

Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH

Entwicklung eines Totalrecyclings von ge-
brauchten Transformatorenölen mittels Na-
dotierter Träger

Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt

Gefördert unter dem Az.: 26735-21/2 von der

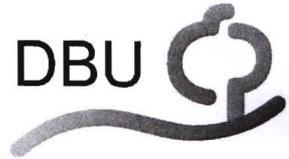
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Edgar Bilger, Dr. Klaus Seikel

Oktober 2010

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **26735**Referat **22**Fördersumme **55.000,00**

Antragstitel **Entwicklung eines Totalrecyclings von gebrauchten Transformatorölen mittels Na-dotierter Träger**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
11 Monate	14.4.09		

Zwischenberichte	13.04.2010
------------------	------------

Bewilligungsempfänger Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH
Gewerbepark Birkenhain 7a
63579 Freigericht

Tel 06051/91669-51
Fax 06051/91669-57

Projektleitung
Dr. K. Seikel

Bearbeiter
Dr. Klaus Seikel

Kooperationspartner keine

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Der gefahrlose Betrieb eines Transformators verlangt seine Befüllung mit perfekt isolierendem Öl. Eine Verschlechterung der isolierenden Eigenschaften eines Transformatoröls führt unweigerlich zu einer drastischen Verkürzung der Lebensdauer des betreffenden Transformators. Erst vor kurzer Zeit wurde wissenschaftlich untersucht, worauf vor allem eine Schädigung der Öle zurückzuführen ist. Dabei resultierte, dass bereits geringste Spuren von Wasser und Sauerstoff die Zersetzung der in jedem Transformator enthaltenen Zellulose initiieren, was wiederum zur verstärkten Bildung von Wasser führt. Weiterhin kann der in jedem Transformatoröl enthaltene Schwefel durch Entstehung von CuS_2 schwerste Kurzschlüsse verursachen, die naturgemäß zur vollständigen Zerstörung des Trafos führen. Das Ziel des anzugehenden Projektes besteht darin, durch die Verwendung von HALEX® (keramischer Träger, auf dem sich feinst verteiltes Natrium befindet) den in den jeweiligen Ölen enthaltenen Schwefel, Sauerstoff und das Wasser vollständig zu eliminieren. D. h., es ist geplant, HALEX® als Methode zu etablieren, mittels derer es möglich wird, mit gebrauchtem Transformatoröl ein „Totalrecycling“ durchzuführen, um die Lebensdauer von Transformatoren wesentlich zu verlängern.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Es soll eine für die Laboranwendung geeignete Glaskartusche konzipiert und gebaut werden. Durch diese Glaskartusche, die mit HALEX® befüllt ist, wird ein auf ca. 150° C erwärmtes Öl geleitet. In verschiedenen Versuchsreihen soll nun ermittelt werden, ob HALEX® in der Lage ist, den Gesamtschwefel vollständig zu eliminieren. Bei Erfolg dieser Versuche gilt es weiterhin zu klären, ob die Zerstörung des korrosiven Schwefels schon bei mäßigen Temperaturen (< 80° C) erfolgt. Denn wenn dies zuträfe, könnte in der zu bauenden Recyclingsanlage auf die Installation eines Heizungssystems verzichtet werden.

Durch Vorversuche konnte aufgezeigt werden, dass durch in gebrauchtem Transformatoröl enthaltene polare Gruppen die Kapazität von HALEX® bezüglich dem Abbau von halogenhaltigen Verbindungen deutlich herabgesetzt wird. Deshalb muss untersucht werden, ob dieser Kapazitätsverlust auch beim Abbau von Schwefel auftritt. Schließlich muss untersucht werden, inwieweit durch HALEX® auch Sauerstoff und Wasser entfernt werden können. Nach Abschluss dieser Versuche soll das Glaskartuschensystem in einem Pilotversuch bei einem in Betrieb befindlichen Transformator erprobt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Im vorliegenden Bericht konnte die prinzipielle Eignung des Reagenzes HALEX® zum Totalrecycling von gebrauchten Transformatorenölen aufgezeigt werden. Dazu wurde eine Versuchsanlage konstruiert und gebaut, die es ermöglichte, im Labormaßstab Versuche zum Abbau verschiedener Schadstoffe mittels HALEX® zu untersuchen. Diese Anlage bestand aus einer mit HALEX® befüllten Glaskartusche, einer Schlauchpumpe, Vorratsbehälter, einem Durchlauferhitzer (maximal 180° C) und einem Schlauchsystem. Somit bestand die Möglichkeit, kontaminierte Transformatorenölen bei unterschiedlichen Temperaturen und Durchflussgeschwindigkeiten über eine Schüttung von HALEX® zu leiten.

Bei den zu eliminierenden Schadstoffen handelt es sich um Sauerstoff, Wasser und schwefelhaltige Verbindungen. Sauerstoff und Wasser sind für die oxidative Zerstörung der in jedem Transformator enthaltenen Zellulose verantwortlich, schwefelhaltige Verbindungen können durch die Bildung von Kupfersulfid zur Totalzerstörung eines im Betrieb befindlichen Transformators führen.

Durch die oben beschriebene Versuchsanlage konnte der Beweis erbracht werden, dass HALEX® in der Lage ist, folgende Substanzen schon bei einer Temperatur von 110° aus einer öligen Matrix vollständig oder teilweise zu eliminieren:

- Wasser, organische Säuren (vollständige Eliminierung)
- Sämtliche schwefelhaltigen Verbindungen (Eliminierung 70 – 80%)
- Sauerstoff (Eliminierung zu 90%)

Bei einer Temperatur von 180° C lassen sich die schwefelhaltigen Verbindungen zu > 99% zerstören. Die Durchführung der Versuche erfolgte in reinem Öl, dem die betreffenden Schadstoffe in definierten Mengen zugegeben wurden. Abschließend konnte die Wirksamkeit von HALEX® an einem gebrauchten Trafoöl demonstriert werden. Somit steht mit HALEX® ein Reagenz zur Verfügung, das in der Lage ist, sämtliche Transformatorenölschadstoffe in einem einstufigen Prozess zu eliminieren.

Ein Problem ergab sich durch den Abrieb von elementarem Natrium aus der Oberfläche von HALEX® in das behandelte Öl. Da unter allen Umständen das Einbringen von Natrium in einen Transformator zu verhindern ist, muss vor der kommerziellen Einführung von HALEX® ein Filtersystem zwecks Abtrennung des Natriums aus dem behandelten Öl entwickelt werden.

Für die Nutzbarmachung von HALEX® in der Praxis ist nur der Bau eines Kartuschensystems erforderlich, durch das in einem Bypass ständig das Öl eines im Betrieb befindlichen Trafos durchgeleitet werden kann.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Unsere Partner in Japan (Entsorger von Transformatorenölen) konnten schon vor Jahren den Nachweis erbringen, dass mittels HALEX® PCB aus Ölen entfernt werden kann, die Markteinführung eines Kartuschensystems steht bevor. Mit den jetzt vorliegenden Ergebnissen erhöhen sich die Marktchancen dafür erheblich, da nun mit einem solchen System das Totalrecycling der betreffenden Öle ermöglicht wird. Sobald erste Ergebnisse vorliegen, erleichtert sich die Markteinführung selbstverständlich auch hierzulande. Wir rechnen mit der ersten Vorstellung der HALEX®-Kartuschen innerhalb eines Jahres.

Fazit

Es konnte zweifelsfrei erwiesen werden, dass es möglich ist, mittels HALEX® sämtliche für die Alterung von Transformatorenölen verantwortliche Substanzen zu eliminieren. Weiterhin gelingt auch die Zerstörung schwefelhaltiger, nichtkorrosiver Verbindungen schon bei 110° C zu über 70%. Bei Einführung eines mit HALEX® befüllten Kartuschensystems, durch das im Bypass ständig Öl aus einem sich im Betrieb befindlichen Transformator geleitet würde, käme es zu einer drastischen Erhöhung der Lebensdauer des betreffenden Öles. Große Trafos sind mit bis zu 6000 l Öl befüllt, das während deren Lebenszyklen mehrere Male ausgetauscht werden muss. Ein Aufhalten des Alterungsprozesses würde deshalb mit erheblichen Einsparungen unter finanziellen und selbstverständlich auch umweltrelevanten Gesichtspunkten verbunden sein.

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1.	Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen	6
2.	Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen	8
3.	Zusammenfassung	9
4.	Einleitung	10
5.	Hauptteil	13
5.1	Problemstellung	13
5.1.1	Alterungsprozesse von Transformatorenölen auf Grund von Sauerstoff und Wasser	13
5.1.2	Totalausfall von Transformatoren bedingt durch Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen	14
5.2	Übliche Methoden zur Regeneration von Trafoölen	15
5.3	HALEX® als Problemlösung	15
5.3.1	Funktionsprinzip von HALEX®	16
5.3.2	Verwendung von HALEX® zur PCB-Zerstörung in Öl	16
5.3.3	HALEX® zum Recycling von Trafoölen	17
5.4	Experimenteller Teil	18
5.4.1	Analytik	18
5.4.2	Versuchsaufbau	18
5.4.3	Chemikalien	21
5.4.4	Durchführung der Versuche	22
5.4.4.1	Produktion von HALEX®	22
5.4.4.2	Prinzipielle Vorgehensweise bei der Durchführung der Durchflussversuche	22
5.4.4.3	Untersuchung der Entfernung von gasförmigem Sauerstoff aus Öl	23
5.4.4.3.1	Ergebnisse	24
5.4.4.3.2	Bewertung der Ergebnisse	24

5.4.4.4	Untersuchung der Abbaubarkeit verschiedener Schwefelverbindungen	24
5.4.4.4.1	Abbau von Dibutylsulfid	25
5.3.4.4.2	Abbau von Thiophen	25
5.4.4.4.3	Ergebnisse	26
5.4.4.4.4	Bewertung der Ergebnisse	27
5.4.4.4.5	Temperaturabhängigkeit des Schwefelabbaus	27
5.4.4.4.5.1	Durchführung der Versuche	28
5.4.4.4.5.2	Ergebnisse	28
5.4.4.4.5.3	Bewertung der Ergebnisse	29
5.4.4.4.6	Untersuchung des Schwefelabbaus über einen längeren Zeitraum	31
5.4.4.5	Untersuchung des Abbaus von Wasser, organischen Säuren, und PCB	32
5.4.4.5.1	Untersuchung des Abbaus organischer Säuren mittels HALEX®	32
5.4.4.5.1.1	Ergebnisse	33
5.4.4.5.1.2	Bewertung der Ergebnisse	34
5.4.4.5.2	Untersuchung des Einflusses polarer Substanzen auf die Effektivität von HALEX®	34
5.4.4.5.2.1	Versuchsbeschreibung	34
5.4.4.5.2.2	Ergebnisse	36
5.4.4.5.2.3	Bewertung	36
5.4.4.6	Behandlung eines gebrauchten Transformatorenöls	37
5.4.4.6.1	Durchführung des Versuches	37
5.4.4.6.2	Ergebnisse	37
5.4.4.6.2	Bewertung der Ergebnisse	38
6.	Wirtschaftlichkeit	39
6.	Maßnahmen zur Verbreitung der Ergebnisse	40
7.	Fazit	41
8.	Literaturverzeichnis	43
9.	Anhänge	44

1. Verzeichnis von Bildern, Abbildungen und Tabellen

Seite

Bilder

Bild 1 : Laboraufbau der Versuchsanlage 20

Abbildungen

Abbildung 1: R+I-Fließbild der Versuchsanlage 19

Abbildung 2: Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 110° C 29

Abbildung 3: logarithmierter Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 110° C 30

Abbildung 4: Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 150° C 30

Abbildung 5: logarithmierter Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 150° C 30

Abbildung 6: Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 180° C 31

Abbildung 7: logarithmierter Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 180° C 31

Tabellen

Tabelle 1 : Gas-in-Öl-Analyse von paraffinischem Weißöl	24
Tabelle 2 : Dibutylkonzentration (ppm) bei verschiedenen HALEX®-Kontaktzeiten	29
Tabelle 3 : Säureindex der Versuche 1-3 zum Abbau organischer Säuren	33
Tabelle 4 : Schwefelgehalt der Versuche 1-3 zur Untersuchung des Einflusses polarer Verbindungen	36

2. Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

Ar	Argon
Cl	Chlor
DBS	Dibutylsulfid
DGA	Gas-in-Öl-Analyse
HALEX®	Handelsname für einen inerten anorganischen Träger, der mit Natrium dotiert wird
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
KOH	Kaliumhydroxid
Min	Minute
mm	Millimeter
Na	Natrium
PCB	Polychlorierte Biphenyle
ppm	parts per million (mg/kg)
S	Schwefel
sec	Sekunde
SOLVONA®	Handelsname für einen inerten anorganischen Träger, der mit Natrium dotiert wird und speziell zur Trocknung von organischen Lösungsmitteln eingesetzt wird

3. Zusammenfassung

Bei dem Reagenz HALEX® handelt es sich um eine mit Natrium dotierte keramische Trägersubstanz, die von uns zur Zerstörung halogenhaltiger Gase entwickelt wurde. Im vorliegenden Bericht wird gezeigt, wie HALEX® auch zum Totalrecycling von gebrauchten Transformatorenölen eingesetzt werden kann.

Es wurde eine Versuchsanlage konstruiert und gebaut, die es ermöglichte, im Labormaßstab die Eignung von HALEX® zum Recycling von gebrauchten Transformatorenölen zu untersuchen. Diese Anlage bestand aus einer mit HALEX® befüllten Glaskartusche, einer Schlauchpumpe, Vorratsbehälter, einem Durchlauferhitzer (maximal 180° C) und einem Schlauchsystem. Somit bestand die Möglichkeit, kontaminierte Transformatorenölen bei unterschiedlichen Temperaturen und Durchflussgeschwindigkeiten über eine Schüttung von HALEX® zu leiten.

In den letzten Jahrzehnten wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, durch die aufgezeigt wurde, welche Vorgänge ursächlich für die stets anzutreffenden Alterungsprozesse bei Transformatorenölen verantwortlich zu machen sind [7; 8]. Als Hauptverantwortliche der schleichenden Trafoölzerstörung bei laufenden Transformatoren wurden Sauerstoff und Wasser ausgemacht. Sauerstoff ist für die oxidative Zerstörung der Zelluloseringe verantwortlich, wobei organische Säuren freigesetzt werden, die wiederum die Ölqualität vermindern, Wasser spaltet die Zelluloseringe auf. Als weitere Gefahrenquelle wurden korrosive, aber auch nichtkorrosive schwefelhaltige Verbindungen ausgemacht [1; 2; 3; 4; 5; 6; 11; 12]. Diese schwefelhaltigen organischen Substanzen führen zu der Entstehung von Kupfersulfid, das wiederum als Auslöser von Totalzerstörungen bei im Betrieb befindlichen Transformatoren fungiert.

Auf Grund der chemischen Beschaffenheit von HALEX® (natriumhaltig), bestand die begründete Vermutung, dass sämtliche oben genannten trafoschädigende Verbindungen mittels dieses Reagenzes zumindest angreifbar sein sollten.

Durch die oben beschriebene Versuchsanlage konnte der Beweis erbracht werden, dass HALEX® in der Lage ist, folgende Substanzen schon bei einer Temperatur von 110° in einer öligen Matrix vollständig oder teilweise zu eliminieren:

- Wasser, organische Säuren (vollständige Eliminierung)
- Sämtliche schwefelhaltigen Verbindungen (Eliminierung 70 – 80%)
- Sauerstoff (Eliminierung zu 90%)

Bei einer Temperatur von 180° C lassen sich die schwefelhaltigen Verbindungen zu > 99% zerstören. Die Durchführung der Versuche erfolgte in reinem Öl, dem die betreffenden Schadstoffe in definierten Mengen zugegeben wurden. Abschließend konnte die Wirksamkeit von HALEX® an einem gebrauchten Trafoöl demonstriert werden.

Somit wird durch den vorliegenden Bericht die Möglichkeit aufgezeigt, mittels HALEX® das Altern von Transformatorenölen wirksam zu unterbinden und dadurch den Ölverbrauch eines Trafos drastisch zu reduzieren.

4. Einleitung

Um den sicheren Betrieb eines Transformators zu gewährleisten, ist es unumgänglich, diesen mit einem geeigneten Transformatoröl zu befüllen. Transformatoröle dienen hauptsächlich zur Kühlung der Wicklungen, zur Isolation und zur Funkenlöschung. Weiterhin befinden sich erhebliche Zellulosemengen und Holz im Transformator, die naturgemäß von dem jeweiligen Öl umspült werden.

Die Betriebszeit gebräuchlicher Trafos kann sich bis auf 50 Jahre belaufen. Deshalb wäre es wünschenswert, dass die verwendeten Öle auch für einen solch langen Zeitraum stabil bleiben, um aufwendige Wartungen vermeiden zu können. Bedauerlicherweise unterliegt jedoch jedes der zur Anwendung kommenden Transformatoröle einem natürlichen Alterungsprozess, der eine Verwendung über die gesamte Lebensdauer eines Transformators ausschließt. Aus diesem Grunde wurden in den letzten beiden Jahrzehnten umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die die Ursache für den unvermeidlichen Alterungsprozess aller bekannten Transformatoröle aufzufindig machen sollten.

Dabei konnten zwei Substanzen als Hauptverantwortliche dingfest gemacht werden: Sauerstoff und Schwefel [8; 7]. Durch den im Transformatoröl gelösten Sauerstoff wird Zellulose oxidiert, wodurch Wasser freigesetzt wird, das wiederum die weitere Zersetzung der Zellulose katalysiert, wobei auch organische Säuren gebildet werden, die für die Erhöhung des Säureindex verantwortlich sind. Die in dem Öl gelösten Bruchstücke der Zellulose und sauren Verbindungen verringern im Laufe weniger Jahre unweigerlich die Isolationseigenschaften des betreffenden Trafoöles. Weiterhin ist das stets neu entstehende Wasser der Ölqualität in erheblichem Maße abträglich, weshalb somit die Abwesenheit von Sauerstoff die Grundvoraussetzung für eine lange Transformatorölebensdauer darstellt. Auf Grund dieser Erkenntnis wäre eigentlich zu erwarten, dass nur noch Trafos in Betrieb genommen werden, die zur „nichtatmenden“ Baureihe gehören, d. h. die mit Stickstoff beschlagen und luftdicht verschlossen sind. Allerdings ist dies bisher nur in den USA der Fall, in Europa, Kanada und Südafrika sind viele Transformatoren noch „atmend“. Dieses Zögern bei der Einführung stickstoffbeschlagener Geräte erklärt sich vielleicht auch durch folgende Beobachtung: Bei der Außerbetriebnahme (z. B. für Wartungsarbeiten) stickstoffhaltiger Transformatoren bilden sich beim Abkühlen N_2 -Bläschen in dem Öl. Diese N_2 -Bläschen können beim Wiedereinschalten ein Durchschlagen des Trafos verursachen, weshalb eine Beaufschlagung mit einem Inertgas auch nicht als die ultima ratio angesehen werden kann.

Doch selbst ein vollkommener Ausschluss von Sauerstoff könnte Alterungserscheinungen des Transformatoröles nicht verhindern. Denn die in jedem Trafo unvermeidliche Zellulose enthält, auch wenn sie frisch getrocknet wurde, immer noch einen Restgehalt von 0,5 – 1% Wasser. Dieses Restwasser setzt dann sofort die Zersetzung der Zellulose in Gang und macht das betreffende Öl längerfristig unbrauchbar.

Nun zu dem nächsten Verantwortlichen für die Herabsetzung der Transformatorlebensdauer, dem Schwefel:

Im letzten Jahrzehnt kam es zu einem deutlichen Anwachsen von Totalausfällen besonders größere Transformatoren in Folge von Isolationsversagen [4; 3]. Intensive Forschungen auf diesem Gebiet konnten zweifelsfrei die Ursache für diese Unfälle benennen, nämlich die Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen in den verwendeten Isolationsölen. Zwischen den Windungen der Kupferdrähte der geschädigten Trafos wurden kleinste Spuren von Kupfersulfid [1; 2; 4] gefunden. Da Cu_2S den elektrischen Strom wesentlich besser als Papier und Öl leitet, kommt es zu einer Veränderung der Verteilung des elektrischen Feldes und zu partiellen Entladungen zwischen den Cu_2S -haltigen Kup-

ferwindungen, was zu einer Zerstörung der Isolation der Kupferdrähte führt. Diese Zerstörung der Isolation hat zwangsläufig den Totalausfall des betreffenden Transformators zur Folge. Diese Transformatorzerstörung trat auch bei fast neuen Geräten auf [4], und es konnte kein Zusammenhang zwischen dem Alter des Öles und dem Zeitpunkt des Ausfalls des Transformators aufgefunden werden.

Die Herkunft des Cu_2S konnte geklärt werden [2, 3, 4]. Hauptsächlich die in vielen Transformatorenölen enthalten Mercaptane sind in der Lage, mit Kupfer zu Cu_2S zu reagieren. Es muss davon ausgegangen werden, dass jeglicher korrosiver Schwefel zur Bildung von Cu_2S führt.

Somit besteht dringender Handlungsbedarf, die genannten Hauptverantwortlichen für die Lebensdauerverkürzung von Transformatoren aus dem jeweils verwendeten Öl zu entfernen, nämlich Sauerstoff, Wasser und Schwefel. Dafür haben sich folgende Methoden etabliert:

1. Totalaustausch des Öles.

Dies führt zu hohen Kosten (ca. € 2000/t) und beseitigt nicht die ursächlichen Gründe für die Zerstörung der Öle, nämlich die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser.

2. Entgasen und Trocknen des Öles

Diese Recyclingtechnik wird von verschiedenen Firmen angeboten. Dabei werden Sauerstoff und Wasser aus dem Öl entfernt. Allerdings führt diese Behandlung zu keiner Verbesserung des Säureindexes. Der Schwefel wird nicht entfernt und somit die Lebensdauer der entgasten Öle nicht entscheidend erhöht.

3. Behandlung mit Bleicherde

Durch Kontakt des Öles mit Bleicherde wird der Säureindex und der Wassergehalt erniedrigt, die Farbzahl des Öles verbessert und der tangens delta reduziert. Eine Zerstörung oder Entfernung der schwefelhaltigen Verbindungen erfolgt nicht.

Es ist üblich, die mit den Schadstoffen beladene Bleicherde zu erhitzen, um die adsorbierten Kontaminanten zu entfernen. Nach diesem thermischen Prozess kann die Bleicherde wiederverwendet werden. D. h., es erfolgt keine Zerstörung der betreffenden Schadstoffe, sondern nur eine Verlagerung in die Atmosphäre.

Bisher wurden von der Transformatorenindustrie noch keine Konzepte vorgestellt, wie die durch die genannten Schadstoffe verursachte Zerstörung von Transformatoren unterbunden werden könnte. D. h., wenn eine einzige Technik etabliert würde, die den Schwefel-, Wasser- und Sauerstoffgehalt, womöglich noch den Säureindex dieser Öle entscheidend verringerte, käme es zwangsläufig zu einer erheblichen Verlängerung der Lebensdauer sämtlicher ölgefüllter Transformatoren bei gleichzeitig vereinfachter und wesentlich kostengünstigerer Wartung.

Diese Technik könnte in dem von uns entwickelten Reagens HALEX® gefunden sein. HALEX® wurde in einem Abschlussbericht für die Deutsche Bundesstiftung Umwelt 1998 unter AZ 10357 vorgestellt. Bei diesem Reagens handelt es sich um einen keramischen Träger, der mit ca. 20% Natrium dotiert ist. Natrium ist in der Lage, mit sämtlichen halogenhaltigen Gasen zu reagieren, wobei anorganische Natriumsalze resultieren, die problemlos entsorgt werden können. Es wurde ein einstufiges Kartuschensystem entwickelt, mit dem die Eignung von HALEX® zur Reinigung von halogenhaltigen Gasen demonst-

riert werden konnte. Während unserer Austestung von HALEX® (dargestellt im Bericht AZ 10357/02) stellte sich überraschend heraus, dass dessen Anwendung keinesfalls auf gasförmige Substanzen beschränkt bleiben muss. So kann es auf Grund seiner wasserzerstörenden Eigenschaften zur Trocknung von Lösungsmitteln und Kälteölen eingesetzt werden. Weiterhin ergab sich die Aussicht, HALEX® zur Zerstörung chemischer Kampfstoffe zu verwenden und zwar auf Grund der Tatsache, dass sämtliche Kampfstoffe Bindungen wie C-Cl, C-Br, C-F, S-Cl, As-Cl, As-CN und P-O enthalten. Alle diese Bindungen können durch Natrium gespalten werden, was an Hand von Modellsubstanzen auch nachgewiesen wurde.

Das wichtigste Ergebnis der Erprobung von HALEX® war die Erkenntnis der Abbaubarkeit in Öl gelöster polychlorierter Biphenyle (PCB). Diese Fähigkeit wird zu Zeit von unseren Kooperationspartnern in Japan einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Es ist geplant, mittels HALEX® die PCB-Zerstörung in Transformatorenölen ohne Verbrennung zu ermöglichen. Bei Vorversuchen in unserem Labor stellte sich heraus, dass HALEX® anscheinend auch in der Lage ist, Schwefelverbindungen anzugreifen. Somit ergibt sich durch den Einsatz von HALEX® die Möglichkeit, Schwefelverbindungen in Transformatorenölen zu zerstören und dadurch die oben geschilderte Schwefelproblematik zu beheben.

Weiterhin reagiert HALEX® naturgemäß mit organischen Säuren, Wasser und Sauerstoff, weshalb eine Untersuchung lohnt, ob durch seinen Einsatz sämtliche Verursacher des Alterungsprozesses von Transformatoren in einem Schritt chemisch eliminiert werden können.

5 Hauptteil

5.1 Problemstellung

5.1.1 Alterungsprozesse von Transformatorenölen auf Grund der Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser

Auch heute ist weltweit noch eine große Anzahl von Transformatoren länger als 50 Jahre in Betrieb. Die Lebensdauer der zu dieser Zeit eingesetzten Transformatorenöle dürfte jedoch weit unter diesem Zeitraum liegen, weshalb eine mehrmalige Regeneration oder wiederholter Austausch der betreffenden Öle unvermeidlich ist. Hauptsächlich sind die Alterungserscheinungen auf den Abbau der Zellulose in den Wicklungen zurückzuführen, wodurch eine unvermeidliche Schädigung der Isolationseigenschaften des Trafos bedingt wird.

Hauptsächlich wird die Lebensdauer eines Transformators durch folgende Faktoren bestimmt:

- Physikalische Beschaffenheit der festen und flüssigen Isolation. Deren Zustand wird vor allem durch chemisches Altern, hervorgerufen durch Reaktionen mit Sauerstoff und Wasser bei erhöhten Temperaturen beeinflusst.
- Einfluss von Feuchtigkeit, Fasern, Partikel und Oxidationsprodukte auf die Isolierung

Uns interessiert hier gemäß der Aufgabenstellung vor allem der erste Punkt: Auf Grund welcher chemischer Alterungsprozesse verringern sich die Isolationseigenschaften sämtlicher Transformatorenöle, die für einen längeren Zeitraum im Einsatz sind?

Durch Versuche mit sauerstofffreien und mit Stickstoff beschlagenen Transformatorenölen konnte gezeigt werden, dass diese bei einer Temperatur von 120° C keinerlei Alterungserscheinungen aufwiesen [8]. Erst bei Temperaturen von 300° C begann der Zersetzungsprozess. Bei entsprechendem Vorgehen mit sauerstoffhaltigen Ölen resultierten mannigfaltige Oxydationsprodukte wie Alkohole, organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Ester, Lactone, polymere Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Wasser. Schon durch diese einfachen Versuche konnte somit der verheerende Einfluss von Sauerstoff auf die chemische Stabilität von Trafoölen aufgezeigt werden.

Doch enthält jeder Transformator als Isolationsmaterial nicht nur Öl, sondern auch Zellulose. Es lässt sich aufzeigen, dass gerade der Zerstörungsprozess der Zellulose entscheidend zur Erniedrigung der Durchschlagsspannung des Trafoöles beiträgt. Dieser Prozess wurde Ende der Siebzigerjahre eingehend erforscht und lässt sich verkürzt wie folgt beschreiben:

Zellulose besteht aus langen Ketten kondensierter Glukosemoleküle. Die Anzahl der Monomere bei einer α -Zellulosekette beläuft sich gewöhnlich auf 1200 (Polymerisationsgrad $PG_0 = 1200$). Die Zerstörung einer solchen Zellulosekette wird durch die Menge der Kettenbrüche (η) charakterisiert: $\eta = (PG_0/PG) - 1$, wobei PG den tatsächlichen vorliegenden Polymerisationsgrad symbolisiert.

Der Alterungsprozess von Zellulose wird durch Sauerstoff, Wasser und hohe Temperaturen bestimmt, wobei folgende Abläufe initiiert werden:

Sauerstoff	=	Oxidation
Wasser	=	Hydrolyse
Hohe Temperaturen	=	Pyrolyse

Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss führt hauptsächlich zur Verkohlung und zur Entstehung von Anhydriden, wobei die langen Ketten aufgebrochen werden und der Polymerisationsgrad abnimmt. Bei diesem Zersetzungsprozess werden verschiedene Gase und vor allem Wasser freigesetzt.

Wichtiger für unser Thema ist die Hydrolyse der Zellulose, bei der Wasser mit den Sauerstoffbrücken zwischen den einzelnen Monomere reagiert, was zur Entstehung zweier OH-Gruppen führt, die jeweils an das betreffende Monomer gebunden sind. Infolge dieser Reaktion wird das Polymer in zwei kürzere Teile gespalten und ein Wassermolekül pro Kettenspaltung verbraucht.

Bei „atmenden“ Transformatoren ist die Oxidation allerdings der entscheidende Prozess bei der Zersetzung der Zelluloseketten. Hierbei ist der Sauerstoff prinzipiell in der Lage mit jedem der sechs Kohlenstoffatome eines Glykoserings zu reagieren, was letztendlich zur Bildung von Aldehyden oder Säuren führt. Dabei verdient besonders die stets erfolgende Freisetzung von Wasser besondere Beachtung, da Wasser wiederum in der Lage ist, durch Hydrolyse die weitere Zerstörung der Zellulose voranzutreiben.

Der Einfluss von Sauerstoff auf die Alterung von Zellulose lässt sich durch ein einfaches Experiment leicht veranschaulichen: Ein Transformatorpapier wird in Öl gegeben und für längere Zeit auf 130° C erhitzt. In dem einen Fall wird kontinuierlich Sauerstoff mittels einer Kapillare in das Öl eingetragen, im andern wird das Öl entgast und mit Stickstoff beschlagen. η war im stickstoffbeschlagenen Öl ca. den Faktor 5 geringer als im sauerstoffhaltigen, eine eindrucksvolle Demonstration des zerstörerischen Einflusses von Sauerstoff.

5.1.2 Totalausfall von Transformatoren bedingt durch die Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen

Während es bei der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser zu einer schleichenden Zerstörung der Isolationseigenschaften und somit zur Erniedrigung der Durchschlagsspannung des Transformators kommt, gestalten sich die Auswirkungen der Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen wesentlich dramatischer. So kam es im letzten Jahrzehnt weltweit zu einem gehäuften Auftreten von Totalzerstörungen verschiedener Transformatoren infolge von Isolationsversagen [1; 2; 3; 6]. Untersuchungen dieser Unfälle ergaben, dass das jeweils verwendete Öl in einem guten Zustand und der Transformator keinerlei Feuchtigkeitsspuren aufwies. Auch die Gasanalysen der betroffenen Geräte wiesen keine Unregelmäßigkeiten auf. Folglich musste nach anderen Ursachen gesucht werden und es fanden sich tatsächlich innerhalb der Windungen deutliche Ablagerungen, die sich als Kupfersulfid herausstellten. Da die Leitfähigkeit von Kupfersulfid wesentlich höher ist als die von Transformatoröl und Zellulose, kommt es zur einer Änderung der Verteilung des elektrischen Feldes, was wiederum eine Verminderung der elektrischen Spannungsfestigkeit zur Folge hat. Dieser Abfall der Spannungsfestigkeit verursachte schlussendlich das Isolationsversagen des Öls und des Papiers. Blieb die Frage, woher das gefundene Kupfersulfid stammte. Bezüglich des Kupfers erübrigt sich diese Frage, es ist in jedem Transformator naturgemäß in großen Mengen vorhanden. In vielen Transformatorölen sind zwar die verschiedensten schwefelhaltigen Verbindungen (Sulfide, Disulfide und Thiophene) bis zu einem Anteil von 1% zu finden, doch reagieren nur Mercaptane unter normalen Bedingungen mit metallischem Kupfer. Die Erklärung dieses Widerspruches wurde erst vor einigen Jahren gefunden: Nichtreaktive Schwefelspezies wie Thioether und Thiophene sind bei erhöhten Temperaturen und in Gegenwart heißer Me-

taloberflächen nicht stabil. Es bilden sich über einen längeren Zeitraum Metallsulfide, die unter normalen Bedingungen nicht entstehen. Somit stellen auch „nichtreaktive“ Schwefelverbindungen für einen sich im Betrieb befindenden Transformator eine potentielle Gefahr dar.

5.2 Übliche Methoden zur Regeneration von Trafoölen

Wie erwähnt übersteigt die Lebensdauer eines Transformators bei weitem die Haltbarkeitsdauer eines wie auch immer gearteten Transformatoröls. Aus diesem Grunde führt an der Notwendigkeit, das Öl auszutauschen oder einem Regenerationsprozess zu unterziehen kein Weg vorbei.

Die sicherste Methode zur Lebensdauererlängerung eines Transformators scheint der Totalaustausch des in ihm befindlichen Öles darzustellen. Allerdings ist das für die meisten Betreiber mit zu hohen Kosten verbunden und es tritt noch ein weiteres Problem auf: Bei einem vollständigen Austausch des Öles bleiben immer noch Wasser und Sauerstoff in dem Isolationsmaterial (Zellulose) enthalten, wodurch der erneute Start des Zersetzungsprozesses garantiert ist.

Die gleiche Problematik ergibt sich beim Entgasen und Trocknen des Öls. Es werden zwar die unerwünschten Moleküle aus dem Öl entfernt, aber der eigentliche Verursacher, die Zellulose, bleibt von diesem Prozess unberührt. Weiterhin wird bei dieser Prozedur der Säureindex nicht reduziert, und die schwefelhaltigen Verbindungen verbleiben im Öl.

Effektiver erscheint die Behandlung mit Bleicherde. Bei dieser Vorgehensweise wird das Destillat mit Schwefelsäure versetzt, Bleicherde hinzugegeben, vermischt und das Gemisch filtriert. Dabei werden der Säureindex und die Farbzahl reduziert und sämtliche polare Moleküle entfernt. Allerdings verbleiben wiederum die schwefelhaltigen Verbindungen im Öl.

5.3 HALEX® als Problemlösung

Mit dem Metall Natrium beschäftigen wir uns seit mehr als 15 Jahren in all seinen Anwendungsbereichen. Natrium ist ein kommerzielles Massenprodukt, das weltweit in einer Menge von mehr als 100.000 t/Jahr produziert wird. Betriebserfahrungen zur Herstellung und Verwendung im industriellen Maßstab wurden im Zeitraum von fast 100 Jahren gesammelt.

Dieses Alkalimetall ist gegenüber Halogenen in anorganischen und organischen Verbindungen äußerst aktiv und wird in einer Vielzahl von chemischen, pharmazeutischen und metallurgischen Prozessen genutzt. Was den speziellen Aspekt der Anwendung von Natrium in der Umwelttechnik angeht, verfügen wir über umfangreiche Erfahrungen aus dessen Anwendung in flüssiger organischer Phase. So wird von uns kommerziell PCB-haltiges Transformatoröl mittels Natrium dehalogeniert. Dass Natrium auch sehr toxische Verbindungen wie chlorierte Dioxine und Furane vollständig chemisch zerstören kann, zeigt das Beispiel eines Projektes in Hamburg-Georgswerder. Anhand einer sehr großen Zahl von einzelnen Analysen konnte die vollständige Zerstörung einer Vielzahl halogenhaltiger Verbindung nachgewiesen werden.

5.3.1 Funktionsprinzip von HALEX®

Die Reaktivität von Natrium ist direkt abhängig von dessen jeweiliger Teilchengröße, was unmittelbar einleuchtet, da mit sinkender Teilchengröße die für Reaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche proportional wächst. Folglich gingen unsere Bestrebungen in die Richtung, durch feinste Verteilung von Natrium ein hochreaktives Reagenz zu entwickeln, nämlich HALEX®. Bei dem Reagens HALEX® handelt es sich um ein inertes Trägermaterial, das mit ca. 20 % Natrium dotiert ist. Durch ein spezielles Dotierungsverfahren wird die Reaktionsfreudigkeit des Natriums noch erheblich gesteigert, wodurch HALEX® in der Lage ist, mit nahezu sämtlichen reduzierbaren Verbindungen zu reagieren. Daraus resultieren in der Regel anorganische Natriumsalze, die auf dem Trägermaterial verbleiben.

Aus der Kenntnis, dass C-Br-, C-Cl-, C-F- und S-F-Bindungen mit Alkalimetallen reagieren, war abzuleiten, dass artgleiche Strukturen in Ätzgasen von Plasma-Ätzanlagen, wie z. B. AlCl_3 , HF, CF_4 , CHF_3 , NF_3 , BCl_3 , HCl, COCl_2 , SiCl_4 , HBr, COF_2 sowie eine große Palette organischer Halogenverbindungen ebenfalls dem Angriff durch metallisches Natrium unterliegen.

5.3.2 Verwendung von HALEX® zur PCB-Zerstörung in Öl

Die extreme Reaktivität von HALEX® gegenüber den oben aufgeführten Verbindungen konnte in vielen von uns durchgeführten Versuchen immer weiter erhärtet werden. Allerdings erfolgten diese Versuche sämtlich in der Gasphase, weshalb mit dem Gedanken einer Anwendung auch in flüssiger Phase von uns Neuland betreten wurde. Erste Versuche wurden mit einem einfachen Kartuschensystem durchgeführt. Wir gingen der Frage nach, ob HALEX® in der Lage ist, chlorhaltige Verbindungen auch in einer öligen Matrix anzugreifen. Dazu wurde die Kartusche mit HALEX® beschickt und ein mit PCB (polychlorierte Biphenyle) kontaminiertes Transformatoröl hindurchgeleitet. Schon bei einer Reaktionstemperatur von 80°C war ein PCB-Abbau von bis zu 80% zu verzeichnen. Durch diese vielversprechenden Ergebnisse ermutigt, wurde Kontakt zu verschiedenen Trafoölsorgern aufgenommen und die Versuche in Kooperation fortgesetzt. Besonders erfolgreich erwies sich dabei die Zusammenarbeit mit einem Unternehmen in Japan, das es sich zur Aufgabe gemacht hat, aus Transformatoren PCB zu eliminieren. In einer langwierigen Versuchsreihe wurde das von uns zur Verfügung gestellte HALEX® auf seine Verwendbarkeit in verschiedenen Ölen mit unterschiedlichen PCB-Konzentrationen hin untersucht. Es resultierte, dass besonders bei PCB-Konzentrationen von < 50 ppm die Anwendung von HALEX® kommerziell sinnvoll sein könnte, da eine Verbrennung von PCB-haltigen Transformatorölen auch dieser geringen Konzentration in Japan mit hohen Auflagen versehen ist. Die Inbetriebnahme der ersten Anlagen zur Zerstörung von PCB in Transformatorölen mittels HALEX® ist für nächstes Jahr geplant.

5.3.3 HALEX® zum Recycling von Transformatorenölen

Während der Durchführung dieser Versuche wurden wir auf die oben geschilderte Schwefelproblematik in Transformatoren aufmerksam gemacht. Angesichts der Erfolge bei der Zerstörung von C-Cl Bindungen mittels HALEX® lag der Gedanke nahe zu untersuchen, ob auch C-S Bindungen in Öl angegriffen werden. Zur Verifizierung dieser Vermutung konnte allerdings nur ein rein qualitativer Laborversuch durchgeführt werden, der jedoch zweifelsfrei aufzeigte, dass korrosive Schwefelverbindungen bei Kontakt mit HALEX® in Öl zerstört werden.

Diese Erkenntnis und eine weitere Beschäftigung mit dem Phänomen des Alterns von Transformatorenölen (siehe Kapitel 5.1.1) waren ein weiterer Ansporn, den Einsatz von HALEX® zur Behebung auch dieser Probleme zu untersuchen. HALEX® nämlich reagiert bei Anwesenheit von Luftsauerstoff äußerst heftig und es war nicht auszuschließen, dass diese Reaktionsfreudigkeit auch in Öl bestehen bleibt. Denn da in Sauerstoff der Initiator des gesamten Alterungsprozesses gefunden wurde, lohnte sich in jedem Fall die Untersuchung, ob die extreme Sauerstoffaffinität von HALEX® auch in einer öligen Matrix anhält. Die Beseitigung von Wasser, dem nächsten Verantwortlichen für die Zersetzung der Zellulose, würde kein Problem darstellen, da dessen heftige Reaktion mit Natrium hinlänglich bekannt war.

Wenn in einem Transformator die Zellulosezerersetzung schon so weit fortgeschritten ist, dass ein Ansteigen des Säureindex bemerkt wird, könnte auch hierbei HALEX® von Nutzen sein. Denn der Säureindex erhöht sich auf Grund der wachsenden Konzentration von organischen Säuren, die aus dem Abbau der Zellulose resultieren. Die betreffenden Säuregruppen weisen naturgemäß eine hohe Acidität auf und reagieren mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit mit HALEX®.

Folglich schien mit HALEX® ein Reagenz gefunden zu sein, das mit sämtlichen genannten Verursachern des Alterungsprozesses von Trafoölen in der Lage ist zu reagieren und somit zu einer Verlängerung der Lebensdauer der betroffenen Trafoölen beitragen könnte.

Weiterhin würde infolge der Beseitigung der schwefelhaltigen Verbindungen eine vorzeitige Zerstörung des Transformators unterbunden.

Ob sich allerdings diese plausible Annahmen bezüglich der Einsatzmöglichkeiten von HALEX® bei der Anwendung in der Praxis bestätigten, ist der Inhalt des vorliegenden Berichtes.

5.4 Experimenteller Teil

5.4.1 Analytik

Die erforderliche Analytik wurde teilweise durch die Institute ASG, PCL und ISEGA durchgeführt, jedoch auch eigene Methoden entwickelt und im betriebseigenen Labor ausgeführt. Im einzelnen umfasste die Analytik die Bestimmung von Schwefel, Chlor, gasförmig gelöstem Sauerstoff und Wasser, weiterhin die Parameter Säureindex und polare Gruppen:

- Schwefel: Bestimmung des Gesamtschwefels nach oxidativer Verbrennung gemäß DIN EN ISO 51727 (ISEGA)
- Chlor: Bestimmung des Gesamtchlors nach oxidativer Verbrennung gemäß DIN 38414 S-17 (ISEGA)
- Wasser: Wasserbestimmung nach Karl Fischer (ISEGA)

Sauerstoff: Analyse der im Öl gelösten Gase gemäß DGA. Dabei werden die Öle mittels Vakuumdestillation entgast und das Gas gaschromatographisch analysiert (PCL).

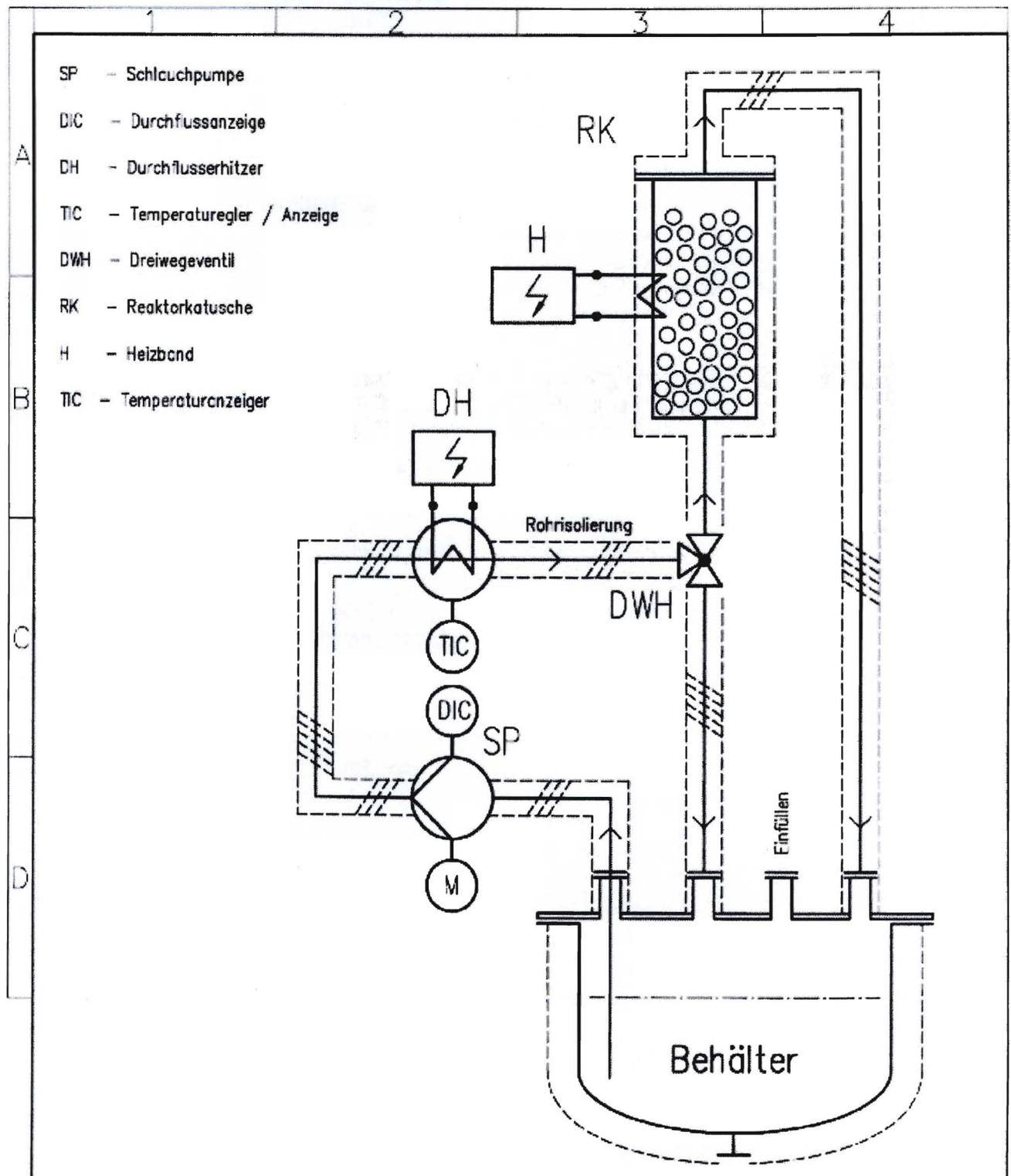
Säureindex: Die Bestimmung des Säureindex (g KOH/l Öl) wurde in unserem Labor durchgeführt. Dazu wurden 10 ml des jeweiligen Öls mit Kalilauge ausgeschüttelt und diese mit HCl titriert.

Polare Gruppen: Die Bestimmung des Gewichtes der in Öl gelösten polaren Verbindungen wurde nach eigenen Ideen in unserem Labor durchgeführt. Dazu wurden 100 ml des zu untersuchenden Öls über eine Säule, bepackt mit Florosil®, geleitet und die Säulenfüllung mit Aceton extrahiert. Das Aceton wurde in einer Schale abgedampft und der verbleibende Rest gewogen.

5.4.2 Versuchsaufbau

Die zu bauende Versuchsanlage musste in der Lage sein, einen stetigen Ölfluss durch eine Glaskartusche zu ermöglichen. Das Öl musste bis zu einer Temperatur von ca. 180° C erhitzt werden können und der Fluss ca. 1 – 2 l/Min. betragen.

Das R + I-Fließbild 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Anlage (Seite 19):



- SP - Schlauchpumpe
- DIC - Durchflussanzeige
- DH - Durchflusserhitzer
- TIC - Temperaturregler / Anzeige
- DWH - Dreiwegeventil
- RK - Reaktorkatusche
- H - Heizband
- TIC - Temperaturanzeiger

Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH			Oberfläche	Maßstab 1:1	Position	Menge
		Datum	Name	Versuchsanlage für Trafoöl		
		Bearb. 22.09.2010	RTN			
		Gepr.				
		Norm		N - 6011		
		Ingenieurbüro RTN				Blatt: - 31
Zust.	Änderung	Datum	Name	Dateiname: G11-6011-Versuchsanlage.dwg		

Die Versuchsanlage besteht aus:

- Behälter für Öl, isoliert, 10 l, Temperaturindikator
- Schlauchverbindungen, isoliert, stabil bis 180° C
- SP: Schlauchpumpe mit Durchflussmesser, variabler Durchfluss 1 – 4 l/Min.
- DH: Durchflusserhitzer mit Temperaturindikator, Vulcanic, regelbar bis 180° C
- DWH: Dreiwegehahn zur wahlweisen Beschickung der Reaktionskartusche oder des Vorratsbehälters
- RK: Reaktionskartusche, Beheizbar mittels Heizdrähte, gesteuert über Thyristor

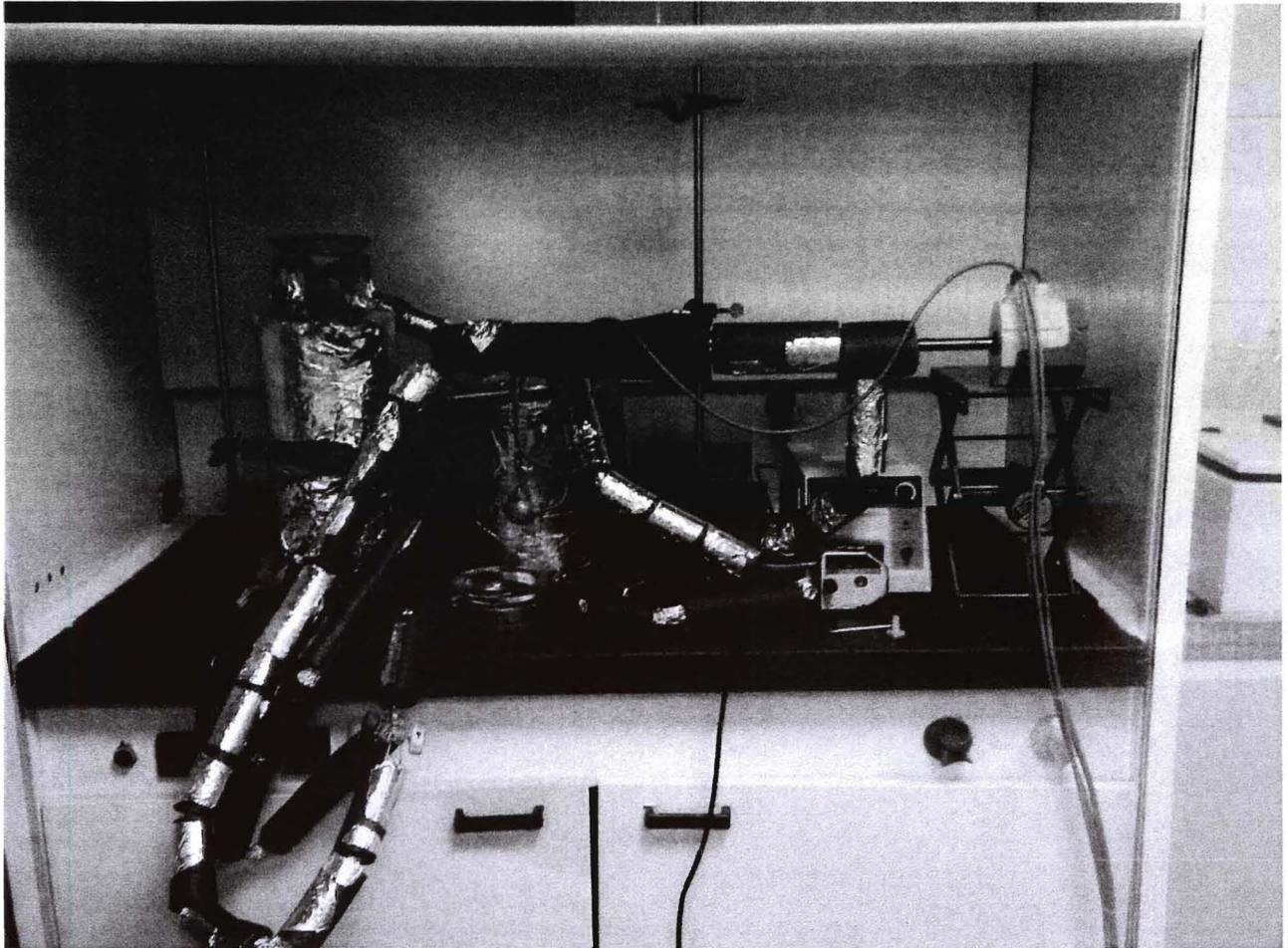


Bild 1: Versuchsanlage

In den mit Steinwolle isolierten Vorratsbehälter können bis zu 10 l Öl eingefüllt werden. Er ist mit einem Temperaturfühler (Pt 100) versehen, der stets die aktuelle Öltemperatur anzeigt. Aus dem Vorratsbehälter wird mittels der Schlauchpumpe SP das Öl durch einen ebenfalls isolierten Schlauch abgepumpt. Die Schlauchpumpe ist stufenlos regelbar und war auf eine Fördermenge von ca. 1l/Min. eingestellt. Das von der Schlauchpumpe umgewälzte Öl gelangt dann in den Durchflusserhitzer DH. Auch der Durchflusserhitzer ist mit einem Temperaturindikator versehen, der die Austrittstemperatur des Öls nach Passieren der Heizstrecke anzeigt. Über den Dreiwegehahn DWH kann das Öl entweder wieder in den Vorratsbehälter, oder in die Reaktionskartusche RK geleitet werden. Der zu wählende Weg des Öles hängt von dessen Temperatur ab. Während der Heizphase wird das Öl ausschließlich durch den Vorratsbehälter im Kreislauf geleitet. Erst wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird der Dreiwegehahn umgelegt und das Öl fließt in

die Reaktionskartusche. Diese Glaskartusche war zwar mit Steinwolle und Aluminiumband gut isoliert, doch stellte sich nach den ersten Probeläufen der Anlage schnell heraus, dass die Wärmeabstrahlung der Glaskartusche den Energieeintrag des Durchflusserhitzers überstieg und ein Erreichen von 110° des umgewälzten Öles unmöglich war. Deshalb wurde die gesamte Glaskartusche mit einem Heizband umwickelt und darüber hinaus noch isoliert. Das Heizband konnte über einen Thyristor geregelt werden.

In die Kartusche können bis zu 2,1kg HALEX® eingefüllt werden, die Zugänge für das durchzuleitende Öl befinden sich jeweils am oberen und unteren Ende der Glasröhre. Nach Passieren der HALEX®-Schüttung gelangt das Öl wiederum in den Vorratsbehälter.

5.4.3 Chemikalien

Als schwefelhaltige organische Verbindungen kamen Dibutylsulfid und Thiophen zur Anwendung:

Dibutylsulfid:

Dichte:	0,838 g/cm ³
MG:	146,29 g/mol
Schwefelgehalt:	21,9 %

Thiophen:

Dichte:	1,15 g/cm ³
MG:	134,20 g/mol
Schwefelgehalt:	23,8 %

Verwendetes Öl:	Paraffinisches Weißöl
Dichte:	0,83 g/cm ³

Chemikalien zur Bestimmung des Säureindex:

KOH: 0,01 molar, selbst angesetzt
 HCl: 0,01 molar, Merck

Chemikalie zur Simulation des Säureindex:

Ölsäure:

Dichte:	0,89 g/cm ³
MG:	282,46 g/mol

Ermittlung der polaren Verbindungen:

Florisil® Carl Roth
 Aceton

Zur Simulation der polaren Verbindungen wurde handelsüblicher Zucker und die oben beschriebene Ölsäure verwendet.

5.4.4 Durchführung der Versuche

In den hier geschilderten Versuchen soll untersucht werden, ob durch die Einwirkung von HALEX® die oben erwähnten Substanzen aus Transformatorenöl entfernt werden können. Da die Ergebnisse dieser Untersuchung auf ein möglichst breites Spektrum von gebrauchten Trafoölen übertragen werden sollen, erschien es nicht ratsam, auf ein tatsächliches Öl aus einem Transformator zuzugreifen. Denn hierbei würde es sich um ein bestimmtes Öl mit singulären Anteilen von schwefelhaltigen Verbindungen, Wasser, Sauerstoff, Bruchstücken von Zellulose usw. handeln. Es wäre nicht gewährleistet, die Ergebnisse dieser Abbauprobe ohne weiteres auf andere Öle zu übertragen. Zum Beispiel könnte es sich bei der betreffenden Schwefelverbindung um ein Thiol handeln, dessen Reaktion mit Natrium außer Frage steht. Allerdings wäre dann nicht der Beweis erbracht, dass HALEX® sämtliche schwefelhaltige Verbindung entfernen kann. Aus diesen Gründen haben wir uns entschlossen, mit einem simulierten Öl zu arbeiten. Simuliertes Öl bedeutet:

- Es wird ein vollkommen schwefelfreies Öl (paraffinisches Weißöl) verwendet
- Diesem Öl werden definierte schwefelhaltige Verbindungen hinzugefügt (Dibuthylsulfid und Thiophen)
- Es werden definierte polare Verbindungen (Ölsäure, Wasser und Zucker) hinzugefügt
- Als chlorhaltige Verbindung (PCB-ähnlich) wurde Pyralène ausgewählt

5.4.4.1 Produktion von HALEX®

Für die Durchführung der Abbauprobe waren mehr als 50 kg HALEX® erforderlich. Da es sich bei HALEX® um ein extrem luftempfindliches Reagenz handelt, ist dessen Lagerung mit erheblichen Problemen verbunden. Als akzeptabelste Lösung stellte sich die Lagerung in 2 l Glasflaschen heraus, deren Verschluss noch zusätzlich mittels Glasfaserband abgedichtet wurde. Allerdings war selbst hierbei nach dem Verlauf weniger Wochen eine Weißfärbung der schwarzen Pellets zu bemerken, was auf Eindringen von Luftsauerstoff zurückzuführen ist. Aus diesem Grund verbot sich die Produktion auf Vorrat und wir waren gezwungen, monatlich die Versuche für die Herstellung von HALEX® zu unterbrechen, da hierfür der Laborabzug benötigt wurde. Im Labormaßstab ist es möglich, ca. 6 kg HALEX® am Tag zu produzieren.

5.4.4.2 Prinzipielle Vorgehensweise bei der Durchführung der Durchflussversuche

Bei sämtlichen Versuchen zur Abbaubarkeit der oben genannten Problemstoffe wurde die unter 5.4.2 beschriebene Versuchsanlage verwendet, wobei das Verfahren wie folgt beschrieben werden kann:

Eine Menge von 5 kg des reinen paraffinischen Weißöls wurde in den Vorratsbehälter gegeben und die Schlauchpumpe und der Durchflusserhitzer gestartet, der Öldurchfluss belief sich auf ca. 1 l/Min. Die für den jeweiligen Versuch erforderliche Betriebstemperatur musste am Bedientableau des Durchflusserhitzers vorgewählt werden. Der 3-

Wegehahn war während der Aufheizphase stets auf Kreislaufführung unter Umgehung der Kartusche gestellt (siehe R+I-Fließbild). Zum Erreichen der jeweiligen Versuchstemperatur wurden mindestens ca. 60 Min. benötigt. Während dieses Zeitraumes wurde die Glaskartusche mit Argon gespült und nach ca. 30 Min. 2,1 kg HALEX® eingefüllt. Nach Unterbrechen des Argonflusses musste die Glaskartusche sofort geschlossen werden um jegliches Eindringen von Luftsauerstoff zu unterbinden.

Die Kartuschenheizung wurde immer direkt nach Einfüllen der erforderlichen HALEX®-Menge gestartet. Eine Zeitdauer von ca. 30 Min. war ausreichend, um die Kartusche nebst Füllung auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen.

Sobald in dem Vorratsbehälter die für den jeweiligen Versuch erforderliche Temperatur erreicht war (nach ca. 60 Min. Kreislaufführung des Öles), wurde die erforderliche Menge der betreffenden schwefelhaltigen Verbindung mittels einer Pipette in den Vorratsbehälter gegeben. Um eine vollständige homogene Verteilung der zugesetzten Verbindung in den 5 kg des paraffinischen Weißöls sicherzustellen, wurde nochmals für fünf Minuten im Kreislauf gefahren und eine Probe entnommen. Sodann wurde der 3-Wegehahn umgestellt und das heiße Öl floss durch die Kartusche. Am Temperaturindikator des Vorratsbehälters konnte jederzeit die Austrittstemperatur des Öles nach Passieren der Glaskartusche abgelesen werden.

Die Proben konnten bei den gewählten Reaktionszeiten direkt aus dem Vorratsbehälter gezogen werden.

Nach Beendigung der jeweiligen Versuchsreihe wurde der Durchflusserhitzer ausgeschaltet und das Öl solange im „Aufheizkreislauf“ (unter Umgehung der Glaskartusche) gefahren, bis es genügend abgekühlt war. Das mit Öl benetzte HALEX® wurde entweder direkt entsorgt oder für weitere Versuche unter Öl in der Kartusche belassen.

5.4.4.3 Untersuchung der Entfernung von gasförmigem Sauerstoff aus Öl mittels HALEX®

Die Kernaussage der theoretischen Ausführungen in Kapitel 5.1.1 besteht im Nachweis der Hauptverantwortlichkeit von Sauerstoff als „Starter“ für sämtliche Alterungsprozesse in Transformatorenölen. Da die vorliegende Untersuchung sich mit der Eignung von HALEX® beschäftigt, diese Alterungsprozesse zu verhindern oder zum mindesten zu verringern, ist die Erbringung des Nachweises der Möglichkeit einer Reduzierung der Sauerstoffkonzentration durch die Anwesenheit von HALEX® von zentraler Bedeutung. Unglücklicherweise kann dieser Nachweis nicht durch die in Kapitel 5.4.2 beschriebene Versuchsanlage erbracht werden. Denn da es um die Frage der Entfernung von gelöstem Luftsauerstoff aus Öl geht, müsste die zum Einsatz kommende Anlage unter vollständigem Luftabschluss arbeiten können. Dies ist bei der hier zum Einsatz kommenden Durchflussanlage aus mehreren Gründen nicht möglich:

- Der Vorratsbehälter konnte aus Kostengründen nicht luftdicht konstruiert werden
- Sämtliche zur Anwendung kommenden Schläuche (Kunststoff) sind für Sauerstoff, zwar in geringstem Maße, aber deutlich durchlässig
- Die Anlage „atmet“, da ständig Temperaturänderungen erfolgen. Sie müsste deshalb mit einem Inertgassystem versehen werden, was für uns unerschwinglich war.

Trotzdem konnte eine Methode etabliert werden, mittels derer es zumindest prinzipiell möglich wurde, die Fähigkeit von HALEX® zur Sauerstoffentfernung nachzuweisen:

In eine 2 l Glasflasche wurde 1 l paraffinisches Weißöl gegeben, das vorher mit Luft gesättigt worden war. In dieses Öl wurde HALEX® bis zum Überlaufen der Flasche geschüttet, sofort der Verschluss angebracht und so zur Analyse gegeben. Dass auch hierbei keine exakten Ergebnisse resultieren konnten, ist offensichtlich, doch ging es ja um das Auffinden einer generellen Tendenz.

5.4.4.3.1 Ergebnisse

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Gasanalyse für luftgesättigtes und über HALEX® gelagertes Öl aufgeführt:

Tabelle 1: Gas-in-Öl-Analyse von paraffinischem Weißöl

	Luftgesättigt	Stehen über HALEX®
Stickstoff:	99600 ppm	99420 ppm
Sauerstoff:	30100 ppm	3245 ppm
Wasserstoff:	6 ppm	861 ppm

5.4.4.3.2 Bewertung der Ergebnisse

Dass bei der Stickstoffkonzentration keine nennenswerte Änderung zu konstatieren ist, liegt in der Natur von Natrium. Bemerkenswert sind die Zahlen bei Sauerstoff: Es erfolgt eine Reduzierung der Sauerstoffkonzentration um 90%, durch bloßes Stehen über HALEX®. Die Erhöhung der Wasserstoffkonzentration folgt zwangsläufig aus der Reaktion von Natrium mit im Öl gelösten Wasser.

Somit ist die Fähigkeit von HALEX® zur Sauerstoffreduzierung aus Öl zweifelsfrei nachgewiesen. Bei völligem Ausschluss des Kontaktes mit Luftsauerstoff wäre die Abbaurrate für Sauerstoff wohl noch höher ausgefallen.

5.4.4.4 Untersuchung der Abbaubarkeit verschiedener Schwefelverbindungen

Ein Hauptzweck dieser ersten Experimente war die Überprüfung der prinzipiellen Fähigkeit von HALEX®, nichtkorrosive Schwefelverbindungen in einer öligen Matrix chemisch abzubauen. Es wurden bewusst äußerst stabile schwefelhaltige organische Verbindungen, nämlich Dibutylsulfid und Thiophen, für diese Erstversuche ausgewählt, denn dass azide Thiole mittels Natrium zerstört werden können, bedarf keiner weiteren Untersuchung.

Bei beiden Schwefelverbindungen wurde das Öl nur auf eine Temperatur von 110° C erwärmt. Ein Erfolg schon bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur hätte naturgemäß bereits anfangs die Sinnhaftigkeit unserer Bemühungen sichergestellt.

5.4.4.4.1 Abbau von Dibutylsulfid

Versuch 1:

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Dibuthylsulfid:	4,2 g
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

Es wurde wie unter 5.4.4.2 verfahren. Die Probenahme erfolgte 5 Min. nach Zugabe des Dibuthylsulfids (vor Kontakt mit HALEX® in der Glaskartusche) und nach einer Stunde.

Versuch 2:

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Dibuthylsulfid:	42 g
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

Bei diesem Versuch wurde die zehnfache Menge der Schwefelverbindung eingesetzt, um zu klären, ob ein Nachlassen der Wirkung von HALEX® zu beobachten ist.

Versuch 3:

Hierbei wurde das gebrauchte HALEX® aus Versuch 2 nicht entsorgt, sondern öbenetzt in der Kartusche für eine Nacht belassen. Am nächsten Tag wurden nochmals 42 g Dibuthylsulfid hinzugefügt und der Versuch in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Eine Probenentnahme erfolgte nach 60 Minuten.

5.4.4.4.2 Abbau von Thiophen**Versuch 4:**

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg

Eingesetzte Menge Thiophen:	20 g
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

Es wurden die gleichen Bedingungen wie im vorherigen Versuch gewählt, um den Einfluss der chemischen Beschaffenheit der schwefelhaltigen Verbindung auf deren Abbaubarkeit durch HALEX® zu untersuchen.

5.4.4.4.3 Ergebnisse

Versuch 1: Abbau von Dibutylsulfid bei 110° C

Reaktionszeit:	1 h
Schwefelgehalt vor Behandlung:	240 ppm
Schwefelgehalt nach Behandlung:	52 ppm

Versuch 2: Abbau von Dibutylsulfid bei 110° C

Reaktionszeit:	1 h
Schwefelgehalt vor Behandlung:	2500 ppm
Schwefelgehalt nach Behandlung:	649 ppm

Versuch 3: Abbau von Dibutylsulfid bei gebrauchtem HALEX® bei 110° C

Reaktionszeit:	1 h
Schwefelgehalt vor Behandlung:	3150 ppm
Schwefelgehalt nach Behandlung:	885 ppm

Bei diesem Versuch wurden zu dem behandelten Öl aus Versuch 2 nochmals 42 g Dibutylsulfid hinzugefügt, woraus die 3150 ppm vor Behandlung resultieren.

Versuch 4: Abbau von Thiophen bei 110°

Reaktionszeit: 1 h

Schwefelgehalt vor Behandlung: 1560 ppm

Schwefelgehalt nach Behandlung: 260 ppm

5.4.4.4 Bewertung der Ergebnisse

In der ersten Versuchsreihe sollte grundlegend geklärt werden, ob HALEX® prinzipiell in der Lage ist, nicht korrosive Schwefelverbindungen zu zerstören. Als schwefelhaltige Verbindungen wurden ein Thioether (Dibuthylsulfid) und ein Aromat (Thiophen) ausgewählt. Beide Substanzen richten anfangs in Transformatoren keinen Schaden an. Erst im Verlauf von Jahren werden diese Verbindungen angegriffen und tragen zur Kupfersulfidbildung bei (siehe oben), sind folglich äußerst stabil.

In allen 3 der oben aufgeführten Versuchen lässt sich ein deutlicher Abbau der betreffenden Verbindungen beobachten. Im Falle von Dibuthylsulfid sind es 78, 74 bzw. 72%, die durch die Einwirkung von HALEX® zerstört werden, bei Thiophen sogar 83%.

Da diese Versuche bei einer Öltemperatur von nur 110° C durchgeführt wurden, darf man die Ergebnisse zumindest als vielversprechend oder besser, wie im Falle von Thiophen, als eine der stabilsten Schwefelverbindungen überhaupt, als erstaunlich bezeichnen. Es wurde der Beweis erbracht, dass mittels des Einsatzes von HALEX® auch nicht-korrosiver Schwefel angegriffen wird.

Bemerkenswert sind die Ergebnisse bezüglich der Menge des abzubauenen Schwefels: Zwischen Versuch 1 und Versuch 2 (10 fache Schwefelmenge) ergeben sich bei den Abbauraten praktisch keine Unterschiede. Durch Versuch 3 schließlich konnte deutlich gemacht werden, dass die Wirksamkeit HALEX® nicht durch eine längere Standzeit unter Öl beeinträchtigt wird.

Dass die Abbauraten von maximal 83% noch nicht zufriedenstellend ausfallen, erklärt sich durch die moderate Reaktionstemperatur.

5.4.4.5 Temperaturabhängigkeit des Schwefelabbaus

In den vorgehenden Kapiteln konnte die Möglichkeit der Zerstörung nicht korrosiver Schwefelverbindungen durch HALEX® eindeutig geklärt werden. Bei einer Temperatur von 110° wurden Abbauraten von 70 – 80% erreicht. Jetzt galt es zu klären, ob und in welchem Maße diese Raten durch eine Erhöhung der Reaktionstemperaturen verbessert werden konnten.

Um zu möglichst reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen, wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt. Dazu wurde bei drei verschiedene Temperaturen jeweils eine Abklingkurve ermittelt. Der Vergleich dieser Kurven bei verschiedenen Temperaturen ist naturgemäß wesentlich aussagekräftiger als wenn nur einzeln Punkte betrachtet würden, wenn auch aufwendiger.

5.4.4.5.1 Durchführung der Versuche

Bei der Untersuchung der Zerstörung von Dibutylsulfid und Thiophen konnten keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Abbaubarkeit mittels HALEX® gefunden werden. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen ausschließlich Dibutylsulfid verwendet, und zwar nur auf Grund der leichteren Handhabbarkeit.

Die gewählten Öltemperaturen beliefen sich auf 110, 150 und 180° C. Sämtliche Versuche wurden wie in Kapitel 5.4.4.2 durchgeführt, wobei die Probeentnahme nicht nur zu Beginn und Ende des gewählten Reaktionszeitraumes erfolgte, sondern auch nach 5, 15, 30 und 60 Minuten.

Versuch 1:	Öltemperatur 110° C
Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Dibuthylsulfid:	4,2 g
Öltemperatur:	110° C
Letzte Probenahme:	Nach einer Stunde

Diese Parameter (außer der Temperatur) wurden in den nächsten beiden Versuchen bei 150 und 180° C nicht geändert. Selbstverständlich wurde nach dem Ende einer Versuchsreihe das HALEX® und das verwendete Öl ausgewechselt.

5.4.4.5.2 Ergebnisse

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche aufgelistet.

Tabelle 2: Dibutylkonzentration (ppm) nach verschiedenen HALEX®-Kontaktzeiten

Öltemperatur	Kontaktzeiten (Min)				
	0	5	15	30	60
110° C	2600	2150	1700	1220	920
150° C	2590	1970	1410	850	290
180° C	2660	1630	790	510	63

5.4.4.4.5.3 Bewertung der Ergebnisse

Tabelle 2 zeigt deutliche eine Verbesserung der Schwefelabbauraten bei steigender Reaktionstemperatur. Dies ist selbstredend keine bahnbrechende Erkenntnis, sondern wurde z. B. auch bei der Untersuchung der Chlorabbauraten so gefunden. Wichtig ist jedoch die Beobachtung, dass erst bei einer Temperatur von 180° C Abbauraten von > 98% (bei einer Stunde) auftreten. Auf den Seiten 28 -30 sind die Schwefelkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit aus der Tabelle 2 sowohl original als auch logarithmiert aufgetragen. Die originalen Abklingkurven zeigen auf den ersten Blick einen exponentiellen Verlauf. Doch aus den logarithmierten Kurven wird deutlich, dass sich die Geschwindigkeit der Abnahme der Schwefelkonzentration deutlich verlangsamt, der Verlauf also in zunehmenden Ausmaß nicht mehr exponentiell erfolgt. Diese Beobachtung stimmt ebenfalls mit Ergebnissen beim Chlorabbau überein. Die Ursache dieser Reaktionsverlangsamung ist wahrscheinlich in der Entstehung einer Ölschicht auf den Pellets zu vermuten, denn die bei diesen Schwefelmengen resultierenden Reaktionsprodukte reichen für eine Blockierung der HALEX®-Oberfläche nicht aus.

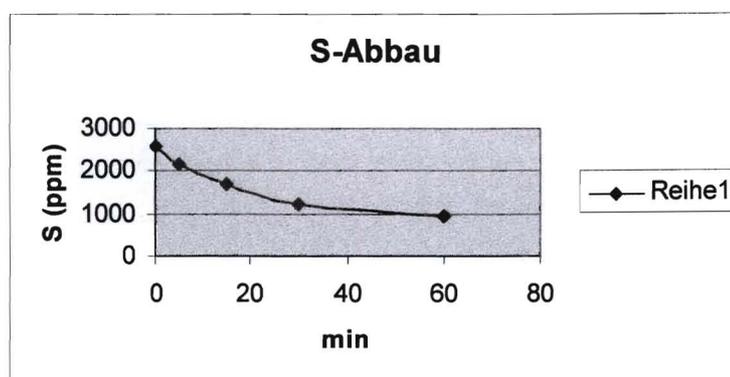


Abbildung 1: Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 110° C

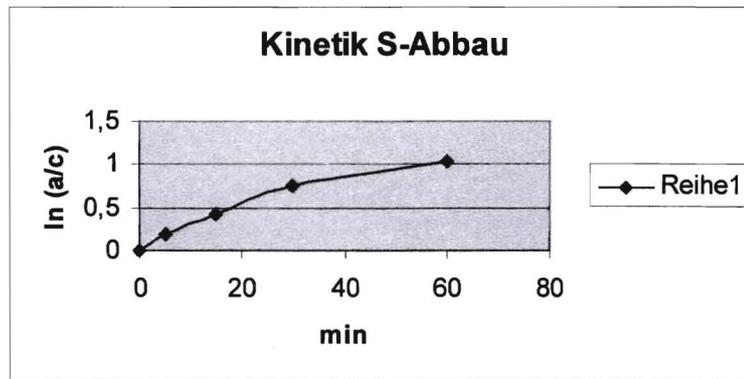


Abbildung 2: logarithmierter Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 110° C

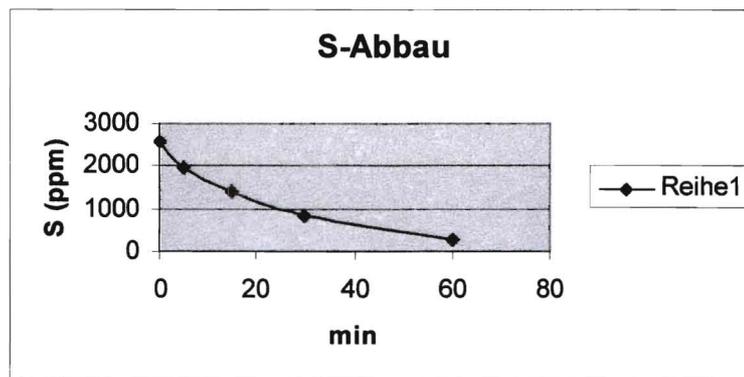


Abbildung 3: Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 150° C

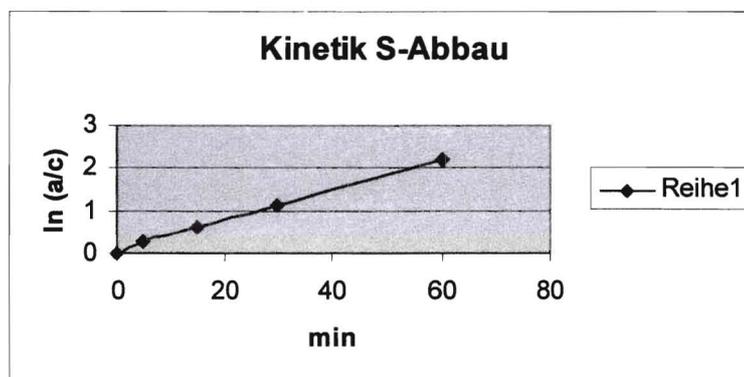


Abbildung 4: logarithmierter Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 150° C

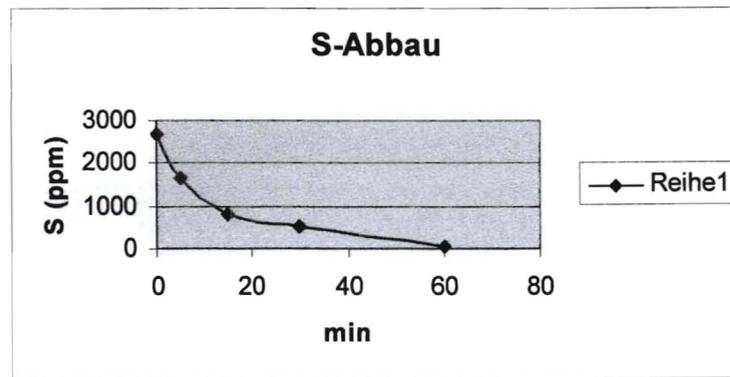


Abbildung 5: Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 180° C

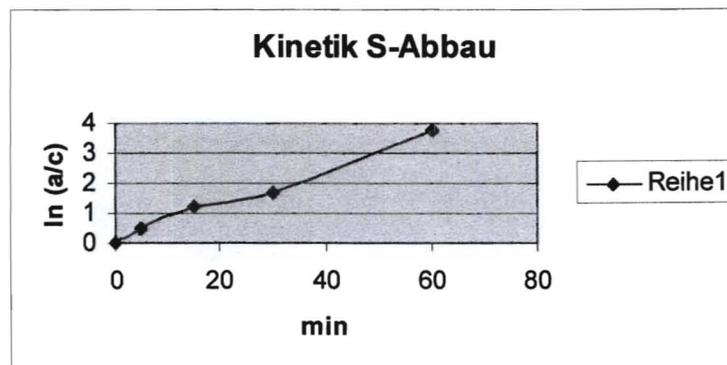


Abbildung 6: logarithmierter Reaktionsverlauf des Abbaus von DBS bei 180° C

5.4.4.4.6 Untersuchung des Schwefelabbaus über einen längeren Zeitraum

In der praktischen Anwendung wäre es mit einem erheblichen Aufwand verbunden, eine mit HALEX® befüllte Kartusche bei einer Temperatur von 180° C zu betreiben. Die Öltemperatur in einem laufenden Transformator darf auf maximal 80° C steigen, somit müsste das aus der Kartusche austretende Öl wieder von 180° auf 80° abgekühlt werden. Deshalb wurde untersucht, ob es möglich ist, durch eine drastische Erhöhung der Kontaktzeiten des Öls mit HALEX®, auch schon bei einer Temperatur von 110° C Abbauraten von > 99% zu erreichen. Die 110° C wurden gewählt, um diese Versuche direkt mit den übrigen vergleichen zu können, die bei 110° C gefahren worden waren.

Zu diesem Zweck wurde der übliche Versuchsaufbau und eine Konzentration des Dibutylsulfids von 2600 ppm gewählt. Allerdings betrug die Versuchsdauer nicht nur eine, sondern 24 Stunden.

Ergebnis:

Konzentration des Dibutylsulfids nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden:

240 ppm

Somit wurde das Ziel dieses Langzeitversuchs nicht erreicht. Auch nach 24 Stunden reduziert sich die Konzentration der schwefelhaltigen Verbindung nur um 91%. Dieses Ergebnis untermauert die Vermutung, dass während des Ölkontaktes von HALEX® dessen Reaktionsfreudigkeit herabgesetzt wird. Denn bei einer Extrapolation der oben aufgeführten 110° C Versuche auf eine Reaktionszeit von 24 h hätte ein weit niedrigerer Schwefelgehalt resultieren müssen.

5.4.4.5 Untersuchung des Abbaus von Wasser, organischen Säuren, und PCB

Wie im theoretischen Teil ausgeführt, sind Wasser und Säuren mitverantwortlich für den sich beschleunigenden Alterungsprozess von Transformatorenölen und die von ihnen umspülte Zellulose. Dass HALEX® in der Lage ist, Wasser aus einer öligen Matrix zu entfernen ist seit langem bekannt und wird von uns unter dem Namen SOLVONA® zum trocknen von organischen Lösungsmitteln seit annähernd einem Jahrzehnt vertrieben. Auch der Abbau von PCB wird von uns und unseren Partnern in Japan seit längere Zeit untersucht. Dabei konnte die Möglichkeit der PCB-Zerstörung in Öl mittels HALEX® bei Temperaturen von ca. 130° C zweifelsfrei bewiesen werden. Doch wie oben in Kapitel 5.4.4.3 beschrieben, ergab sich auch hierbei ein Nachlassen der Wirksamkeit von HALEX®, weit bevor dessen Kapazität gegenüber von Chlor erschöpft war. Bezüglich der kommerziellen Anwendbarkeit von HALEX® spielte dieses Phänomen eine nur geringe Rolle, da das in Frage kommende Transformatorenöl nur gering kontaminiert, kaum verunreinigt und die Kosten für HALEX® auch bei geringer Ausbeute immer noch geringer ausfallen als andere Entsorgungsmethoden.

Betreffs der oben genannten Substanzen muss folglich nur noch die Eliminierung organischer Säuren untersucht werden. Zu diesem Komplex gehört auch noch die Beantwortung der Frage, ob durch die Anwesenheit von Wasser und organischer Säuren die Abbaugeschwindigkeit von schwefelhaltigen Verbindungen beeinträchtigt wird.

5.4.4.5.1 Untersuchung des Abbaus organischer Säuren mittels HALEX®

Es kam dieselbe Apparatur wie in Kapitel 5.2. beschrieben zur Anwendung. Als organische Säure wurde Ölsäure dem paraffinischen Weißöl zugesetzt.

Versuch 1:

Eingesetzte Ölmenge: 5 kg

Eingesetzte HALEX®-Menge: 2,1 kg

Eingesetzte Menge Ölsäure:	3,0 g
Säureindex:	0,61 g KOH/kg Öl
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

Versuch 2:

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Ölsäure:	3,0 g
Säureindex:	0,58 g KOH/kg Öl
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	10 Min.

Versuch 3:

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Ölsäure:	3,0 g
Säureindex:	0,57 g KOH/kg Öl
Öltemperatur:	80° C
Behandlungsdauer:	10 Min.

5.4.4.5.1.1 Ergebnisse**Tabelle 3: Säureindex aus den Versuchen 1 – 3 zum Abbau organischer Säuren**

	Säureindex (g KOH/kg Öl)
Versuch 1	0,01
Versuch 2	0,01
Versuch 3	0,02

5.4.4.5.1.2 Bewertung der Ergebnisse

Bei allen Versuchen wurde der Säureindex praktisch auf „0“ abgesenkt, auch bei einer Verringerung der Reaktionszeit auf 10 Minuten war kein Nachlassen der Wirksamkeit von HALEX® zu beobachten. Besonders festzuhalten gilt weiterhin, dass eine Absenkung der Öltemperatur die Abbaurrate nicht nennenswert (innerhalb der Fehlerbreite) beeinflusst.

Diese positiven Ergebnisse überraschen nicht sonderlich, da es sich bei organischen Säuren um azide Substanzen handelt, die sofort mit dem auf den Pellets befindlichen Natrium zu Salzen reagieren und auf der keramischen Oberfläche haften bleiben.

5.4.4.5.2 Untersuchung des Einflusses polarer Substanzen auf die Effektivität von HALEX®

In vor mehreren Jahren durchgeführten Versuchen, die die Zerstörung von PCB mittels HALEX® zum Inhalt hatten, war zu erkennen, dass die Anwesenheit von polaren Verbindungen die Effektivität von HALEX® herabsetzten. Bei den hier betrachteten organischen Säuren handelt es sich naturgemäß auch um polare Substanzen, weshalb die Vermutung nahe liegt, deren Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit von HALEX® zu untersuchen. Doch ist mit den organischen Säuren nicht die gesamte Bandbreite der polaren Verbindungen abgedeckt. Hauptsächlich wohl stammen diese aus der Zersetzung der Zellulose. Bei Zellulose handelt es sich um Kondensationsprodukte aus Glucosemolekülen, die bei der Ringspaltung wieder freigesetzt werden. Da bei der Alterung von Transformatorenprozessen diese Reaktion eine entscheidende Rolle spielt (siehe Kapitel 5.5.1), ist davon auszugehen, dass die in Trafoölen anzutreffenden polaren Gruppen hauptsächlich aus Zellulosebruchstücken bestehen.

Aus dieser Überlegung resultierte der Entschluss, zur Simulation des Einflusses polarer Verbindungen auf die Effektivität von HALEX® einfach handelsüblichen Zucker zu verwenden.

5.4.4.5.2.1 Versuchsbeschreibung

Zur Überprüfung der Beeinflussung der HALEX®-Aktivität durch organische Säuren wurde dem Öl neben Dibutylsulfid auch Ölsäure und Zucker hinzugegeben. Die Versuche wurden entsprechend den Kapiteln 4.4. durchgeführt, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. In den ersten beiden Versuchen wurde ausschließlich Ölsäure, in den nächsten ausschließlich Zucker hinzugefügt.

Versuch 1:

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Dibuthylsulfid:	4,2 g
Eingesetzte Menge Ölsäure:	3,0 g/kg Öl
Säureindex:	0,59 g KOH/kg Öl
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

Versuch 2:

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Dibuthylsulfid:	4,2 g
Eingesetzte Menge Ölsäure:	6,0 g/kg Öl
Säureindex:	1,12 g KOH/kg Öl
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

Versuch 3:

Eingesetzte Ölmenge:	5 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Eingesetzte Menge Dibuthylsulfid:	4,2 g
Eingesetzte Menge Zucker:	10,0 g/kg Öl
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

Zucker ist bekanntlich in einer unpolaren Matrix wie paraffinischem Weißöl kaum löslich, weshalb sich erwartungsgemäß von den hinzugefügten 10 g/kg kaum ein erkennbarer

Anteil löste. Doch in einem handelsüblichen, sich in einem laufenden Transformator befindlichen Trafoöl finden sich bis zu 10 g/kg Öl polarer Verbindungen. Diese Werte lassen sich nur mit der Vermutung erklären, dass es sich hierbei nicht um echte Lösungen sondern um ein Kolloid handelt. Wir versuchten dieses Verhalten zu simulieren, indem wir das Zucker/Öl-Gemisch auf 120° C erhitzen und tagelang rührten. Und tatsächlich konnten auf diese Weise etwa 3 g Zucker pro kg Öl „in Lösung“ gebracht werden. Bei einer Bestimmung der polaren Gruppen in der oben beschriebenen Weise wurde dieser Zuckergehalt auch wieder gefunden.

5.4.4.5.2.2 Ergebnisse

Tabelle 4: Schwefelgehalt der Versuche 1 – 3 zur Untersuchung des Einflusses polarer Verbindungen

	Gesamtschwefel (ppm) VB	Gesamtschwefel (ppm) NB	Schwefelreduzierung (%)
Versuch 1	2660	670	75
Versuch 2	2580	710	72
Versuch 3	2610	1310	50

5.4.4.5.2.3 Bewertung

In Versuch 1 und 2 wurde ausschließlich Ölsäure als polare Substanz hinzugegeben. Wie der Vergleich mit den Ergebnissen aus den Versuchen in Kapitel 4.3. zeigt, erfolgt keine nennenswerte Reduzierung der Abbaueffektivität von HALEX®. Erst die Zugabe von Zucker als Ersatz polarer Verbindungen zeitigt eine deutliche Abnahme der Schwefelabbaurate, und zwar um ca. 30%.

Diese Ergebnisse decken sich mit denjenigen, die bei der Untersuchung des Abbaus von chlorhaltigen Verbindungen (PCB) mittels HALEX® resultierten. Auch dort wurde die Effektivität von HALEX® durch die Anwesenheit polarer Gruppen erkennbar verringert, allerdings wurde nicht untersucht, welcher Art diese polaren Gruppen waren. Mit der in dem hier beschriebenen Versuch gewonnenen Erkenntnis muss davon ausgegangen werden, dass ausschließlich polare Verbindungen, die aus der Zersetzung der Zellulose stammen für die Blockierung von HALEX® verantwortlich zu machen sind, während organische Säuren von geringerem Einfluss sind. Allerdings ist diese Erkenntnis von rein akademischen Wert, da ein Ansteigen des Säureindex stets mit einer Erhöhung der Menge an polaren Substanzen einhergeht.

Die Konsequenzen für die Anwendung von HALEX® zur Reduzierung schwefelhaltiger Verbindungen in Transformatorölen sind eindeutig: Um so weiter der Alterungsprozess des Öles in einem Transformator fortgeschritten ist, desto unwirtschaftlicher, sinnloser erscheint der geplante Einsatz von HALEX®.

5.4.4.6 Behandlung eines gebrauchten Transformatorenöls

Nachdem der Nachweis erbracht wurde, dass HALEX® in der Lage ist, auch nichtkorrosiven Schwefel zu zerstören bleibt nur noch, die gewonnenen Erkenntnisse bei einem gebrauchten Transformatorenöl, das aus einem über einen längeren Zeitraum betriebenen Trafo entnommen wurde, anzuwenden.

Das gebrauchte Transformatorenöl stammte von einem Trafoölentsorger, mit dem wir seit langem zusammenarbeiten. Es wurde auf folgende Parameter analysiert:

Gesamtschwefel:	44 ppm
Wasser:	78 ppm
Säureindex:	0,36 g KOH/kg Öl
Polare Gruppen:	9,1 g/kg Öl
Gesamtchlor:	71 ppm

5.4.4.6.1 Durchführung des Versuches

Es wurde die übliche Apparatur verwendet. Die Versuchsparameter beliefen sich auf folgende Werte:

Eingesetzte Ölmenge:	5,2 kg
Eingesetzte HALEX®-Menge:	2,1 kg
Öltemperatur:	110° C
Behandlungsdauer:	1 Stunde

5.4.4.6.2 Ergebnisse

Gesamtschwefel:	9 ppm
Wasser:	n.n.ppm
Säureindex:	0,02 g KOH/kg Öl
Polare Gruppen:	2,1 g/kg Öl
Gesamtchlor:	5,2 ppm

5.4.4.6.2 Bewertung der Ergebnisse

Es resultierte eine Reduzierung des Schwefelgehaltes um 80%. Dieses Ergebnis entricht den im Kapitel 5.4. erzielten Resultate (sogar etwas besser), die bei einer Versuchstemperatur von 110° C erhalten wurden. Allerdings ist die hier vorliegende Schwefelkonzentration auch wesentlich geringer als bei den Simulationsversuchen. Über die Abnahme bzw. das Verschwinden des Chlor- und Wassergehaltes muss nach dem oben Gesagten kein weiteres Wort verloren werden. Wichtiger ist, wenn man sich den Zweck unserer Untersuchung vor Augen hält, nämlich das Aufhalten des Alterns von Transformatorenölen, die Beobachtung, dass der Säureindex auch bei einem gebrauchten Trafoöl auf nahezu „0“ abgesenkt wird. Die polaren Gruppen hingegen wurden „nur“ um 77% reduziert, ein möglicher Hinweis, dass HALEX® vor allem mit den gelösten organischen Säuren reagiert.

In jedem Fall konnte durch den obigen Versuch der Beweis erbracht werden, dass erstens bei einem gebrauchten, sich in einem äußerst schlechten Zustand befindlichen Transformatorenöl, durch das Einwirken von HALEX® der Schwefelgehalt um einen wesentlichen Betrag abgesenkt wird. Fast noch bedeutsamer ist die Entfernung des Wassergehaltes und das fast völlige Verschwinden des Säureindexes.

An dieser Stelle muss auf ein Problem eingegangen werden, dass bei der Durchführung sämtlicher Versuche zu beobachten war: Im Vorratsbehälter für das zu behandelnde Öl fanden sich nach Reaktionsende geringe, jedoch deutlich erkennbare Mengen von elementarem, grauen Natrium. Dieses Natrium stammt offensichtlich aus dem Abrieb von HALEX® durch das ständig vorbeiströmende Öl. Selbstverständlich wäre es fatal, wenn Natrium in einen laufenden Transformator gelänge. Aus diesem Grund muss dieses Problem beseitigt werden, da sonst ein Ankoppeln einer HALEX®-Kartusche an einen sich im Betrieb befindlichen Transformator ausgeschlossen wäre.

An der Lösung der „Natriumfreisetzung“ wird zur Zeit intensiv von unseren Partnern in Japan gearbeitet. Dort beschäftigt man sich seit Jahren mit der Erforschung der Eliminierung von PCB aus Trafoölen mittels HALEX® und wurde ebenfalls mit dem geschilderten Phänomen konfrontiert. Da es für den Einsatz von HALEX® unerheblich ist, ob Chlor oder Schwefel beseitigt werden soll, kann die Lösung dieses Problems (Einsatz eines speziellen Filters), die in Japan in absehbarer Zeit zur Verfügung steht, von uns übernommen werden.

6. Wirtschaftlichkeit

Aus den in diesem Bericht beschriebenen Versuchen (siehe besonders Kapitel 5.4.4. 4.3) ergibt sich, dass mit 1 kg HALEX® ca. 9000 – 10000 ppm Schwefel aus Öl eliminiert werden können. Ein großer Transformator ist üblicherweise mit 6000 l befüllt und würde bei einem Schwefelgehalt des Öles von 50 – 100 ppm ca. 300 – 600 g Schwefel enthalten. Für diese Schwefelmenge würden somit 60 kg HALEX® benötigt. Diese Menge kann bequem in eine Kartusche von einer Länge von ca. 1,50 m untergebracht und an jeden Transformator angebracht werden. Der Preis von 1 kg HALEX® liegt bei ca. 25 €, der Kauf einer Kartusche mit dem dazugehörigen Leitungs- und Pumpensystem würde sich folglich maximal auf ca. 6000 € belaufen. Dabei muss beachtet werden, dass durch den Einsatz von HALEX® ja nicht nur eine Zerstörung des Transformators durch die Bildung von Kupfersulfid verhindert wird, sondern auch – und das ist sogar der wichtigere Aspekt – ein Altern des Trafoöls auf Grund der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser. Bei größeren Transformatoren ist eine Analyse des Transformatoröls auf Wasser und die Bestimmung der Durchschlagsspannung nach VDE-Norm alle zwei Jahre vorgeschrieben. Falls die betreffenden Grenzwerte überschritten werden, muss entweder das Öl ausgetauscht oder recycelt werden. Die Frequenz einer notwendigen Wartung des Transformatoröls schwankt erheblich, liegt jedoch im Durchschnitt bei ca. 5 Jahren. Für den kompletten Wechsel der Ölfüllung (6000 l) eines Transformators müssen ca. € 30.000,00 allein schon für das Öl (ohne Service/Dienstleistung) aufgewendet werden. Somit amortisiert sich der Kauf einer HALEX®-Recyclingsanlage schon nach dem ersten erforderlichen Ölaustausch.

7. **Maßnahmen zur Verbreitung der Ergebnisse**

Wie geschildert steht der Einführung von HALEX®-Kartuschen nur noch das Problem mit dem Ausbringen von elementarem Natrium aus der Kartusche entgegen. An der Lösung dieses Problems wird zur Zeit von unseren Partnern in Japan (Entsorger von Transformatorenölen) gearbeitet. Unsere Partner konnten schon vor Jahren den Nachweis erbringen, dass mittels HALEX® PCB aus Ölen entfernt werden kann, die Markteinführung eines Kartuschensystems zu diesem Zweck steht bevor, zur Zurückhaltung des Natriums wurde ein spezieller Filter entwickelt. Mit den jetzt vorliegenden Ergebnissen bezüglich der Fähigkeit von HALEX® zur Entfernung von Sauerstoff, Wasser, Säuren und Schwefel erhöhen sich die Marktchancen dafür erheblich, da nun mit einem solchen System das Totalrecycling der betreffenden Öle ermöglicht wird. Sobald die erste Generation von HALEX®-Kartuschen erfolgreich in Japan eingeführt ist, werden wir unseren hiesigen Partnern aus der Transformatorenölbranche solche Kartuschen für erste Praxistests zur Verfügung stellen. Da deren Wirksamkeit sich leicht durch eine ausbleibende Alterung der betreffenden Öle nachweisen lässt, dürften die Vorteile der HALEX®-Methode schnell offenkundig werden.

8. Fazit

Innerhalb des unter AZ 26735-21/2 geförderte Projekt (Entwicklung eines Totalrecyclings von gebrauchten Transformatorenölen mittels Na-dotierter Träger) sollte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass es möglich ist, durch die Verwendung eines mit Natrium dotierten Trägers (HALEX®) Verbindungen aus Transformatorenölen zu entfernen, die hauptsächlich für deren Alterung verantwortlich sind.

In den letzten drei Jahrzehnten wurden intensive Forschungen bezüglich der Ursachen der Alterung von Transformatorenölen unternommen. Eine Alterung dieser Öle führt unweigerlich innerhalb weniger Jahre zu einem Zustand, dass entweder das gesamte Öl ausgetauscht oder regeneriert werden muss. Da diese Maßnahmen sehr kostenintensiv sind, wird selbstverständlich nach Alternativen gesucht.

Bei der Ursachenforschung erwiesen sich Sauerstoff und Wasser als die Hauptschuldigen sämtlicher Alterungsprozesse. Weiterhin ist die Anwesenheit von schwefelhaltigen organischen Substanzen ein ernstzunehmendes Problem, da es durch die Bildung von Kupfersulfid schon zu Totalausfällen der betreffenden Transformatoren gekommen ist.

Das von uns entwickelte natriumhaltige Reagenz (HALEX®) ist in der Lage, mit sämtlichen halogenhaltigen Gasen zu reagieren und somit unschädlich zu machen. Diese Reaktionsfreudigkeit gegenüber halogenhaltigen organischen Verbindungen bleibt auch in einer öligen Matrix erhalten, was zur Zerstörung von PCB in Ölen ausgenutzt werden kann. Weiterhin ergaben erste qualitative Versuche, dass anscheinend auch schwefelhaltige organische Verbindungen durch HALEX® angegriffen werden. Da HALEX® naturgemäß mit Sauerstoff und Wasser reagiert, lag der Gedanke nahe, dieses Reagenz zur Regeneration alternder Transformatorenöle einzusetzen.

Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsanlage konstruiert und gebaut, die es ermöglichte, erhitztes Transformatorenöl bei Temperaturen von bis zu 180° C durch eine Glaskartusche zu leiten, die mit ca. 2 kg HALEX beladen war. Um zu möglichst allgemeingültigen Ergebnissen zu kommen, wurden dem zu behandelten Öl bestimmte schwefelhaltige Verbindungen, nämlich Thiophen und Dibutylsulfid, in definierten Mengen hinzugefügt. Es stellte sich heraus, dass diese beiden nichtkorrosiven und somit äußerst stabilen Verbindungen schon bei einer Reaktionstemperatur von 110° C und einer Kontaktzeit von 60 Minuten durch HALEX® zu 70 – 80% abgebaut werden. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 180° C verbesserte sich diese Rate noch auf 99%.

Zentraler Punkt der Versuche war der Nachweis der Möglichkeit, mittels HALEX® gasförmigen Sauerstoff aus dem betreffenden Öl zu entfernen zu können. Es resultierte eine Effektivität von ca. 90%.

Dass Wasser mit HALEX® reagiert und vollständig aus organischen Lösungsmitteln entfernt wird, ist uns seit langem bekannt und wird als SOLVONA® kommerziell nutzbar gemacht.

Weiterhin beseitigt HALEX® auch organische Säuren und polare Gruppen aus Ölen, womit die Liste der „Alterungssubstanzen“ vervollständigt werden konnte.

Die Eignung von HALEX® zur Beseitigung der genannten Schadschubstanzen konnte abschließend an Hand der Behandlung eines gebrauchten, sich in einem schlechten Zustand befindlichen Transformatorenöls endgültig bewiesen werden.

Es ist geplant, ein einfaches Kartuschensystem zu entwickeln, das an jeden sich im Betrieb befindlichen Transformator angeschlossen werden kann und ständig im Bypass mit dem betreffenden Öl durchströmt wird. Dadurch würden permanent Sauerstoff, Schwefel

und Wasser, auch eventuell schon entstandene organische Säuren aus dem Trafoöl entfernt und somit der sonst unvermeidliche Alterungsprozess aufgehalten werden.

7. Literaturverzeichnis

- 1 J. E. Castle; M. Ali; T. B. Whitfield; *the Transport of Copper through Oil Impregnated Paper Insulation In electrical Current Transformers and Bushings*, University of Surrey, Guildford and the National Grid company plc
- 2 Lance R. Lewand; *The Role of corrosive Sulfur in Transformers and Transformer Oil*; Doble Engineering Company, USA
- 3 Jan Hajek; Mats Dahlund; Lars Petterson; *Quality of Oil makes the Difference, ABB discovers the solution to transformer breakdowns*; R & D digest, ABB Review 3/2004/63
- 4 Lance Lewand; *Investigating Copper Sulfide Contamination in a failed largeGSU Transformer*; Doble Engineering Company
- 5 Maria Eklund; Kjell Sundkvist; *Transformer Oils – An Orientation about Sulphur in Oil and its Characteristics and Effects*; Nynes Naphtenics AB, SE-149 82 Nyneshamm, Sweden
- 6 Clair Claiborne; Mats Dahlund, Karin Gustafsson; Jan Hajek; Arne Hjortsberg; *Specification and Testing of Transformer Oils with respect to Corrosion*; ABB
- 7 Lars E. Lundgard; Walter Hansen; Dag Linhjell; Terence J. Painter; *Ageing of oil-impregnated paper in power transformers*; SINTEF Energy Research, Sem Sealands N-7034 Trondheim
- 8 W. Lampe; E. Spicar; *The oxygen-free transformer, reduced ageing by continuous degassing*; CIGRE, 08 1976 12-05
- 9 Company Profile von Fa. Z.E.R.O.
- 11 Siemens; *Korrosiver Schwefel in Transformatorenölen Technisches Bulletin zu Problemen, Konsequenzen und Verfahrensempfehlungen*
- 12 Fachkommission für Hochspannungsfragen; *Informationen zum Problem des korrosiven Schwefels in Isolierölen*, Zürich, 2006

8. Anhänge

- 1 : Sicherheitsdatenblatt Dibutylsulfid
- 2 : Sicherheitsdatenblatt Thiophen
- 3: Sicherheitsdatenblatt HALEX®
- 3. Sicherheitsdatenblatt Ölsäure
- 3 : Urkunde „HALEX®“
- 4 : Urkunde „SOLVONA®“

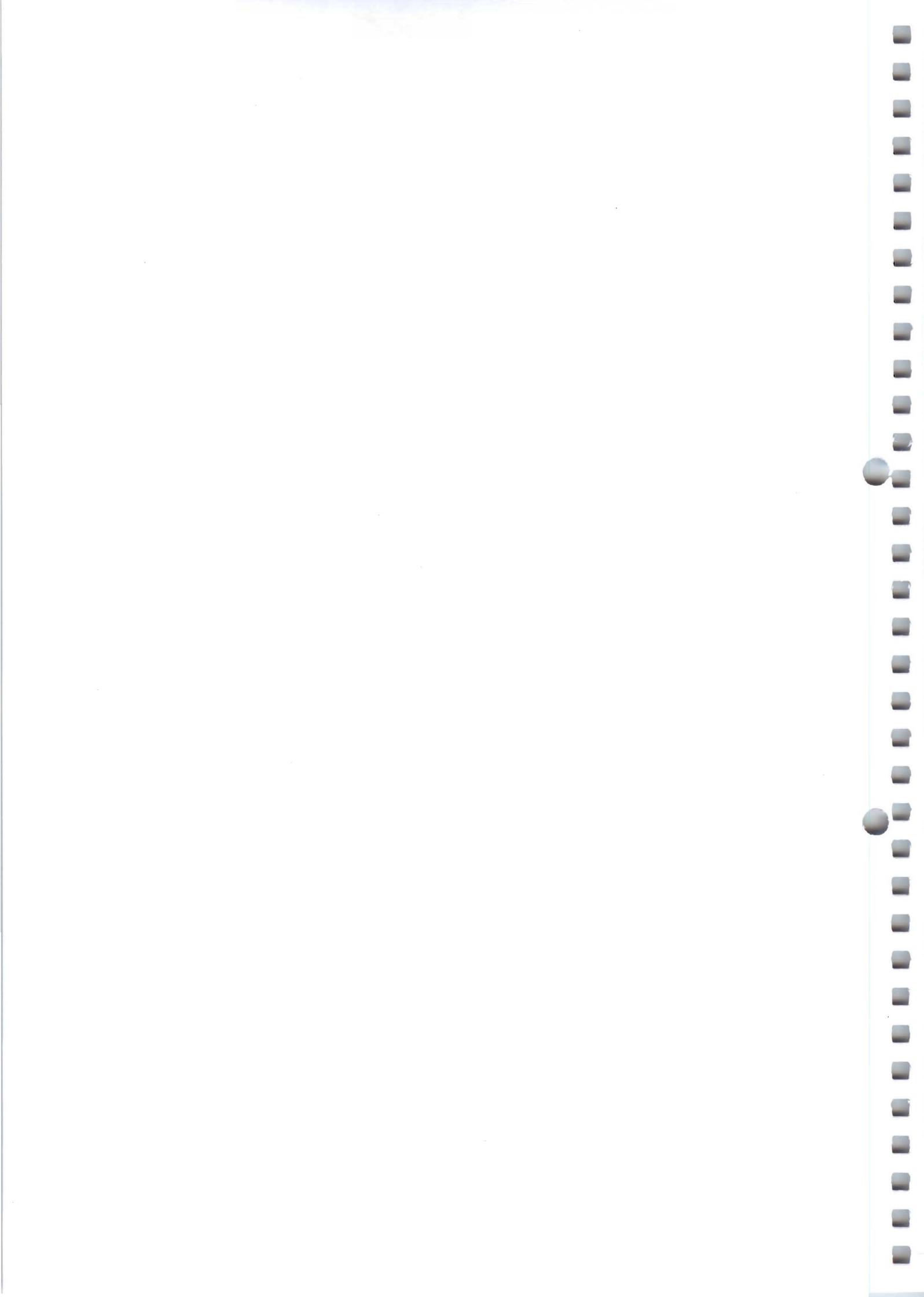


Sicherheitsdatenblatt

Gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG



<p>1. Stoff- / Zubereitungs- und Firmenbezeichnung <i>Bezeichnung des Stoffes oder der Zubereitung</i> Artikelnummer: 820252 Artikelbezeichnung: Dibutylsulfid zur Synthese</p> <p><i>Angaben zum Hersteller / Lieferanten</i> Firma: Merck Schuchardt OHG * D-85662 Hohenbrunn * Tel: +49 8102/802-0 Auskunftgebender Bereich: USF/GEN P * Tel: +49 6151/722775 * Fax: +49 6151/726433 Notrufnummer: +49 (0)6151/72112 * Telefax: +49 (0)6151/72-7780</p>
<p>2. Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen <i>Synonyme</i> Butylsulfid</p> <p>CAS-Nr.: 544-40-1 MG: 146.30 Summenformel: C₈H₁₈S</p> <p>EINECS-Nummer: 208-870-5</p>
<p>3. Mögliche Gefahren Kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG.</p>
<p>4. Erste-Hilfe-Maßnahmen Augen- und Hautkontakt: Mit Wasser spülen. Kontaminierte Kleidung entfernen. Nach Einatmen: Frischluft. Nach Verschlucken: Viel Wasser trinken lassen, Erbrechen auslösen. Bei Unwohlsein Arzt konsultieren.</p>
<p>5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung Geeignete Löschmittel: Pulver, CO₂, Schaum</p> <p>Besondere Gefahren: Brennbar. Im Brandfall Entstehung gefährlicher Dämpfe möglich. Dämpfe schwerer als Luft. Mit Luft Bildung explosionsfähiger Gemische möglich. Von Zündquellen fernhalten. Im Brandfall können entstehen: SO_x.</p>
<p>6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung Mit flüssigkeitsbindendem Material z.B. Chemizorb® aufnehmen. Der Entsorgung zuführen. Nachreinigen.</p>
<p>7. Handhabung und Lagerung <i>Handhabung:</i> Keine weiteren Anforderungen. <i>Lagerung:</i> Lagerung: Dicht verschlossen, an gut belüftetem Ort.</p>



Artikelnummer: 820252
 Artikelbezeichnung: Dibutylsulfid zur Synthese

8. Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzausrüstungen

Persönliche Schutzausrüstung:

Atemschutz: erforderlich bei Auftreten von Dämpfen/Aerosolen.

Augenschutz: erforderlich

Handschutz: erforderlich Neopren-Handschuhe.

Angaben zur Arbeitshygiene:

Kontaminierte Kleidung wechseln. Nach Arbeitsende Hände waschen.

9. Physikalische und chemische Eigenschaften

Form: flüssig
 Farbe: farblos
 Geruch: unangenehm

pH-Wert nicht verfügbar

Schmelztemperatur -80 °C

Siedetemperatur 181 - 183 °C

Zündtemperatur nicht verfügbar

Flammpunkt 62 °C

Explosionsgrenzen untere nicht verfügbar
 obere nicht verfügbar

Dampfdruck (28 °C) < 0.1 hPa

(80 °C) 26 hPa

Dichte (20 °C) 0.84 g/cm³

Löslichkeit in

Wasser (20 °C) unlöslich

Ethanol (20 °C) löslich

Ether (20 °C) löslich

10. Stabilität und Reaktivität

Zu vermeidende Bedingungen

keine Angaben vorhanden

Zu vermeidende Stoffe

nicht auszuschließende Reaktion von Bestandteilen mit Oxidationsmittel.

Gefährliche Zersetzungsprodukte

keine Angaben vorhanden



Artikelnummer: 820252
 Artikelbezeichnung: Dibutylsulfid zur Synthese

11. Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität

LD₅₀ (oral, Ratte): 2220 mg/kg

Weitere toxikologische Hinweise

Im Tierversuch akut sehr wenig toxisch.

Weitere Angaben

Weitere gefährliche Eigenschaften können nicht ausgeschlossen werden.
 Das Produkt ist mit der bei Chemikalien üblichen Vorsicht zu handhaben.

12. Angaben zur Ökologie

Bei sachgemäßer Handhabung und Verwendung sind keine ökologischen Probleme zu erwarten.

13. Hinweise zur Entsorgung

Produkt:

Chemikalien müssen unter Beachtung der jeweiligen nationalen Vorschriften entsorgt werden. Unter www.retrologistik.de finden Sie länder- und stoffspezifische Hinweise sowie Ansprechpartner.

Verpackung:

Verpackungen von Merck-Produkten müssen länderspezifisch unter Beachtung der jeweiligen Vorschriften entsorgt oder Rücknahmesystemen überlassen werden. Unter www.retrologistik.de finden Sie spezielle Hinweise für die jeweiligen nationalen Gegebenheiten sowie Ansprechpartner.

14. Angaben zum Transport

Landtransport ADR/RID und GGVS/GGVE

GGVS/GGVE-Klasse: 3 Ziffer und Buchstabe: 32C

ADR/RID-Klasse: 3 Ziffer und Buchstabe: 32C

Bezeichnung des Gutes:

Binnenschifftransport ADN/ADNR

nicht geprüft

Seeschifftransport IMDG/GGVSee

IMDG/GGVSee-Klasse: UN-Nummer: Verpackungsgruppe:

EmS: MFAG:

Richtiger technischer Name:

Lufttransport ICAO-TI und IATA-DGR

ICAO/IATA-Klasse: UN-/ID-Nummer: Verpackungsgruppe:

Richtiger technischer Name:

Die Transportvorschriften sind nach den internationalen Regulierungen und in der Form, wie sie in Deutschland (GGVS/GGVE) angewendet werden, zitiert. Mögliche Abweichungen in anderen Ländern sind nicht berücksichtigt.



Artikelnummer: 820252
Artikelbezeichnung: Dibutylsulfid zur Synthese

15. Vorschriften*Kennzeichnung nach EG-Richtlinien*

Symbol: ---
Bezeichnung: ---

R-Sätze: ---

S-Sätze: 23-24 Dampf nicht einatmen. Berührung mit der Haut vermeiden.

Deutsche Vorschriften

Wassergefährdungsklasse ---

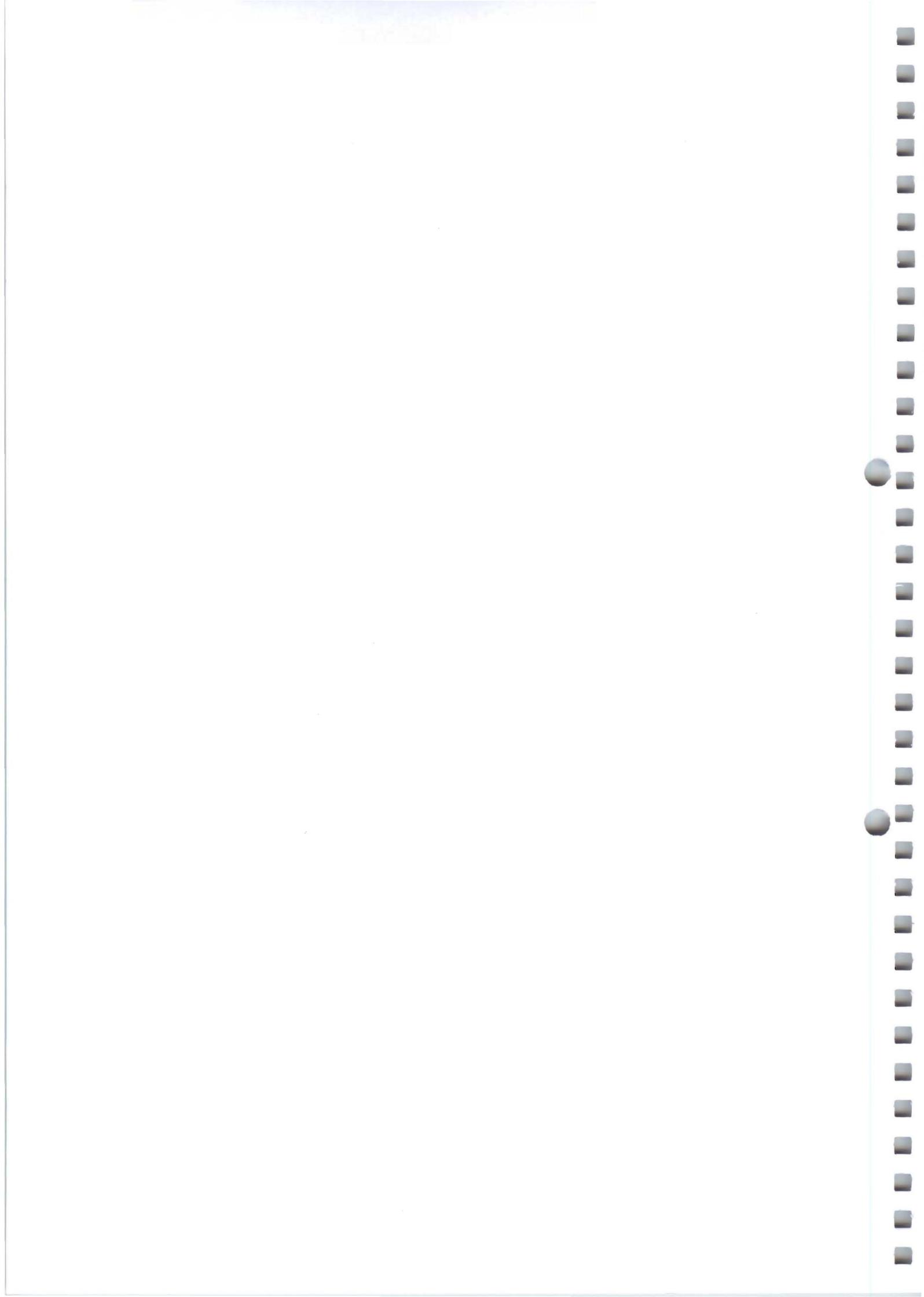
VbF (Verordnung brennbare Flüssigkeiten) AIII

Lagerklasse VCI 3 B

16. Sonstige Angaben

Stand vom: 01.07.93 Ersetzt Ausgabe vom: ---

Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und dienen dazu, das Produkt im Hinblick auf die zu treffenden Sicherheitsvorkehrungen zu beschreiben. Sie stellen keine Zusicherung von Eigenschaften des beschriebenen Produkts dar.



SIGMA-ALDRICH

SICHERHEITSDATENBLATT

gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006
Version 3.0 Überarbeitet am 19.08.2009
Druckdatum 02.09.2009

1. BEZEICHNUNG DES STOFFES BZW. DER ZUBEREITUNG UND DES UNTERNEHMENS

Produktname : Thianaphthene
Produktnummer : T27405
Marke : Aldrich
Firma : Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Riedstrasse 2
D-89555 STEINHEIM
Telefon : +49 89-6513(0)-1444
Fax : +49 7329-97-2319
Notfall Tel.-Nr. : +49 7329-97-2323
Email-Adresse : eurttechserv@sial.com

2. MÖGLICHE GEFAHREN

Risikohinweise für Mensch und Umwelt
Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

Andere Gefahren, die zu keiner Klassifizierung führen
Stinkt.

3. ZUSAMMENSETZUNG/ANGABEN ZU BESTANDTEILEN

Synonyme : Thionaphthene
Benzothiophene
Benzo[b]thiophene

Formel : C₈H₆S
Molekulargewicht : 134,2 g/mol

CAS-Nr.	EG-Nr.	INDEX-Nr.	Einstufung	Konzentration
Benzo[b]thiophene				
95-15-8	202-395-7	-	Xn, N, R22 - R51/53	-

4. ERSTE-HILFE-MASSNAHMEN

Allgemeine Hinweise
Arzt konsultieren. Dem behandelnden Arzt dieses Sicherheitsdatenblatt vorzeigen.

Nach Einatmen
Bei Einatmen, betroffene Person an die frische Luft bringen. Bei Atemstillstand künstliche Beatmung durchführen Arzt konsultieren.

Nach Hautkontakt
Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt
Mindestens 15 Minuten mit viel Wasser gründlich ausspülen und Arzt konsultieren.

Nach Verschlucken
Nie einer ohnmächtigen Person etwas durch den Mund einflößen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren.

5. MASSNAHMEN ZUR BRANDBEKÄMPFUNG

Geeignete Löschmittel
Wassersprühnebel, alkoholbeständigen Schaum, Trockenlöschmittel oder Kohlendioxid verwenden.

Besondere Schutzausrüstung für die Brandbekämpfung
Im Brandfall, wenn nötig, umgebungsluftunabhängiges Atemschutzgerät tragen.

6. MASSNAHMEN BEI UNBEABSICHTIGTER FREISETZUNG

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen
Persönliche Schutzausrüstung verwenden. Staubbildung vermeiden. Das Einatmen von Staub vermeiden. Für angemessene Lüftung sorgen.

Umweltschutzmaßnahmen
Weiteres Auslaufen oder Verschütten verhindern, wenn dies ohne Gefahr möglich ist. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Ein Eintrag in die Umwelt ist zu vermeiden.

Reinigungsverfahren
Staubfrei aufnehmen und staubfrei ablagern. Zur Entsorgung in geeignete und verschlossene Behälter geben.

7. HANDHABUNG UND LAGERUNG

Handhabung
Staub- und Aerosolbildung vermeiden.
Bei Staubbildung für geeignete Entlüftung sorgen. Übliche Maßnahmen des vorbeugenden Brandschutzes.

Lagerung
An einem kühlen Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen an einem trockenen, gut belüfteten Ort aufbewahren.

8. BEGRENZUNG UND ÜBERWACHUNG DER EXPOSITION/PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNG

Enthält keine Stoffe mit Arbeitsplatzgrenzwerten.

Persönliche Schutzausrüstung

Atemschutz
Wenn nach der Gefährdungsbeurteilung ein luftreinigender Atemschutz erforderlich ist, muss eine Staubmaske Typ N95 (US) oder eine Atemschutzmaske mit Filtertyp P1 (EN 143) verwendet werden. Atemschutzgeräte und Komponenten müssen nach entsprechenden staatlichen Standards wie NIOHS (US) oder GEN (EU) geprüft und zugelassen sein.

Handschutz
Die einzusetzenden Schutzhandschuhe müssen den Spezifikationen der EG-Richtlinie 89/686/EWG und der sich daraus ergebenden Norm EN 374 genügen. Mit Handschuhen arbeiten.

Augenschutz
Gesichtsschutz und Schutzbrille.

Haut- und Körperschutz
Den Körperschutz je nach Menge und Konzentration der gefährlichen Substanz am Arbeitsplatz aussuchen.

Hygienemaßnahmen
Die beim Umgang mit Chemikalien üblichen Vorsichtsmaßnahmen sind zu beachten. Vor den Pausen und bei Arbeitende Hände waschen.



9. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Erscheinungsbild

Form	Erstarrte Masse oder Brocken
Farbe	beige
Geruch	Stinkt.

Sicherheitsrelevante Daten

pH-Wert	Keine Daten verfügbar
Schmelzpunkt	30 - 33 °C - lit.
Siedepunkt	221 - 222 °C - lit.
Flammpunkt	110 °C - geschlossener Tiegel
Zündtemperatur	Keine Daten verfügbar
Untere Explosionsgrenze	Keine Daten verfügbar
Obere Explosionsgrenze	Keine Daten verfügbar
Wasserlöslichkeit	Keine Daten verfügbar
Verteilungskoeffizient; n-Oktanol/Wasser	log Pow: 3,042

10. STABILITÄT UND REAKTIVITÄT

Lagerstabilität

Stabil unter angegebenen Lagerungsbedingungen.

Zu vermeidende Stoffe

Starke Oxidationsmittel

Gefährliche Zersetzungsprodukte

Im Brandfall können gefährliche Zersetzungsprodukte entstehen. - Kohlenstoffoxide, Schwefeloxide

11. TOXIKOLOGISCHE ANGABEN

Akute Toxizität

Keine Daten verfügbar

Reizung und Ätzwirkung

Keine Daten verfügbar

Sensibilisierung

Keine Daten verfügbar

Chronische Einwirkung

IARC: Kein Bestandteil dieses Produkts, der in einer Konzentration von gleich oder mehr als 0.1% vorhanden ist, wird durch das IARC als voraussichtliches, mögliches oder erwiesenes krebserzeugendes Produkt für den Menschen identifiziert.

Anzeichen und Symptome nach Exposition

Gemäss unseren Kenntnissen sind die chemischen, physikalischen und toxikologischen Eigenschaften nicht umfassend untersucht worden.

Mögliche Gesundheitsschäden

Einatmen	Kann beim Einatmen gesundheitsschädlich sein. Kann Reizung des Atemtrakts verursachen.
Haut	Kann bei Absorption durch die Haut gesundheitsschädlich sein. Kann eine Hautreizung verursachen.
Augen	Kann eine Augenreizung verursachen.
Verschlucken	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

12. UMWELTBEZOGENE ANGABEN

Angaben zur Elimination (Persistenz und Abbaubarkeit)

Keine Daten verfügbar

Ökotoxische Wirkungen

Toxizität gegenüber Fischen LC50 - *Poecilia reticulata* (Guppy) - 13,6 mg/l - 96 h

Toxizität gegenüber Daphnien und anderen wirbellosen Wassertieren. LC50 - *Daphnia magna* (Großer Wasserfloh) - 2,9 mg/l - 48 h

Weitere Angaben zur Ökologie

Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

13. HINWEISE ZUR ENTSORGUNG

Produkt

Alle staatlichen und örtlichen Gesetze sind zu beachten. Dieses Material darf nur von einem zugelassenen Entsorgungsunternehmen beseitigt werden. Diese Produkte sind in einem brennbaren Lösungsmittel zu lösen oder mit diesem zu mischen und in einer Verbrennungsanlage für Chemikalien (mit Nachbrenner und Abluftwäscher) zu verbrennen.

Verunreinigte Verpackungen

Wie ungebrauchtes Produkt entsorgen.

14. ANGABEN ZUM TRANSPORT

ADR/RID

Kein Gefahrgut

IMDG

Not dangerous goods

IATA

UN-Number: 3335 Class: 9
Proper shipping name: Aviation regulated solid n.o.s. (Benzo[b]thiophene)

15. RECHTSVORSCHRIFTEN

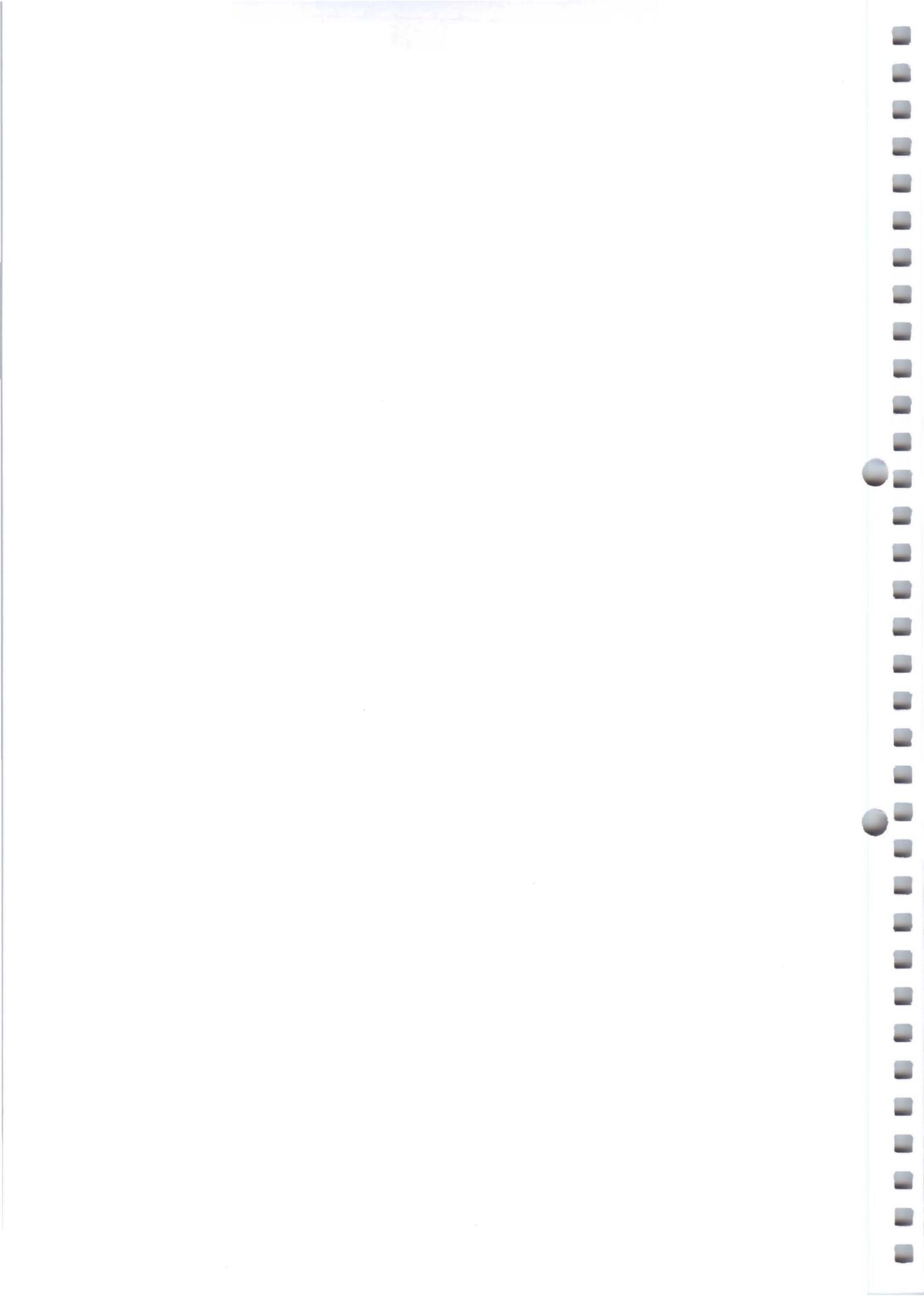
Kennzeichnung gemäß EG-Richtlinien

Gefahrensymbole

Xn Gesundheitsschädlich
N Umweltgefährlich

R-Sätze

R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.



R51/53

Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S-Sätze

S22

Staub nicht einatmen.

S24/25

Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

S61

Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Nationale Vorschriften

Wassergefährdungsklasse

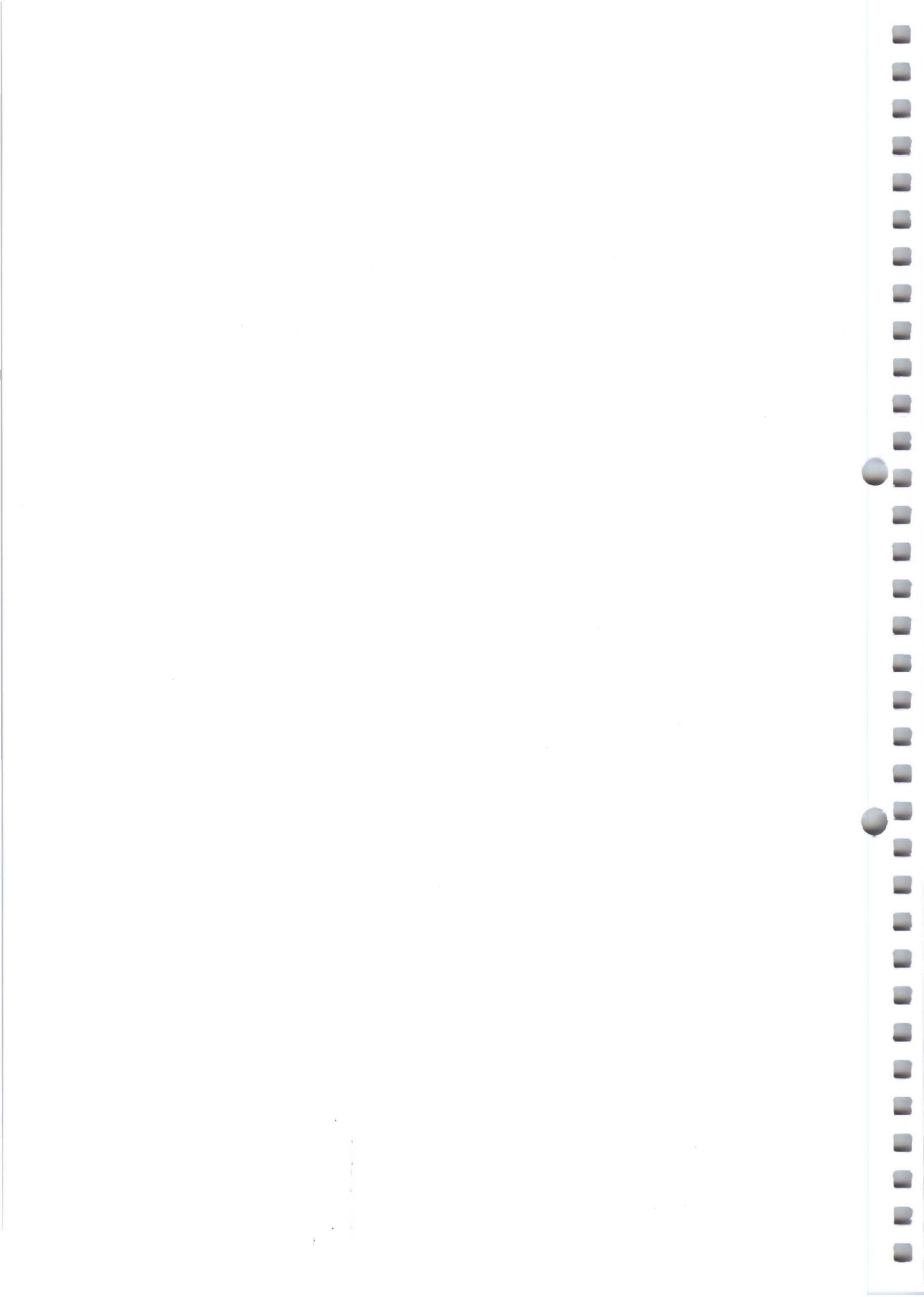
WGK 3. stark wassergefährdend - Selbsteinstufung

16. SONSTIGE ANGABEN

Weitere Information

Copyright (2009): Sigma-Aldrich Chemie. Es dürfen nur Papierkopien für den internen Gebrauch angefertigt werden.

Die vorliegenden Informationen sind nach unserem besten Wissen zusammengestellt, sie erheben aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sollten vom Benutzer nur als Leitfaden verstanden werden. Sigma-Aldrich schliesst jegliche Haftung für Schäden aus, die beim Umgang oder im Kontakt mit diesen Chemikalien auftreten können. Wir verweisen dazu ausdrücklich auf unsere Verkaufs- und Lieferbedingungen im Katalog und auf der Rückseite unserer Rechnungen/Lieferscheine.



EG-SICHERHEITSDATENBLATT

Seite 1 von 7

**Gemäß Richtlinie 91/155/EWG u. 2001/58/EG
der Kommission der Europäischen Gemeinschaft
Druckdatum : 29.09.2010**

Version : 002

1. Stoff-/Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

1.1. Bezeichnung des Stoffes

HALEX®

1.2. Verwendung des Stoffes

als Trocknungsreagenz

1.3. Hersteller/Lieferant

Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH
Dr. Edgar Bilger
Gewerbepark Birkenhain 7a
D-63579 Freigericht

Tel.: 06051-91669-51
Fax: 06051-91669-57
eMail : BilgerGmbH@t-online.de

Auskunft gebender Bereich:

Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH
Abt. F+E : Telefon: 06051-91669-54

1.4. Notrufnummern:

06051-91669-54 Mobil: 0172-9863727

2. Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen

CAS-Nr.	Bezeichnung	Kennb.	R-Sätze
7440-23-5 Na	Natrium	F, C	14/15-34(in Punkt 16 erläutert)

chemische Charakterisierung Pelletiertes mit Natrium dotiertes Material

gefährliche Inhaltsstoffe/Verunreinigungen: keine

EINECS: 2311329

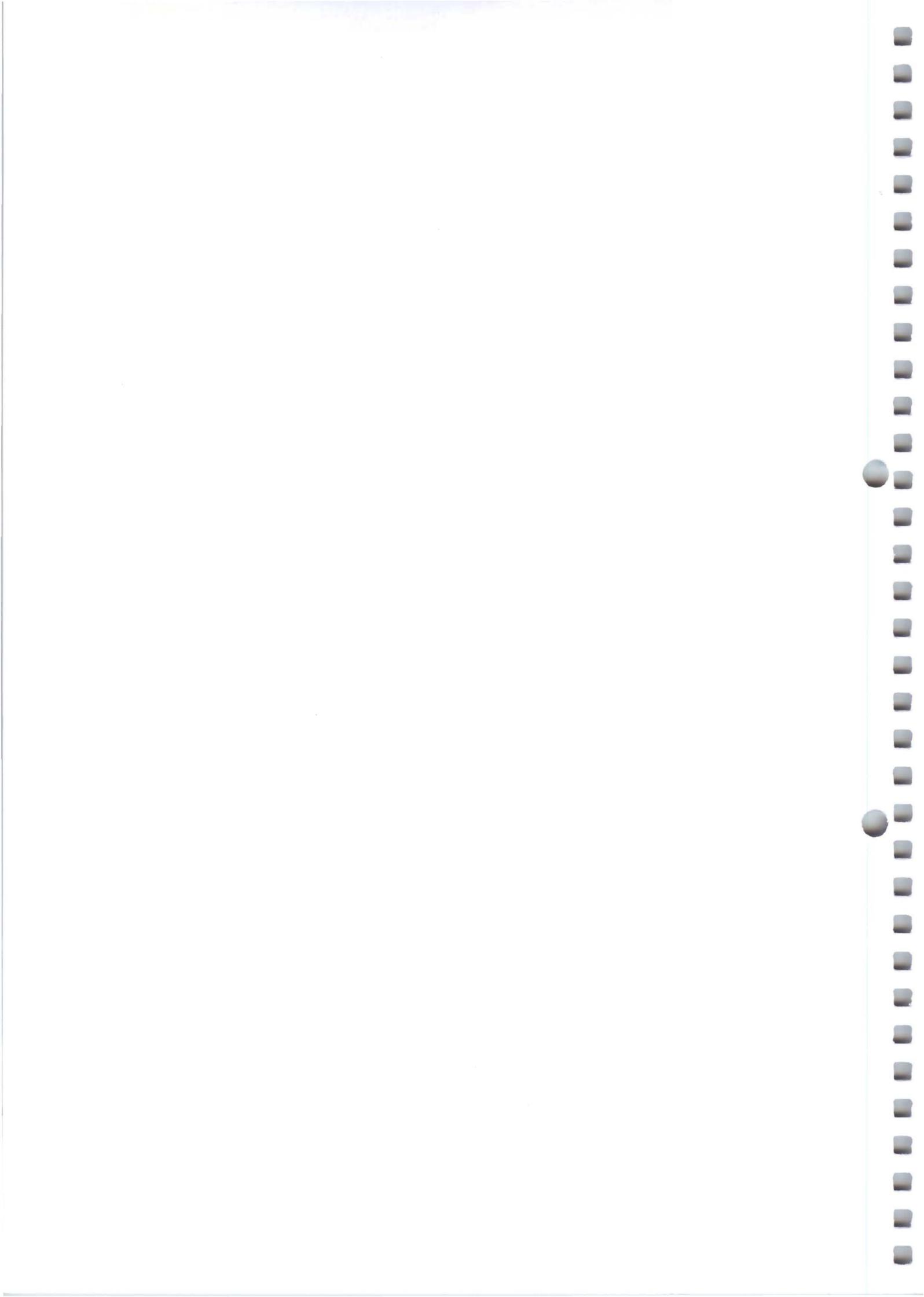
3. Mögliche Gefahren

bei Kontakt mit Wasser leicht entzündlich; ätzend

Selbstentzündlich ab 115 °C bei feuchter Luft

Gefahrenhinweise für Menschen: Kontakt mit der Haut vermeiden

Gefahrenhinweise für die Umwelt: reagiert nach Kontakt mit Feuchtigkeit oder Wasser stark alkalisch (Natronlauge)



Bezeichnung des Stoffes

HALEX®

=====

4. Erste-Hilfe-Maßnahmen

allgemeine Hinweise:

beschmutzte Kleidung sofort ausziehen

nach Einatmen von Dämpfen:

bei Brechreiz Sauerstoff einatmen lassen

nach Hautkontakt:

Metall mit Spatel entfernen und danach mit viel Wasser spülen

bei Kontakt mit flüssigem Natrium sofort Kleidung ausziehen, Natrium mit trockenem Tuch entfernen, mit viel Wasser waschen, Arzt aufsuchen.

nach Augenkontakt

Metall sofort sorgfältig entfernen. Bei geöffnetem Lidspalt gründlich mit viel Wasser spülen, bis zum Eintreffen des Arztes weiter spülen.

nach Verschlucken

kein Erbrechen erzwingen

sofort Arzt konsultieren

Hinweise für den Arzt

Behandlung wie Laugenverätzung

verfügbare Mittel am Arbeitsplatz

- Augewaschflasche
- Not – Dusche

5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung

geeignete Löschmittel

Trockenlöschmittel

Löschpulver Brandklasse D, trock. Kochsalz, Zement, Soda

aus Sicherheitsgründen ungeeignete Löschmittel

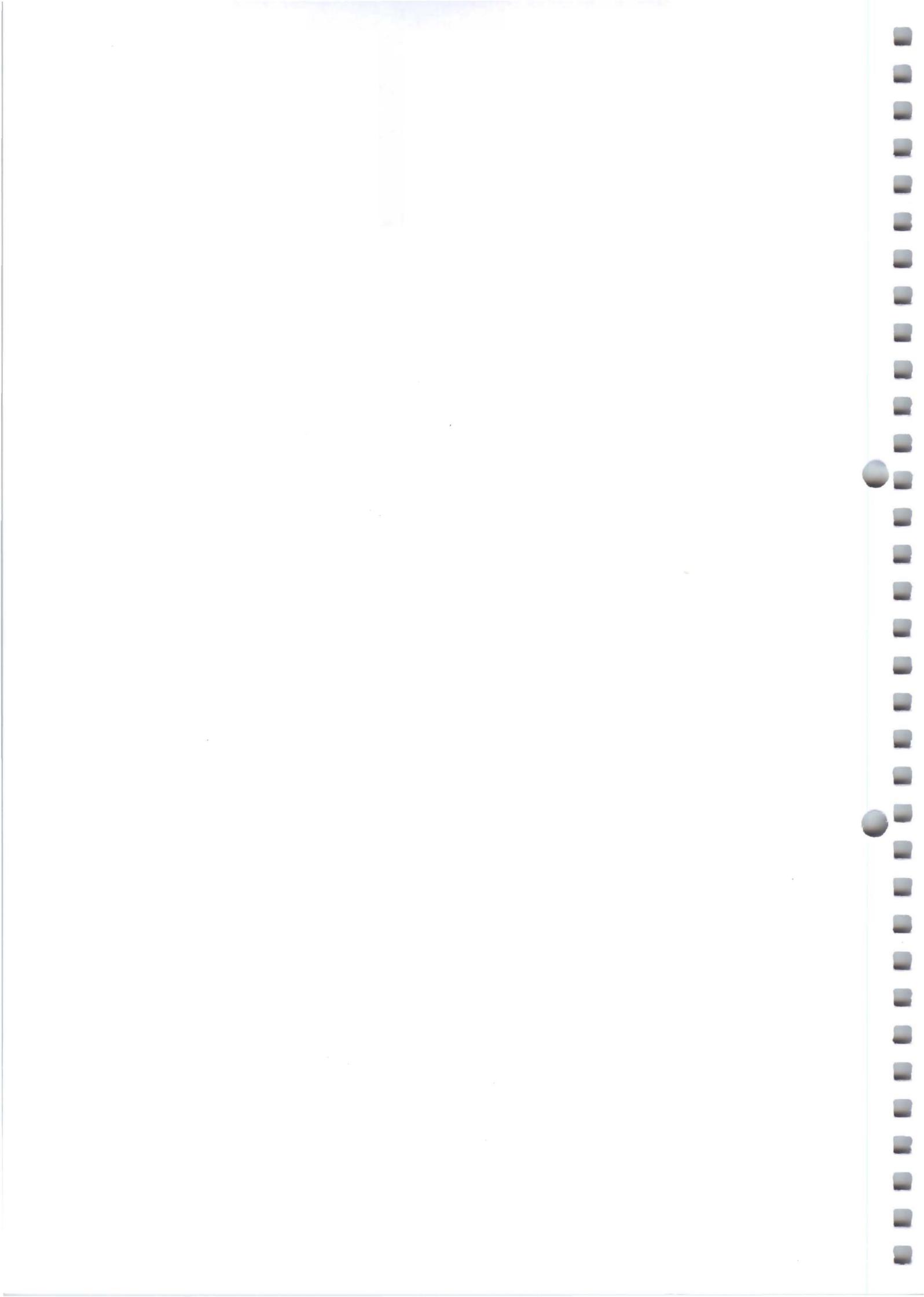
Wasser, CO₂, Löschmittel Brandkl. A, B, C, E

besondere Gefährdung durch den Stoff selbst, seine Verbrennungsprodukte oder entstehende Gase:

Verätzung der Schleimhäute

besondere Schutzausrüstung bei der Brandbekämpfung

Im Brandfall umluftunabhängigen Atemschutz gegen ätzenden Oxidrauch



**Gemäß Richtlinie 91/155/EWG u. 2001/58/EG
der Kommission der Europäischen Gemeinschaft
Druckdatum : 29.09.2010**

Version : 002

Bezeichnung des Stoffes

HALEX®

=====

6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung

personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen

Feuchtigkeit fernhalten, trocken aufnehmen
Entfernen von Zündquellen
Verhindern von Haut – und Augenkontakt

Umweltschutzmaßnahmen

Trocken aufnehmen, Rest mit trockenem Sand oder anderem geeigneten,
inerten, absorbierenden Material binden und abdecken

Verfahren zur Reinigung / Aufnahme

Nach Verschütten kleinerer Mengen vorsichtig trocken zusammenfassen und
in geeigneten, dicht schließenden X-zugelassenen Metall-Behältern sammeln
und mit Öl abdecken.

Keinesfalls Verwendung von Wasser

7. Handhabung und Lagerung

7.1. Hinweise zum sicheren Umgang

unter Argon verpackt lagern, vor Nässe schützen, Gebinde stets dicht
verschlossen halten
Der Arbeitsbereich muss trocken und gut belüftet sein.
Personal muss feuerfeste Kleidung, Schutzbrille, und Handschuhe tragen.

7.2. Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz

Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit, da mit Wasser heftige Reaktion unter
Bildung explosionsfähiger, selbstentzündlicher Wasserstoff-Luft-Gemische
(Knallgas).
Trocken halten.

Anforderungen an Lagerräume und Behälter

trocken, keine Sprinkleranlage, Bodenniveau gegenüber Umgebung erhöht

Zusammenlagerungshinweise

nicht mit leicht brennbaren Flüssigkeiten zusammen lagern

Handwritten text, possibly a date or page number, located at the top center of the page.



EG-SICHERHEITSDATENBLATT

**Gemäß Richtlinie 91/155/EWG u. 2001/58/EG
der Kommission der Europäischen Gemeinschaft
Druckdatum : 29.09.2010**

Version : 002

Bezeichnung des Stoffes

HALEX®

=====

8. Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzmaßnahmen

zusätzliche Hinweise zur Gestaltung technischer Anlagen

keine besonderen Hinweise bekannt

allgemeine Schutz- und Hygienemaßnahmen

Handschuhe, Schutzbrille tragen, Berührung mit Haut und Augen vermeiden,
auf Trockenheit achten, nicht essen, nicht trinken, nicht rauchen

Atemschutz

keine besonderen Schutzmaßnahmen erforderlich

Handschutz

Handschuhe Material : Nitrotough

Augenschutz

Schutzbrille empfohlen: mit Seitenschutz

Körperschutz

Bei der Arbeit mit größeren Mengen ist spezielle Schutzkleidung erforderlich;
Sie sollte schwer entflammbar, trocken und leicht auszuziehen sein.
Bewährt hat sich Schutzkleidung aus NOMEX.

Herstellerliste auf Anfrage

9. Physikalische und chemische Eigenschaften

9.1. Allgemeine Angaben

Form pelletiertes Material

Farbe schwarz

Geruch ohne

1774
1775
1776



EG-SICHERHEITSDATENBLATT

Seite 5 von 7

**Gemäß Richtlinie 91/155/EWG u. 2001/58/EG
der Kommission der Europäischen Gemeinschaft
Druckdatum : 29.09.2010**

Version : 002

Bezeichnung des Stoffes **HALEX®**

9.2. Wichtige Angaben zum Gesundheits- und Umweltschutz sowie zur Sicherheit

Schmelzpunkt/Schmelzbereich (Natrium)	98 °C
Siedepunkt/Siedebereich (Natrium)	881,4 °C
Natriumgehalt	ca. 20 Gew. %
Schüttdichte (20 °C)	ca. 530 kg/m ³
Löslichkeit in Wasser	n. a. / heftige Zersetzung
Zündtemperatur	115 °C

10. Stabilität und Reaktivität

10.1. zu vermeidende Bedingungen

hohe Luftfeuchtigkeit – Bildung von Wasserstoff und Natronlauge
hohe Temperatur (über 115°C) – Selbstentzündung

10.2. zu vermeidende Stoffe

Wasser, H-acide Verbindungen, Luft – siehe unter gefährliche Zersetzungsprodukte

10.3. gefährliche Zersetzungsprodukte

mit Wasser heftige Reaktion unter Bildung von Wasserstoff und stark alkalisch
ätzender Kali- bzw. Natronlauge; Explosionsgefahr durch Bildung von
Knallgas; reagiert heftig mit Halogenen, Halogenkohlenwasserstoffen und
Oxidationsmitteln;

11. Angaben zur Toxikologie (bei unverpacktem Natrium)

akute Toxizität

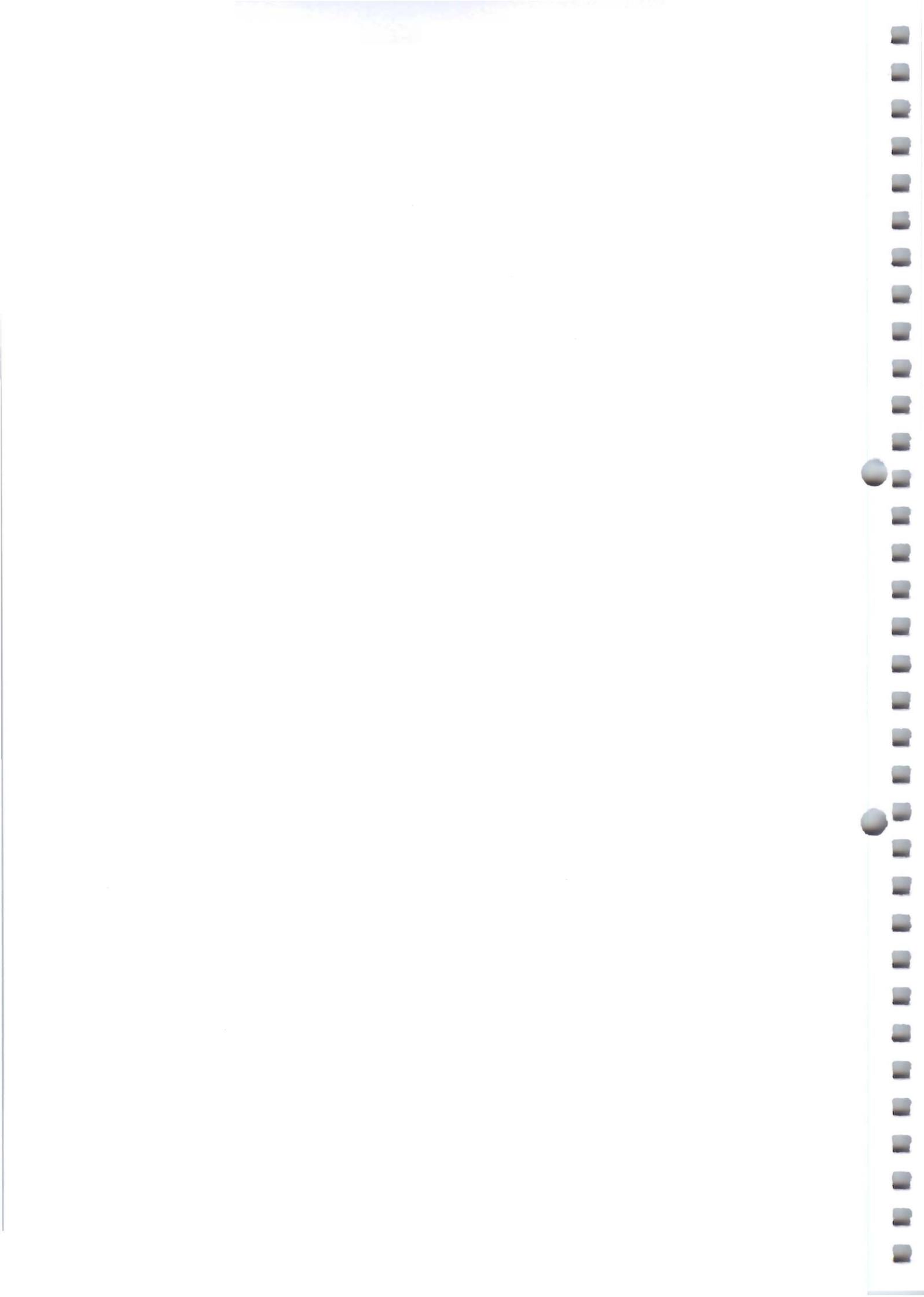
einstufungsrelevante Werte
LD 50 Ratte oral : zwischen 5 und 50 mg/kg

spezifische Symptome im Tierversuch

Wirkung von Natronlauge als Reaktionsprodukt von Natrium mit Feuchtigkeit

Augenkontakt

Natrium und seine Reaktionsprodukte wirken stark ätzend auf die Augen;
wässrige Zersetzungslösungen reagieren stark alkalisch und können zu
Hornhauttrübung und Erblindung führen.



**Gemäß Richtlinie 91/155/EWG u. 2001/58/EG
der Kommission der Europäischen Gemeinschaft
Druckdatum : 29.09.2010**

Version : 002

Bezeichnung des Stoffes

HALEX[®]

=====

Hautkontakt

Natrium bewirkt bei Berührung mit der Haut starke tiefgreifende Verätzungen, ggf. mit Quellung und Auflösung der betroffenen Gewebe.

Verschlucken

führt zu Verätzungen der Verdauungsorgane

Einatmen von Verbrennungsprodukten

führt zu Verätzungen der Schleimhäute

12. Angaben zur Ökologie

12.1. ökotoxische Wirkungen/aquatische Toxizität

relevante Angaben liegen nicht vor

12.2. Mobilität

relevante Angaben liegen nicht vor

12.3. Angaben zur Elimination (Persistenz und Abbaubarkeit)

relevante Angaben liegen nicht vor

12.4. Bioakkumulationspotential

relevante Angaben liegen nicht vor

12.5. weitere ökologische Hinweise

relevante Angaben liegen nicht vor

13. Entsorgungshinweise

Produkt

bitte hierzu Lieferanten ansprechen, um spezifisches Know-How im Einzelfall abzufragen.

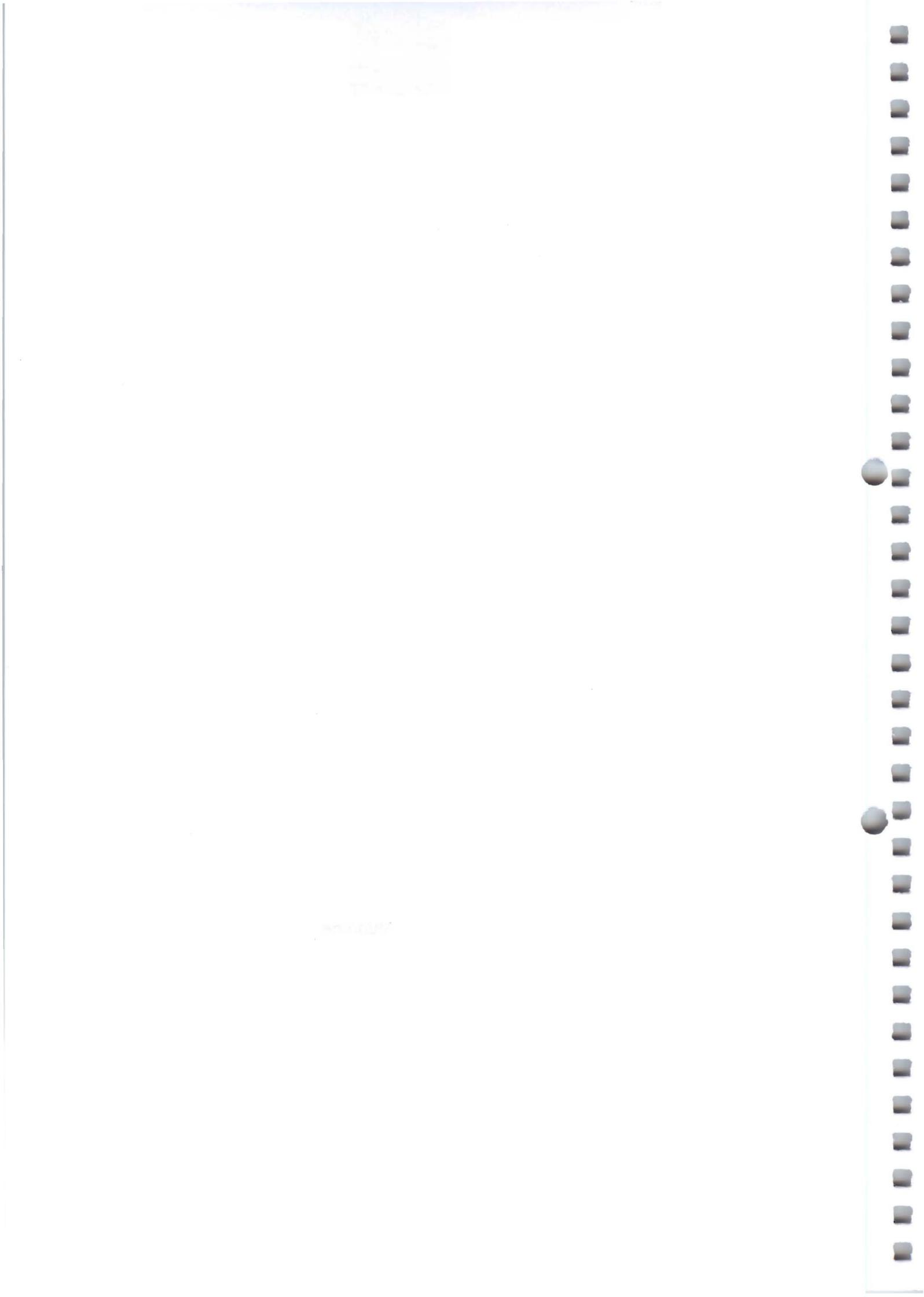
Aufnahme des Produktes in Isopropanol und anschließend langsame Zugabe von Wasser. Nach Beenden der Gasentwicklung neutralisieren.
Trägermaterial kann in den Hausmüll überführt werden.

ungereinigte Verpackungen

sorgfältig mit Isopropanol und anschließend mit Wasser waschen.
Nicht in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen.

empfohlenes Reinigungsmittel

keine Angaben



EG-SICHERHEITSDATENBLATT

**Gemäß Richtlinie 91/155/EWG u. 2001/58/EG
der Kommission der Europäischen Gemeinschaft
Druckdatum : 29.09.2010**

Version : 002

Bezeichnung des Stoffes

HALEX®

=====

14. Transportvorschriften

ADR/RID-GGVS/E Klasse 4.3 Ziffer 11 a Verpackungsgruppe I
Gefahr-Nr. X423 Stoff-Nr. 1428

IMDG/GGVSee Klasse 4.3 UN-Nr. 1428 EmS-Nr. 4.3-01 MFAG-Nr. 705

ICAO/IATA Klasse 4.3 UN-Nr. 1428 Verpackungsgruppe I

15. Vorschriften

Kennzeichnung nach EG-Richtlinien F; leicht entzündlich; C; ätzend

R14/15 : Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung leichtentzündlicher Gase

R34 : Verursacht Verätzungen

S5 : Unter Schutzgas oder Paraffinöl aufbewahren

S8 : Behälter trocken halten

S43 : Zum Löschen trockenen Sand oder Kochsalz verwenden - niemals Wasser verwenden

nationale Vorschriften

Einstufung nach GefStoffV. Anhang VI Nr. 1091

Störfallverordnung ja

Wassergefährdungsklasse 1 (Natronlauge aus Reaktion mit Wasser)

berufsgenossenschaftliche/arbeitsmedizinische Vorschriften

siehe Natrium-Merkblatt der BG

16. sonstige Angaben

Vom Hersteller werden Schulungen zum sicheren Umgang mit Natrium angeboten, die vom Gesetzgeber vorgeschrieben sind und jährlich wiederholt werden sollen.

Die vorstehenden Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und Erfahrungen und stellen keine Zusicherung von Eigenschaften dar. Bestehende Gesetze und Bestimmungen sind vom Empfänger unseres Produktes in eigener Verantwortung zu beachten.

11 11 11
11 11 11
11 11 11



Sicherheitsdatenblatt

Gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG

Stand vom: 13.12.2006
Ersetzt Ausgabe vom: 12.08.2002

1. Stoff- / Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

Bezeichnung des Stoffes oder der Zubereitung

Artikelnummer: 100471
Artikelbezeichnung: Ölsäure pflanzlich reinst Ph Eur,BP,NF

Verwendung des Stoffes/der Zubereitung

Pharmazeutische Produktion und Analytik

Firmenbezeichnung

Firma: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Deutschland * Tel: +49 6151 72-0
Regionale Vertretung: Merck (Schweiz) AG * Chamerstrasse 174 * CH-6300 Zug *
Tel.: +41 (41) 729 22 22 * Fax: +41 (414) 729 22 00 * chemie@merck.ch
VWR International AG * Lerzenstrasse 16/18 * CH-8953 Dietikon *
Tel.: +41 (44) 745 13 13 * Fax: +41 (44) 745 13 10 * www.vwr.com *
info@ch.vwr.com
Auskunftgebender Bereich: EHSQ/EHS PI * Tel: +49 (0)6151/722775 * Fax: +49 (0)6151/726433 *
e-mail:prodsafe@merck.de
Notrufnummer: 145 (Toxzentrum)

2. Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen

Synonyme

cis-Octadec-9-ensäure

CAS-Nr.: 112-80-1
M: 282.47 g/mol
Summenformel: $C_{18}H_{34}O_2$
(Hill)
EG-Nummer: 204-007-1

3. Mögliche Gefahren

Kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG.

4. Erste-Hilfe-Maßnahmen

Nach Einatmen: Frischluft.
Nach Hautkontakt: Mit reichlich Wasser abwaschen. Kontaminierte Kleidung entfernen.
Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen.
Nach Verschlucken: Sofort viel Wasser trinken lassen. Bei Unwohlsein Arzt konsultieren.

1950

1951

1952



Merck Sicherheitsdatenblatt

Gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG

Artikelnummer: 100471
Artikelbezeichnung: Ölsäure pflanzlich reinst Ph Eur,BP,NF

5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung

Geeignete Löschmittel:
CO₂, Schaum, Pulver.

Besondere Gefahren:
Brennbar. Dämpfe schwerer als Luft.
Bei starker Erhitzung sind explosionsfähige Gemische mit Luft möglich.
Im Brandfall Entstehung gefährlicher Brandgase oder Dämpfe möglich.

Spezielle Schutzausrüstung bei der Brandbekämpfung:
Aufenthalt im Gefahrenbereich nur mit umluftunabhängigem Atemschutzgerät.

Sonstige Hinweise:
Eindringen von Löschwasser in Oberflächengewässer oder Grundwasser vermeiden.

6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen:
Substanzkontakt vermeiden. Dämpfe/Aerosole nicht einatmen.

Umweltschutzmaßnahmen:
Nicht in Kanalisation gelangen lassen.

Verfahren zur Reinigung / Aufnahme:
Mit flüssigkeitsbindendem Material, z.B. Chemisorb® aufnehmen. Der Entsorgung zuführen.
Nachreinigen.

7. Handhabung und Lagerung

Handhabung:

Luftdicht verschlossen halten. Vor Licht schützen.
Keine weiteren Anforderungen.

Lagerung:

Dicht verschlossen. Bei +15°C bis +25°C.
Unter Lichtschutz.

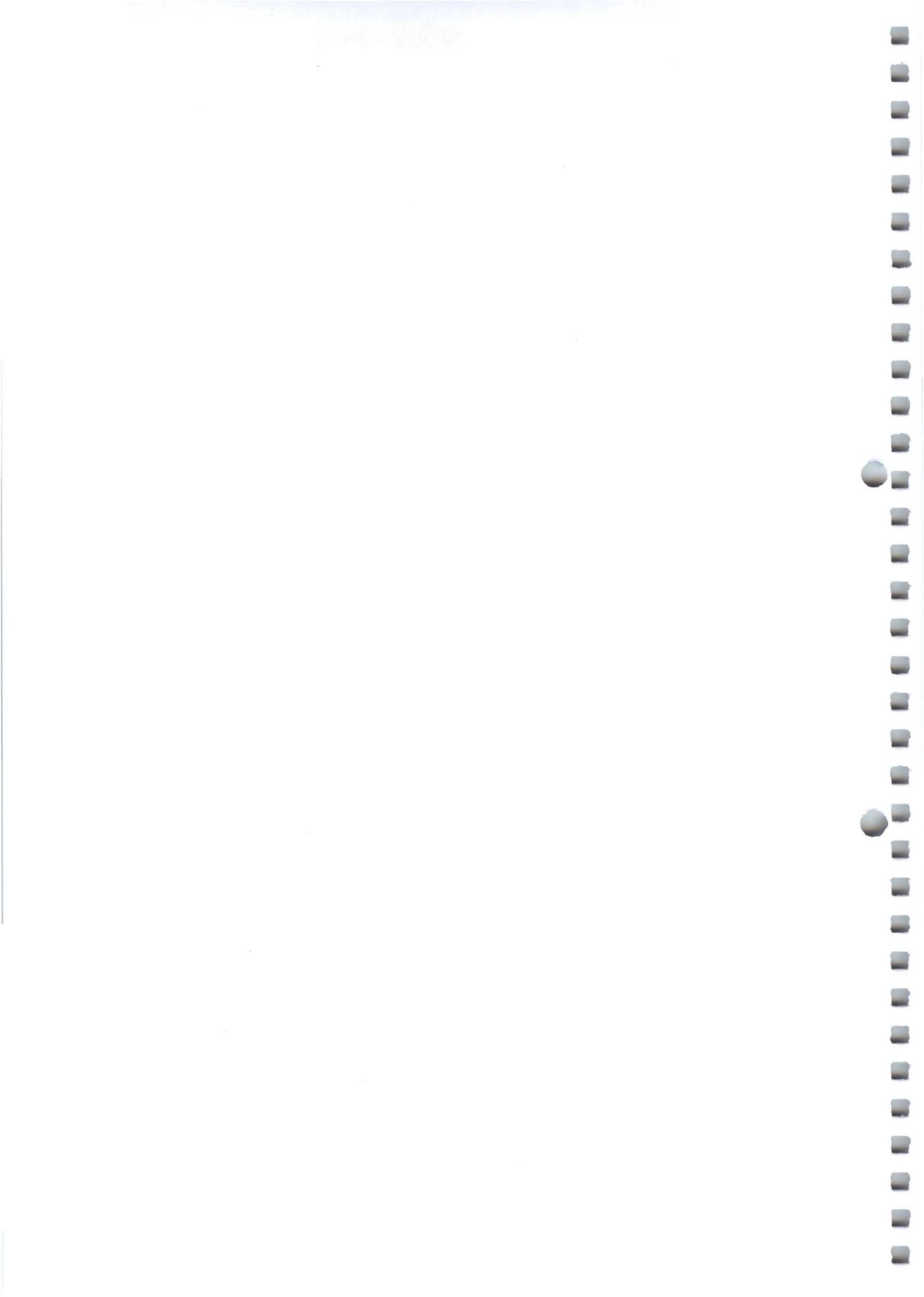
8. Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzausrüstungen

Persönliche Schutzausrüstung:

Körperschuttmittel sind in ihrer Ausführung in Abhängigkeit von Gefahrstoffkonzentration und -menge arbeitsplatzspezifisch auszuwählen. Die Chemikalienbeständigkeit der Schuttmittel sollte mit deren Lieferanten abgeklärt werden.

Atemschutz: erforderlich bei Auftreten von Dämpfen/Aerosolen.

Augenschutz: erforderlich



Merck Sicherheitsdatenblatt

Gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG

Artikelnummer: 100471
Artikelbezeichnung: Ölsäure pflanzlich reinst Ph Eur, BP, NF

Handschutz:

Bei Vollkontakt:
Handschuhmaterial: Nitrilkauschuk
Schichtstärke: 0.11 mm
Durchbruchzeit: > 480 Min.

Bei Spritzkontakt:
Handschuhmaterial: Nitrilkauschuk
Schichtstärke: 0.11 mm
Durchbruchzeit: > 480 Min.

Die einzusetzenden Schutzhandschuhe müssen den Spezifikationen der EG-Richtlinie 89/686/EWG und der sich daraus ergebenden Norm EN374 genügen, beispielsweise KCL 741 Dermatril® L (Vollkontakt), 741 Dermatril® L (Spritzkontakt). Die oben genannten Durchbruchzeiten wurden mit Materialproben der empfohlenen Handschuhtypen in Labormessungen von KCL nach EN374 ermittelt. Diese Empfehlung gilt nur für das im Sicherheitsdatenblatt genannte Produkt, das von uns geliefert wird und den von uns angegebenen Verwendungszweck. Bei der Lösung in oder bei der Vermischung mit anderen Substanzen und bei von der EN374 abweichenden Bedingungen, müssen Sie sich an den Lieferanten von CE-genehmigten Handschuhen wenden (z.B. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Angaben zur Arbeitshygiene:
Kontaminierte Kleidung wechseln. Nach Arbeitsende Hände waschen.

9. Physikalische und chemische Eigenschaften

Form:	flüssig		
Farbe:	farblos bis gelblich		
Geruch:	charakteristisch		
pH-Wert		nicht anwendbar	
Viskosität dynamisch	(25 °C)	25	mPa*s
Schmelztemperatur		16	°C
Siedetemperatur	(1013 hPa)	360	°C
	(1.6 hPa)	194-195	°C
Zündtemperatur		350	°C
Flammpunkt		180	°C o.c.
Explosionsgrenzen	untere	nicht verfügbar	
	obere	nicht verfügbar	
Dampfdruck	(20 °C)	< 0.1	hPa
Dichte	(20 °C)	~ 0.89	g/cm ³
Löslichkeit in Wasser	(20 °C)	unlöslich	
Thermische Zersetzung		> 80	°C



Merck Sicherheitsdatenblatt

Gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG

Artikelnummer: 100471
Artikelbezeichnung: Ölsäure pflanzlich reinst Ph Eur, BP, NF

10. Stabilität und Reaktivität

Zu vermeidende Bedingungen

Starke Erhitzung. Als kritisch ist ein Bereich ab ca. 15 Kelvin unterhalb des Flammpunktes zu bewerten.

Zu vermeidende Stoffe

Heftige Reaktionen möglich mit: Oxidationsmittel, Perchlorsäure (Hitze).

Explosionsgefahr mit: Aluminium.

Gefährliche Zersetzungsprodukte

keine Angaben vorhanden

Weitere Angaben

lichtempfindlich, luftempfindlich (Peroxidbildung möglich.).

Bei starker Erhitzung sind explosionsfähige Gemische mit Luft möglich.

11. Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität

LD₅₀ (oral, Ratte): 25000 mg/kg (RTECS).

Spezifische Symptome im Tierversuch:

Test auf Augenreizung (Kaninchen): Keine Reizung (Fremd-Sicherheitsdatenblatt).

Test auf Hautreizung (Kaninchen): Keine Reizung (Fremd-Sicherheitsdatenblatt).

Subakute bis chronische Toxizität

Bakterielle Mutagenität: Salmonella typhimurium: negativ. (National Toxicology Program)

Weitere toxikologische Hinweise

Gefährliche Eigenschaften sind nicht auszuschließen, aber bei sachgerechter Verwendung wenig wahrscheinlich.

Weitere Angaben

Naturstoff.

Das Produkt ist mit der bei Chemikalien üblichen Vorsicht zu handhaben.

12. Angaben zur Ökologie

Ökotoxische Wirkungen:

Quantitative Daten zur ökologischen Wirkung dieses Produkts liegen uns nicht vor.

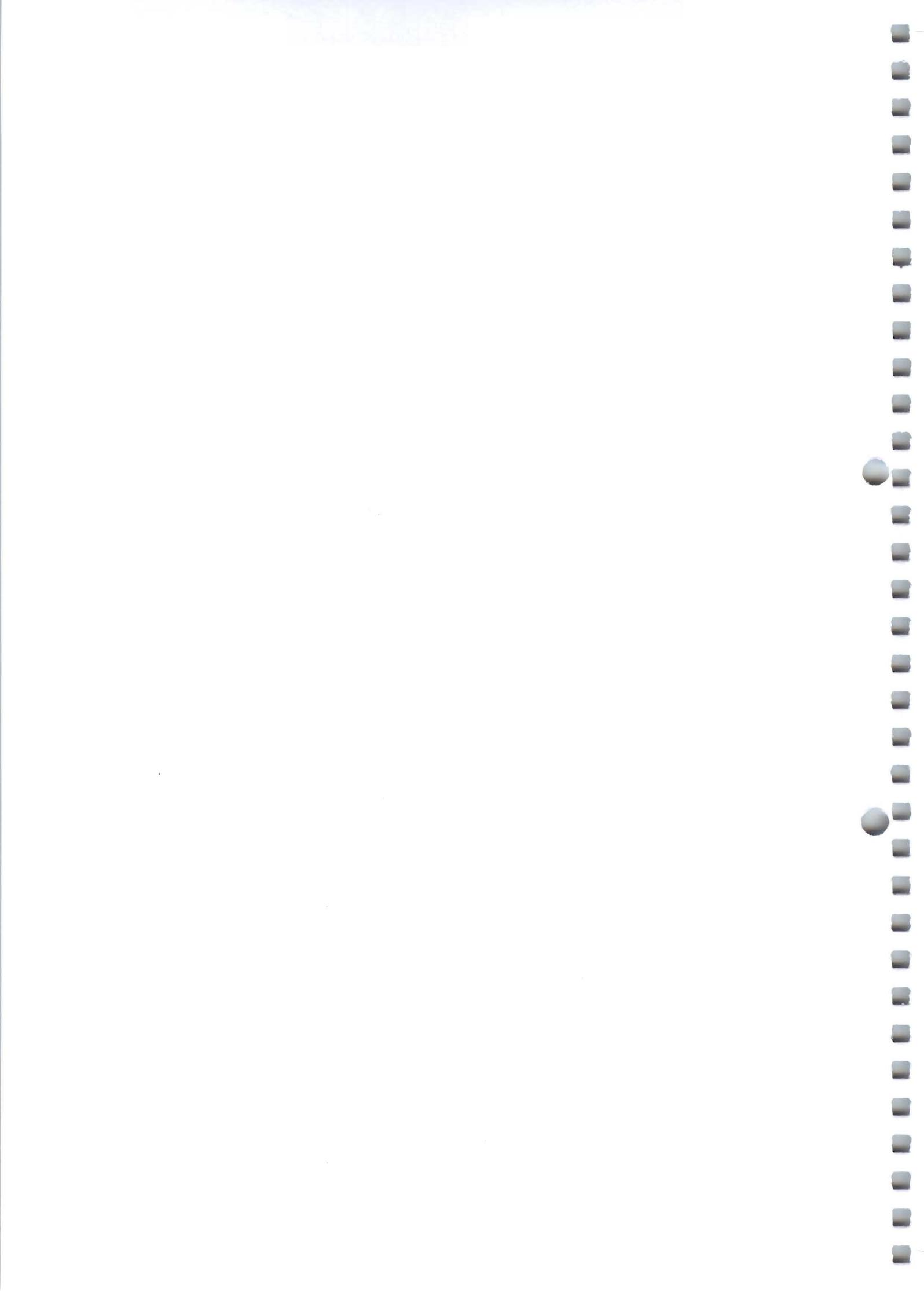
Weitere Angaben zur Ökologie:

Nicht in Gewässer, Abwasser oder Erdreich gelangen lassen!

13. Hinweise zur Entsorgung

Produkt:

Chemikalien müssen unter Beachtung der jeweiligen nationalen Vorschriften entsorgt werden. Unter www.retrologistik.de finden Sie länder- und stoffspezifische Hinweise sowie Ansprechpartner.



Merck Sicherheitsdatenblatt

Gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG

Artikelnummer: 100471
Artikelbezeichnung: Ölsäure pflanzlich reinst Ph Eur,BP,NF

Verpackung:

Verpackungen von Merck-Produkten müssen länderspezifisch unter Beachtung der jeweiligen Vorschriften entsorgt oder Rücknahmesystemen überlassen werden. Unter www.retrologistik.de finden Sie spezielle Hinweise für die jeweiligen nationalen Gegebenheiten sowie Ansprechpartner.

14. Angaben zum Transport

Den Versandvorschriften nicht unterstellt.

15. Vorschriften

Kennzeichnung nach EG-Richtlinien

Symbole: ---
R-Sätze: ---
S-Sätze: ---

Schweizerische Vorschriften

BAG T/EDV-Nr. 3700

Deutsche Vorschriften

Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) (VwVwS-Einstufung)

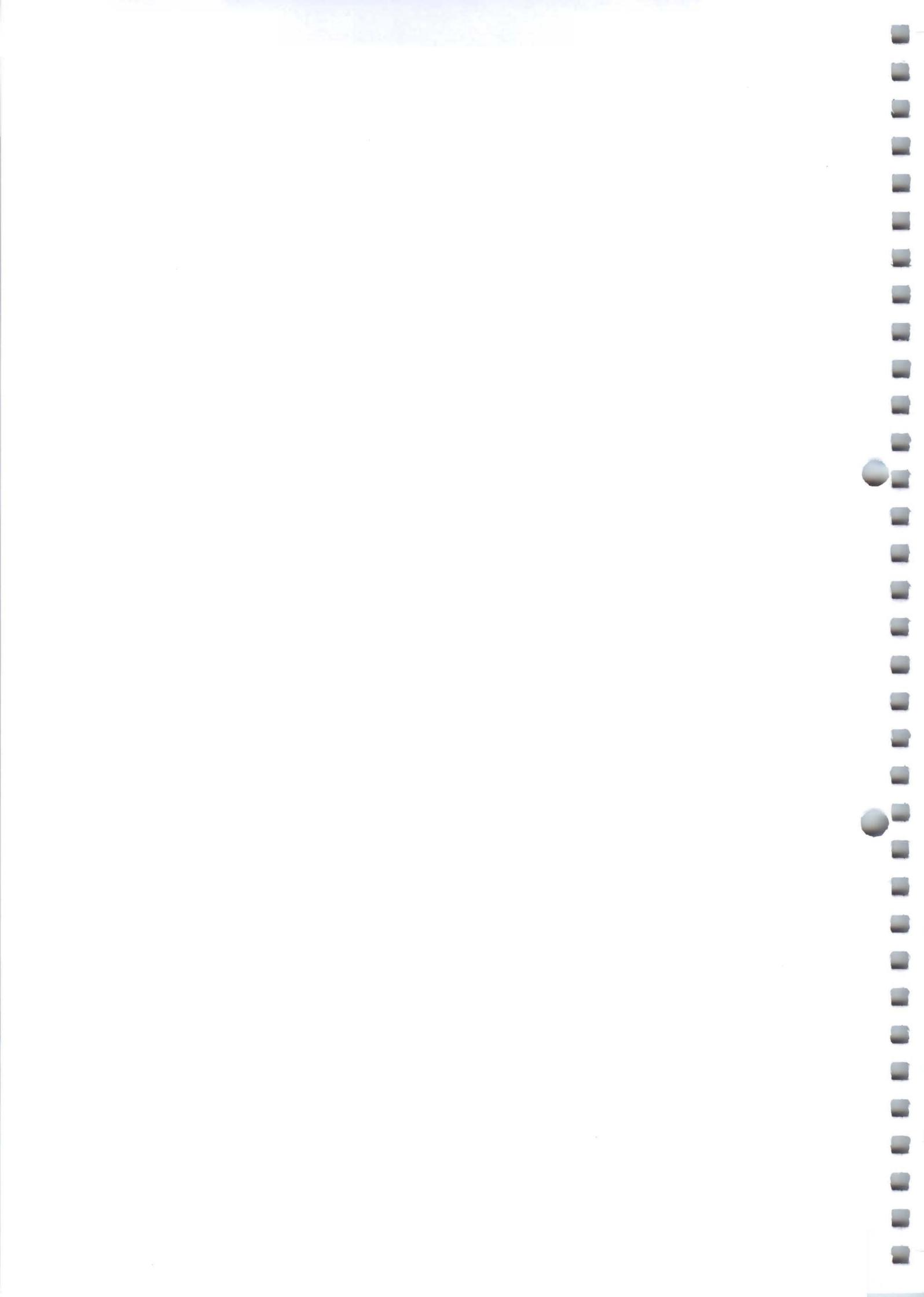
16. Sonstige Angaben

Änderungsgrund

Kapitel 10: Stabilität und Reaktivität.
Kapitel 11: Angaben zur Toxikologie.

Allgemeine Überarbeitung.

Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und dienen dazu, das Produkt im Hinblick auf die zu treffenden Sicherheitsvorkehrungen zu beschreiben. Sie stellen keine Zusicherung von Eigenschaften des beschriebenen Produkts dar.



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



URKUNDE

über die Eintragung der Marke

Nr. 398 67 209

Akz.: 398 67 209.1/01

HALEX

Markeninhaber:

Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH, Hanau

Tag der Anmeldung: 20.11.1998

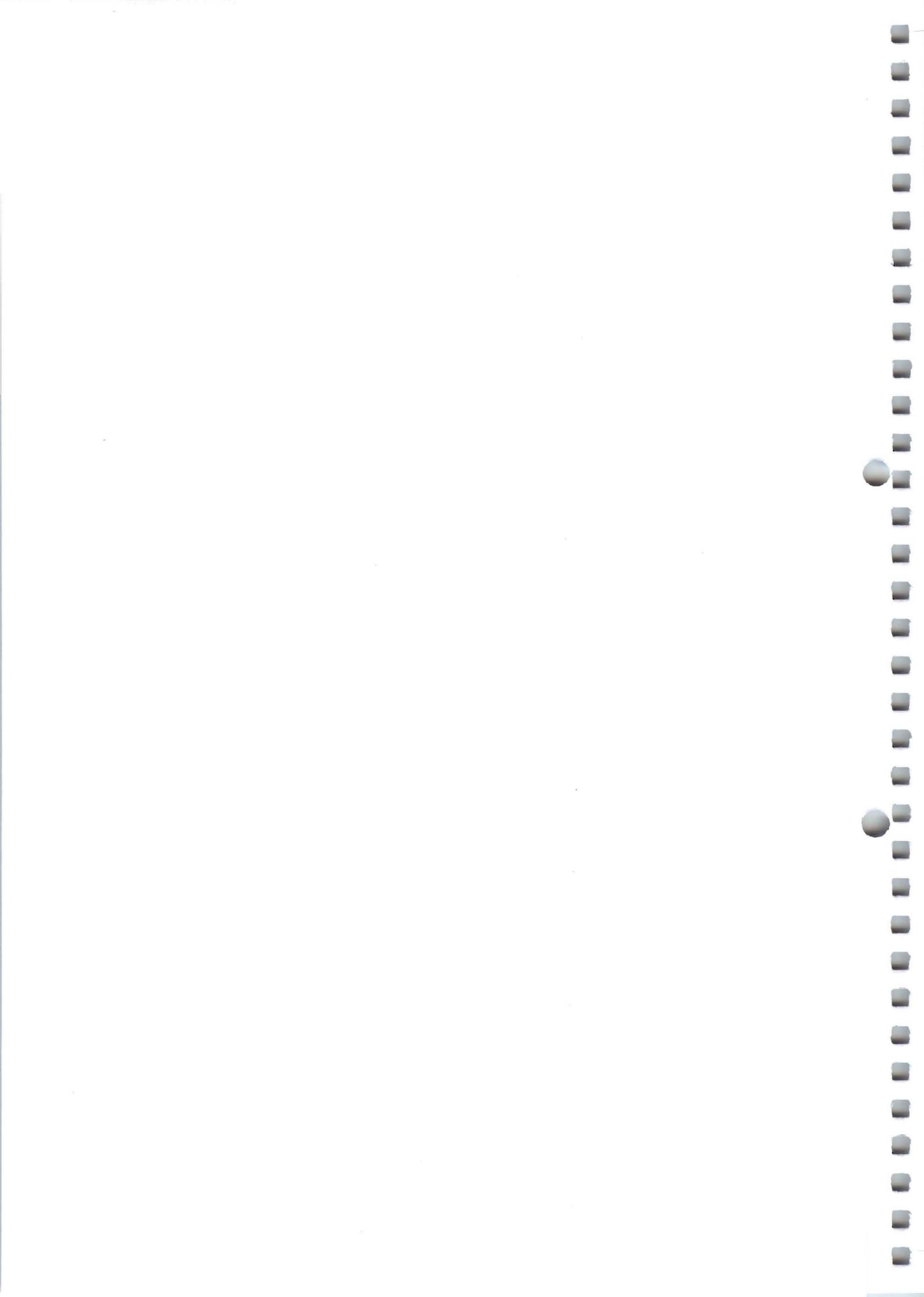
Tag der Eintragung: 02.03.1999

Der Präsident des Deutschen Patent- und Markenamts

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'N. Haugg'.

N. Haugg





BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



URKUNDE

über die Eintragung der Marke

Nr. 398 71 212

Akz.: 398 71 212.3/01

SOLVONA

Markeninhaber:

Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH, Hanau

Tag der Anmeldung: 04.12.1998

Tag der Eintragung: 24.03.1999

Der Präsident des Deutschen Patent- und Markenamts

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'N. Haugg'.

N. Haugg



130 77

130 77

