 ml verdünnter Kalilauge (30 mg KOH/100 ml Wasser) beschicken, der ein bis zwei Tropfen einer 1-%-igen Phenolphthaleinlösung in Alkohol zugesetzt wird. Die rotviolette Lösung wird farblos, sobald die von dieser Lösung absorbierte

Säuremenge einer Neutralisationszahl von 0,3 mg KOH/g Öl entspricht. Wie Fig. 6 zeigt, liegen das tatsächliche Ende der Induktionsperiode, gekennzeichnet durch die verstärkte Bildung leichtflüchtiger Säuren, und die Zeit bis zum Farbumschlag dicht beieinander, so dass letztere recht gut als Indikation für das Ende der Induktionsperiode dienen kann.

Wie sich anhand der zahlreich durchgeführten Ringversuche innerhalb der Arbeitsgruppe gezeigt hat, ist die Wiederholbarkeit der Ergebnisse (immer gleicher Prüfer und gleiche Prüfapparatur) recht gut. Sehr mangelhaft ist hingegen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse (Vergleich der in verschiedenen Prüfstellen von verschiedenen Prüfern erhaltenen Resultate). Ein weiterer Mangel haftet dieser Methode noch insofern an, als einer möglichen Änderung des dielektrischen Verhaltens des geprüften Öles vor Abschluss der Induktionsperiode, wie es nachweislich auch schon in der Praxis aufgetreten ist, nicht Rechnung getragen wird.

Trotz dieser Kritik kann diese Prüfmethode jedoch ausgezeichnete Dienste bei der Bestimmung der nach einer gewissen Betriebszeit im Öl verbliebenen Inhibitor-Restkapazität leisten. Bei Betriebsölen können, wie oben gezeigt wurde, gewisse Verunreinigungen den Abbau des Inhibitors beschleunigen. Dadurch wird die Linearität zwischen Induktionsperiode und Inhibitorgehalt gestört, so dass aufgrund des auf physikalisch-chemischem Wege bestimmten Inhibitorgehaltes keine verlässlichen Aussagen über das mutmassliche Ende der Induktionsperiode mehr möglich sind. Diese Lücke kann durch die vorliegende Prüfmethode gut ausgefüllt werden, da hier alle unbekannteren Einflussgrößen mit erfasst werden.

5. Zusammenfassung

Oxidationsinhibitoren vermögen den Beginn einer messbaren Alterung von Isolierölen um eine gewisse Zeit zu verzögern, wobei die besten Ergebnisse dann zu erwarten sind, wenn das zu inhibierende Öl auf den Zusatz eines Inhibitors besonders zugeschnitten ist.

Ob und welche Anforderungen hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit an die nichtinhibierten Grundöle zu stellen sind,

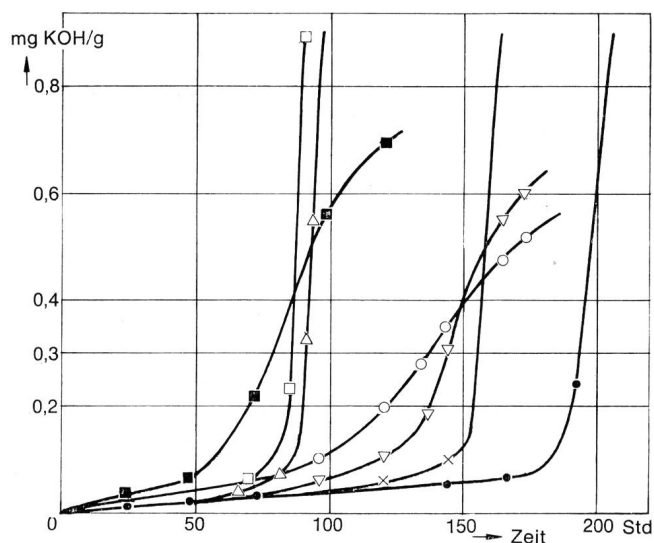


Fig. 6

Bildung flüchtiger Säuren bei der Alterungsprüfung inhibierter Isolieröle nach der modifizierten CEI-Methode bei 120 °C

- Öl Nr. 1; ▽ Öl Nr. 8; △ Öl Nr. 12; □ Öl Nr. 16;
- × Öl Nr. 6; ○ Öl Nr. 10; ■ Öl Nr. 15

die grundsätzlich inhibiert Verwendung finden, hängt von den gewählten Kriterien ab, durch die die Gebrauchsdauer des Öles limitiert werden soll. Begrenzt man sie auf die Dauer der Induktionsphase, dann wird eine gesonderte Prüfung des nichtinhibierten Grundöles nicht für notwendig gehalten.

Inhibitoren verschiedenen Typs können sich in ihrer Wirkung gegenseitig negativ beeinflussen. Daher sollten Öle, die für eine Inhibierung vorgesehen sind, vor der Inhibierung auf die Anwesenheit von bereits im Öl befindlichen Inhibitoren überprüft werden. Im Zweifelsfalle ist eine Alterungsprüfung des zu inhibierenden Öles mit und ohne Inhibitorzusatz angezeigt.

Aus dem gleichen Grund sollte nur ein einziger Inhibortyp Verwendung finden. Von allen bisher auf dem Markt befindlichen Inhibortypen wird dazu dem Ditertiärbutyl-para-Kresol (DBPC) der Vorzug gegeben.

Die empfohlene Inhibitorkonzentration beträgt 0,3 Gew.-%.

Die Inhibierung von Isolierölen erfolgt am besten im Zuge der Erstfüllung von Transformatoren oder während einer sonstigen Ölaufbereitung (Entgasung, Trocknung usw.) mittels einer an die Aufbereitungsanlage angeschlossenen Inhibiereinrichtung. Steht eine solche Einrichtung nicht zur Verfügung, dann ist es ratsam, zuerst eine konzentrierte Stammlösung herzustellen und diese dann der Hauptmenge des zu inhibierenden Öles zuzusetzen. Man vermeidet damit, dass sich ungelöster Inhibitor auf der Wicklung ablagern und dort zu Schwierigkeiten führen kann.

Die Überwachung inhibierter, im Betrieb befindlicher Öle kann neben der Messung der Durchschlagspannung und der dielektrischen Verluste auf die Bestimmung der Induktionsphase oder (mit Vorbehalt) auf die Bestimmung des noch vorhandenen Inhibitorgehaltes beschränkt werden. Für die Be-

stimmung der Induktionsphase wird eine Methode empfohlen, die von einer CEI-Arbeitsgruppe ausgearbeitet worden ist und demnächst als CEI-Dokument zur Diskussion gestellt werden wird.

Literatur

- [1] *H. Hartmann*: Betriebserfahrungen mit Isolierölen in Transformatoren und Messwandlern. Bull. SEV 62(1971)25.
- [2] *K. Wolff*: Schutz der Transformatorenöle gegen Alterung. Brown Boveri Mitt. 52(1965)11/12, S. 897...902.
- [3] *W. Weber* und *K. Wolff*: Massnahmen zur Erhaltung eines guten Zustandes der Ölfüllung von Verteiltransformatoren. Brown Boveri Mitt. 52(1965)11/12, S. 916...921.
- [4] *H. D. Held*: Bewertung von Transformatorenölen. Vortragsveröffentlichungen Nr. 74, Essen, Haus der Technik E. V., 1966.
- [5] *M. Künzli*: Über die Zusammensetzung, das Alterungsverhalten und die Inhibierung von Isolierölen. Dissertation Nr. 3980, ETH Zürich. 1967.
- [6] *K. Bauer* und *K. Soldner*: Zur Frage der Inhibierung von Isolierölen für Transformatoren. Elektrizitätswirtsch. 67(1968)25, S. 735...740.
- [7] *E. Rey*: Einfaches Nachweisverfahren von Inhibitoren und anderen wichtigen Bestandteilen in Isolierölen. ETZ-B 13(1961)11, S. 299...303.
- [8] *E. Rey* und *L. Erhart*: Die Beurteilung von inhibierten und nichtinhibierten Isolierölen für Hochspannungs-Transformatoren und Messwandler. Bull. SEV 52(1961)11, S. 401...413.
- [9] *G. Pastuska* und *H. J. Petrowitz*: Dünnschichtchromatographie der Phenole. Chemiker-Zeitung 86(1962)9, S. 311...317.
- [10] *A. Scher*: Der analytische Nachweis synthetischer Antioxidantien in Speisefetten. Fette, Seifen, Anstrichmittel. 61(1969)5, S. 345...351.
- [11] *L. Erhart*, *E. Rey* et *H. Sutter*: Recherches nouvelles concernant les huiles isolantes à l'aide de méthodes chromatographiques modernes. Rapport CIGRE No. 119, 1966.
- [12] *P. R. Stoll* und *C. Vuilleumier*: Eine chromatographische Methode zur Bestimmung von Inhibitoren in Transformatorenölen. ETZ-A 90(1969)8, S. 176...179.
- [13] *G. Serboli* und *L. Golowski*: Inhibierung von Isolierölen. ETZ-A 83(1962)16, S. 530...532.
- [14] *J. C. Suatoni*: Voltammetric Determination of 2,6-di-tert-butyl-p-cresol in hydrocarbons. Analytical Chemistry 38(1966)9, p. 1271...1272.
- [15] *E. Barendrecht*: Voltammetric determination of antioxidants at the wax-impregnated graphite electrode. Analytica Chimica Acta 24(1961)-, p. 498...499.
- [16] *R. Kahsnitz* und *G. Möhlmann*: Potentiometrische Titration starker und schwacher Säuren in Mineralölen. Erdöl und Kohle 20(1967)12, S. 861...865.

Adresse des Autors:

J. Schober, Chemiker, Abt. ZLC, AG Brown, Boveri & Cie., 5401 Baden.