

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena U. Janković

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA  
VISOKO SELEKTIVNOG ADSORBENTA ZA  
UKLANJANJE KOROZIVNIH JEDINJENJA  
SUMPORA IZ MINERALNIH IZOLACIONIH  
ULJA I NOVE METODE ZA OCENU  
KOROZIVNOSTI ULJA PREMA SREBRU**

doktorska disertacija

Beograd, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena U. Janković

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND  
APPLICATION OF A HIGHLY SELECTIVE  
ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF  
CORROSIVE SULPHUR COMPOUNDS FROM  
MINERAL INSULATING OILS AND A NEW  
METHOD FOR THE ASSESSMENT OF OIL  
CORROSIVENESS AGAINST SILVER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

## **MENTORI:**

**1. Dr Đorđe Janačković, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**2. Dr Jelena Lukić, viši naučni saradnik**

Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički institut Nikola Tesla

## **KOMISIJA:**

**1. Dr Đorđe Veljović, vanredni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**2. Dr Aleksandar Marinković, redovni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**3. Dr Nenad Kartalović, naučni saradnik**

Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički institut Nikola Tesla

Datum odbrane:

*Ovaj rad posvećujem mom ocu Urošu Saviću koji je uvek verovao u mene i pružao nesebičnu ljubav, podršku i snagu.*

*Želela bih da se zahvalim dr. Draganu Kovačeviću, direktoru Elektrotehničkog instituta „Nikola Tesla“ i Mr. Srđanu Milosavljeviću, direktoru centra „Elektromerenja“ na ukazanom poverenju i podršci tokom naučno-istraživačkog rada.*

*Zahvaljujem se dr Jeleni Lukić, rukovodiocu specijalizovane laboratorije za ispitivanje izolacionih ulja i papira Elektrotehničkog instituta „Nikola Tesla“ na mentorstvu, velikoj podršci i pomoći tokom naučno-istraživačkog rada i izrade doktorske disertacije kao i na nesebičnom prenošenju znanja i iskustva.*

*Mentoru dr Đorđu Janačkoviću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta i dr Đorđu Veljoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta zahvaljujem se na pomoći i sugestijama tokom naučno-istraživačkog rada i izrade disertacije.*

*Dr Željku Radovanoviću se zahvaljujem na eksperimentalnim merenjima i brojnim korisnim savetima tokom istraživačkog rada.*

*Zahvaljujem se svim saradnicima i kolegama iz specijalizovane laboratorije za ispitivanje izolacionih ulja i papira za pomoć, podršku i pozitivnu energiju tokom naučno-istraživačkog rada.*

*Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici a posebno mojim Jankovićima, Marku, Aleksi i Ivoni, za ljubav, razumevanje, podršku i strpljenje i što su uvek verovali u mene.*

# **Sinteza, karakterizacija i primena visoko selektivnog adsorbenta za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora iz mineralnih izolacionih ulja i nove metode za ocenu korozivnosti ulja prema srebru**

## **Sažetak**

Cilj istraživanja ove disertacije je sinteza, karakterizacija i primena visoko selektivnog adsorbenta (VSA) za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora iz mineralnih izolacionih ulja, pre svega elementarnog sumpora ( $S_8$ ) i razvoj nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih ulja prema srebru. VSA, sintetisan u posebnom postupku nanošenja vodenog rastvora jona srebra i amonijum jona na nosač adsorbenta na bazi silicijum-dioksida, predstavlja nov, mezoporozni materijal visoke efikasnosti u uklanjanju  $S_8$  iz ulja procesom hemisorpcije. Nakon tretmana, dobija se nekorozivno ulje sa poboljšanim karakteristikama za dalju upotrebu. Primena VSA ispitana je perkolacionim postupkom regeneracije ulja, u laboratoriji (*lab-scale set up*) i na pilot postrojenju (*pilot-scale set up*). Proces je verifikovan na terenu, u mobilnom postrojenju (*on-site*), na ulju iz 35 kV energetskog transformatora. Izvršena je teksturalna, strukturno-morfološka i fizičko-hemijska karakterizacija VSA. Ustanovljeno je da je adsorpcija spontana i endotermna, da kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisuje proces adsorpcije i da Langmirov model izoterme najviše odgovara dobijenim eksperimentalnim rezultatima sa maksimalnim kapacitetom adsorbenta od 4.84 mg<sub>S<sub>8</sub></sub>/g<sub>ads</sub> na 353 K. Drugi pravac istraživanja bio je razvoj nove, unapređene ASTM D 1275-15 metode korozije srebra u uslovima povišenog sadržaja kiseonika, kao glavnog faktora koji promovise formiranje naslaga srebro-sulfida. Prikazani su rezultati novorazvijenog testa na uljima koja sadrže dibenzil-disulfid (DBDS) u širokom rasponu koncentracija (od 40-200) mg/kg iz pet transformatora u pogonu, koji imaju komunikaciju sa atmosferom preko konzervatora i koja su prema standardnom ASTM D 1275-15 testu bila ocenjena kao *nekorozivna*. Nakon novog testa ulja su bila *korozivna* prema srebru, što je potvrđeno EDX merenjima. Nova metoda značajno će unaprediti procenu rizika eksploatacije transformatora sa korozivnim uljima i doprineće pravovremenom planiranju primene efikasnih tehnika za rešavanje problema korozije srebra kod energetskih transformatora.

**Ključne reči:** energetski transformator, mineralno izolaciono ulje, korozivni sumpor, dibenzil-disulfid, elementarni sumpor, srebro(I)-sulfid, korozija srebra, visoko selektivni adsorbent, hemisorpcija.

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemijsko inženjerstvo

# **Synthesis, characterization and application of a highly selective adsorbent for the removal of corrosive sulphur compounds from mineral insulating oils and a new method for the assessment of oil corrosiveness against silver**

## **Abstract**

The aim of this dissertation is synthesis, characterization and application of a highly selective adsorbent (HSA) for the removal of corrosive sulphur compounds from mineral insulating oils, particularly elemental sulphur ( $S_8$ ) and development of a new method for silver corrosion assessment. The HSA, synthesized in a novel procedure of deposition of silver ions and ammonium ions, from aqueous solution, on the silicon dioxide support, represents a new, mesoporous material with high efficiency in removal of  $S_8$  from the oil by chemisorption. Non-corrosive oil with improved characteristics is obtained after the treatment for further use. The application of VSA was tested using percolation process of oil regeneration, in the laboratory (*lab-scale set up*) and on a pilot scale system (*pilot-scale set up*). The process was verified using large scale mobile unit (*on-site*) on oil from 35 kV power transformer. The textural, structural, morphological and physicochemical characterization of the HSA was performed. It was found that the adsorption is spontaneous and endothermic process, that the pseudo-second-order kinetic model best describes the adsorption process and that Langmuir isotherm model fits better to the obtained experimental results with the maximum capacity of the adsorbent of  $4.84 \text{ mg}_{S_8}/\text{g}_{\text{ads}}$  at 353 K. Second research area of the thesis covered development of a new, improved ASTM D 1275-15 method for silver corrosion assessment in conditions of higher oxygen content, as a crucial parameter for promoting the formation of silver sulphide deposits. The newly developed method was demonstrated on oils containing dibenzyl disulfide (DBDS) in a wide range of concentrations (from 40-200) mg/kg from five free-breathing power transformers in service, which remained *non-corrosive* following the standardized ASTM D1275-15 silver strip test. After the new test, the oils were *corrosive* to silver, which was confirmed by EDX results. The new method will contribute to improved diagnostics and assessment of the oil corrosivity against silver and to timely planning of the application of efficient mitigation techniques for silver corrosion problem in power transformer.

**Key words:** power transformer, mineral insulating oil, corrosive sulphur, dibenzyl-disulfide, elemental sulphur, silver sulphide, silver corrosion, highly selective adsorbent, chemisorption.

**Scientific field:** Technological engineering

**Scientific subfield:** Chemical engineering

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
TEORIJSKI DEO .....	4
1.1 POREKLO KOROZIVNOG SUMPORA U TRANSFORMATORU .....	4
1.2 PRISUSTVO SUMPORA U MINERALNIM ULJIMA .....	4
1.2.1 Poreklo sirove nafte i procesi rafinacije .....	4
1.2.2 Kontaminacija mineralnog ulja drugim materijalima .....	5
1.2.3 Nepravilni procesi regeneracije ulja .....	6
1.3 REAKTIVNOST SUMPORNIH JEDINJENJA .....	9
1.4 MEHANIZMI DEGRADACIJE DIBENZIL DISULFIDA (DBDS) .....	11
1.4.1 Oksidacija atoma sumpora .....	11
1.4.2 Raskidanje veze ugljenik-sumpor (C-S) .....	12
1.4.3 Uticaj temperature .....	12
1.4.4 Uticaj kiseonika .....	13
1.5 DETEKCIJA I KVANTIFIKACIJA KOROZIVNOG SUMPORA U ULJU .....	15
1.6 KVALITATIVNI TESTOVI KOROZIJE .....	15
1.6.1 IEC 62535 test korozije .....	15
1.6.2 DIN 51353 test korozije .....	16
1.6.3 ASTM D 1275-15 testovi korozije .....	17
1.6.3.1 Ocena korozivnosti ulja prema bakru .....	17
1.6.3.2 Ocena korozivnosti ulja prema srebru .....	18
1.6.3.3 Poređenje DIN 51353 i ASTM D1275-15 testa korozije srebra .....	19
1.7 METODE DETEKCIJE I KVANTIFIKACIJE KOROZIVNIH SUMPORNIH JEDINJENJA .....	19
1.7.1 Određivanje koncentracije dibenzil disulfida (DBDS), prema IEC 62697-1 .....	20
1.7.2 Određivanje koncentracije ukupnih reaktivnih sumpornih jedinjenja, prema IEC TR 62697-2 .....	21
1.7.3 Određivanje koncentracije ukupnih reaktivnih disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora, prema CIGRE A2.32 TF 03 .....	22
1.7.4 Određivanje koncentracije elementarnog sumpora (S <sub>8</sub> ) u ulju prema IEC TR 62697-3 .....	23
1.8 KRITERIJUMI EKSPLOATACIJE ULJA KOJA SADRŽE KOROZIVNI SUMPOR .....	24
1.9 KOROZIJA SREBRA .....	25
1.10 DIJAGNOSTIČKE METODE ISPITIVANJA TRP .....	26
1.10.1 Merenje omskih otpora namotaja TRP .....	27
1.10.2 Gasnrohromatografska analiza ulja .....	28
1.11 EKSPLOATACIJA TRP SA KOROZIVNIM ULJEM - PRIMERI IZ PRAKSE .....	29
1.12 REŠAVANJE PROBLEMA KOROZIJE SREBRA – TEHNIKE MITIGACIJE .....	31
1.13 PRIVREMENE TEHNIKE MITIGACIJE KOROZIJE SREBRA .....	31
1.13.1 Uloga metal pasivatora u zaštiti srebra .....	32
1.14 TRAJNE TEHNIKE MITIGACIJE KOROZIJE SREBRA .....	34
1.14.1 Regeneracija ulja adsorbentima (fizisorpcija) .....	34
1.14.2 Obrada ulja solventom ekstrakcijom .....	36
1.14.3 Hemijska konverzija (desulfurizacija) i dehidrogenacija .....	36
1.14.4 Regeneracija ulja kombinovanim procesom adsorpcije i hemijske reakcije (hemisorpcija) .....	36
1.15 ADSORPCIONE IZOTERME .....	37
1.15.1 Lengmirova adsorpciona izoterma .....	38
1.15.2 Frojndlihova adsorpciona izoterma .....	39
1.16 KINETIKA ADSORPCIJE .....	40

1.16.1	Lagergren-ov model pseudo-prvog reda .....	40
1.16.2	Ho-ov model pseudo-drugog reda.....	41
1.16.3	Veber-Moris-ov model unutarčestične difuzije .....	41
1.17	TERMODINAMIKA ADSORPCIJE .....	42
1.18	ENERGIJA AKTIVACIJE ( $E_A$ ) .....	43
2.	EKSPERIMENTALNI DEO .....	44
2.1	MATERIJALI I REAGENSI.....	45
2.1.1	Prirodni adsorbenti .....	45
2.1.2	Mineralna izolaciona ulja.....	45
2.1.3	Rastvarači i reagensi .....	45
2.1.4	Metal pasivator.....	46
2.1.5	Bakarni provodnici sa izolacionim papirom i srebrne pločice.....	46
2.2	ANALITIČKE METODE KARAKTERIZACIJE ADSORBENATA.....	46
2.2.1	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) .....	46
2.2.2	Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS).....	47
2.2.3	Rendgenska difrakciona analiza (XRD) .....	47
2.2.4	Određivanje specifične površine i poroznosti materijala (BET).....	48
2.3	METODE ISPITIVANJA ULJA .....	48
2.3.1	Gasna hromatografija (GH) .....	48
2.3.1.1	Određivanje sadržaja rastvorenog kiseonika u ulju .....	49
2.3.1.2	Određivanje sadržaja DBDS i $S_8$ u ulju .....	49
2.3.2	Tečna hromatografija (HPLC) .....	49
2.3.2.1	Određivanje sadržaja metal pasivatora (Irgamet 39 <sup>®</sup> ) u ulju .....	50
2.3.3	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) .....	50
2.3.3.1	Određivanje sadržaja DBPC u ulju .....	51
2.3.3.2	Određivanje oblasti „otiska prsta“ ulja („fingerprint“).....	51
2.3.4	Određivanje ukupnog reaktivnog sumpora - potenciometrijska titracija.....	52
2.3.5	Kvalitativni testovi korozije ulja.....	52
2.3.6	Određivanje sadržaja sumpora na površini srebrne pločice (SEM-EDS metodom).....	52
2.4	EKSPERIMENTALNI POSTUPAK.....	52
2.4.1	Ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u zaštiti srebra.....	52
2.4.2	Ispitivanje efikasnosti prirodnih adsorbenata u uklanjanju $S_8$ i DBDS-a iz mineralnih izolacionih ulja ( <i>lab-scale set up</i> ) .....	53
2.4.3	Sinteza visoko selektivnog adsorbenta (VSA).....	55
2.4.4	Ispitivanje efikasnosti modifikovanih adsorbenata u uklanjanju $S_8$ iz ulja .....	56
2.4.5	Karakterizacija PS i sintetisanog VSA.....	56
2.4.6	Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja $S_8$ primenom VSA.....	57
2.4.6.1	Adsorpcioni eksperimenti na maloj staklenoj koloni ( <i>lab-scale set up</i> ) .....	57
2.4.6.2	Adsorpcioni eksperimenti na pilot postrojenju ( <i>pilot-scale set up</i> ) .....	57
2.4.6.3	Adsorpcioni eksperimenti na pilot postrojenju u okviru kinetičke, ravnotežne i termodinamičke studije adsorpcije $S_8$ iz ulja .....	59
2.4.6.4	Tretman ulja iz 35 kV energetskog transformatora na terenu ( <i>on-site</i> ) .....	60
2.4.7	Razvoj nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih ulja prema srebru .....	62
2.4.8	Procena rizika transformatora od korozije srebra .....	64
3.	REZULTATI I DISKUSIJA .....	65
3.1	ISPITIVANJE EFIKASNOSTI METAL PASIVATORA U ZAŠTITI SREBRA.....	65
3.2	ISPITIVANJE EFIKASNOSTI PRIRODNIH ADSORBENATA U UKLANJANJU $S_8$ I DBDS IZ ULJA .....	66
3.3	ISPITIVANJE EFIKASNOSTI MODIFIKOVANIH ADSORBENATA U UKLANJANJU $S_8$ IZ ULJA.....	67
3.4	KARAKTERIZACIJA ADSORBENATA - PS I VSA.....	69
3.4.1	Određivanje specifične površine i poroznosti (BET).....	69



3.4.2	Skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM).....	71
3.4.3	Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS).....	72
3.4.4	Rendgenska difrakciona analiza XRD .....	73
3.4.5	Fizičke karakteristike VSA .....	74
3.5	ADSORPCIONI PROCESI UKLANJANJA S <sub>8</sub> PRIMENOM VSA .....	75
3.5.1	Adsorpcioni eksperimenti na maloj staklenoj koloni ( <i>lab-scale set up</i> ).....	75
3.5.2	Adsorpcioni eksperimenti na pilot postrojenju ( <i>pilot-scale set up</i> ) .....	76
3.5.3	Adsorpcioni eksperimenti na pilot postrojenju u okviru kinetičke, ravnotežne i termodinamičke studije adsorpcije S <sub>8</sub> iz ulja .....	77
3.5.3.1	Uticaj početne koncentracije S <sub>8</sub> u ulju .....	77
3.5.3.2	Uticaj vremena kontakta .....	77
3.5.3.3	Uticaj temperature.....	78
3.5.3.4	Adsorpcione izoterme adsorptivnog uklanjanja S <sub>8</sub> pomoću VSA .....	79
3.5.3.5	Termodinamika adsorpcije S <sub>8</sub> na VSA .....	82
3.5.3.6	Kinetika adsorpcije S <sub>8</sub> na VSA .....	83
3.5.3.7	Energija aktivacije procesa adsorpcije S <sub>8</sub> na VSA.....	87
3.5.4	Tretman ulja iz 35 kV energetskog transformatora na terenu ( <i>on-site</i> ) .....	87
3.5.5	Uporedna analiza kinetike procesa adsorpcije S <sub>8</sub> na terenu i pilot postrojenju .....	89
3.6	RAZVOJ NOVE METODE ZA OCENU KOROZIVNOSTI MINERALNIH ULJA PREMA SREBRU .....	92
3.6.1	Produženi ASTM D 1275-15 test korozije srebra.....	93
3.6.2	Test srebrne trake u viali (TSTV) .....	95
3.6.3	Modifikovani ASTM D 1275-15 test korozije srebra.....	97
3.6.4	Analiza procene rizika transformatora od korozije srebra .....	101
4.	ZAKLJUČAK .....	102
5.	LITERATURA.....	106
	IZJAVA O AUTORSTVU.....	116
	IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA .....	117
	IZJAVA O KORIŠĆENJU .....	118

## 1. UVOD

Korozija konstrukcionih metala energetskih transformatora (bakra i srebra) prouzrokovana prisustvom korozivnih jedinjenja sumpora u mineralnim izolacionim uljima predstavlja veliki problem u elektroenergetici, zbog većeg broja havarija transformatora usled taloženja elektroprovodnih sulfida metala, bakra i srebra, u aktivnom delu transformatora. Mehanizmi formiranja bakar(I)-sulfida usled prisustva dibenzil-disulfida (DBDS) u ulju su detaljno istraživani tokom poslednje dve, tri decenije, dok u poslednjih deset godina, prijavljeno je više slučajeva havarija teretnih regulacionih preklopki (TRP) transformatora usled korozije na srebrnim kontaktima TRP, nakon izvršenih procesa regeneracije radi uklanjanja produkata starenja iz ulja ili DBDS-a. Kao glavni uzrok havarije navodi se prisustvo elementarnog sumpora ( $S_8$ ) u ulju. U većini prijavljenih slučajeva sa izraženom korozijom srebra usled prisustva  $S_8$ , površine bakra su bile čiste, bez naslaga bakar(I)-sulfida. Prisustvo  $S_8$  u ulju je posledica neadekvatno izvršenih postupaka regeneracije korišćenih mineralnih izolacionih ulja adsorbentima na bazi aluminijum-oksida i alumo-silikata (eng. „*Bauxite clay*“, *Fuller's earth*“) koji uključuju reaktivaciju adsorbenta, radi njegove ponovne upotrebe. U *on-line* sistemima, u postupku visoko temperaturnog sagorevanja ulja (iznad  $600^\circ\text{C}$ ) kao nus-proizvod katalitičkog i termičkog krekinga ulja nastaje  $S_8$ , koje kontaminira regenerisano ulje, nakon čega ono postaje korozivno prema srebru.  $S_8$  je visoko reaktivno jedinjenje prema metalima, posebno prema srebru, tj. reaguje sa srebrom na niskim operativnim temperaturama pri čemu dolazi do formiranja provodnih naslaga srebro(I)-sulfida ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) na srebrnim kontaktima TRP i posledične havarije transformatora.

Jedna od najčešće primenjenih privremenih tehnika mitigacije, tj. postupaka za rešavanje problema korozije bakra i taloženja sulfida bakra u namotajima transformatora, je upotreba metal pasivatora, jedinjenja na bazi aaminskih derivata toluil triazola. U praksi se pokazalo da metal pasivator ne vrši pasivizaciju srebra i time ne rešava problem korozije srebra. Tehnike mitigacije koje obezbeđuju trajno uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja prema srebru a samim tim i rešavanje problema korozije srebra su tretmani ulja. Iskustveno je utvrđeno da je, primenom konvencionalnih adsorbentata na bazi aluminijum-oksida i alumosilikata, mnogo teže iz ulja ukloniti  $S_8$  nego DBDS i druge reaktivne disulfide. U slučaju  $S_8$ , ovi adsorbenti imaju nisku efikasnost čak i za niske koncentracije  $S_8$  u ulju (do 10 mg/kg), dok su za visoke koncentracije  $S_8$  ovi adsorbenti potpuno neefikasni, tj. ne poseduju adsorpcioni kapacitet za  $S_8$ . Da bi adsorbent bio efikasan u uklanjanju  $S_8$  iz ulja, neophodno je da u strukturi sadrži poseban sastav elemenata, zbog različitog hemijskog sastava  $S_8$  u odnosu na DBDS (koji u svojoj strukturi ima značajan udeo ugljovodonika).

Predmet naučno-istraživačkog rada u okviru ove disertacije je sinteza, karakterizacija i primena novog adsorbenta, koji je visoko selektivan za uklanjanje korozivnosti mineralnih izolacionih ulja prema srebru, usled prisustva  $S_8$  i disulfida u ulju u širokom opsegu koncentracija. Novi adsorbent sintetisan je u posebnom postupku temperaturne impregnacije adsorbenta na bazi silicijum-dioksida, jonima srebra i amonijum jonima, iz njihovih vodenih rastvora. Prisustvo inkorporiranih jona metala i amonijum jona obezbeđuje simultano uklanjanje nepoželjnih korozivnih jedinjenja sumpora postupkom hemisorpcije, uklanjanje neefikasnog pasivatora srebra na bazi aaminskog derivata toluil triazola, neutralizaciju kiselih nus-produkata starenja i dobijanje regenerisanog ulja sa dobrim karakteristikama, za dalju upotrebu u električnoj opremi. Efikasnost sintetisanog adsorbenta u uklanjanju  $S_8$  iz ulja, u širokom opsegu koncentracija, ispitana je primenom perkolacionog postupka u laboratoriji, na manjim staklenim kolonama za regeneraciju ulja (*lab-scale set up*), na pilot postrojenju na većoj koloni od nerđajućeg čelika (*pilot-scale set up*) i na terenu (*on-site*) u mobilnom postrojenju, na ulju iz energetskog transformatora naponskog nivoa 35 kV, sa tipičnom koncentracijom  $S_8$  u ulju (oko 15 mg/kg). Pored toga, pokazano je da visoko selektivni adsorbent, u malim količinama (svega 1-3 mas. % u odnosu na masu ulja) efikasno

uklanja visoke koncentracije  $S_8$  iz ulja (oko 50 mg/kg) do finalnih koncentracija ispod 1 mg/kg za kratko vreme, u poređenju sa drugim adsorbentima koji se koriste u mnogo većim količinama. Ovo je izuzetno važno, obzirom da je zbog visoke reaktivnosti  $S_8$  prema srebru, u cilju sprečavanja potencijalne havarije transformatora potrebno izvršiti tretman ulja u kratkom vremenskom periodu.

Karakterizacija adsorbenta je izvršena različitim analitičkim metodama, kako bi se definisala morfologija, fazni i elementarni sastav adsorbenta i bolje sagledao mehanizam adsorpcije. Proces adsorpcije  $S_8$  primenom visoko selektivnog adsorbenta proučavan je putem ravnotežne, termodinamičke i kinetičke studije. Kinetika procesa adsorpcije proučavana je na tri različite temperature, 328, 338 i 353 K. Mehanizam vezivanja molekula  $S_8$  za aktivne centre sa inkorporiranim jonima srebra na površini adsorbenta definisan je određivanjem energije aktivacije procesa iz kinetičkih podataka korišćenjem Arrhenius-ovih dijagrama.

Drugi deo istraživanja bio je usmeren na razvoj nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih izolacionih ulja prema srebru u uslovima povišenog sadržaja kiseonika, koja predstavlja unapređenje postojećeg ASTM D 1275-15 standardnog testa korozivnosti ulja prema srebru koji se trenutno primenjuje. Postojeći standardni testovi za ocenu korozivnosti mineralnih ulja prema srebru (DIN 51353 i ASTM D 1275-15) mogu dati različite rezultate u zavisnosti od vrste sumpornih jedinjenja i njihove reaktivnosti prema srebru, koja dalje mogu dovesti do neadekvatne i nepouzdanе procene rizika energetskih transformatora od havarije usled formiranja srebro(I)-sulfida. Ova zapažanja uočena su tokom inspekcijskih nadzora na terenu, pri čemu je glavni problem bio upravo nemogućnost standardnih testova korozije srebra da reprodukuju realne pogonske uslove transformatora. DIN 51353 test je visoko selektivan za detekciju  $S_8$ , čak i pri veoma niskim koncentracijama u ulju (već od 1 mg/kg). Međutim, zbog niske temperature (100°C) i kratkog vremena trajanja testa (18 sati), ovaj test nije dovoljno osetljiv za DBDS i druge reaktivne disulfide. Sa druge strane, ASTM D 1275-15 test korozije srebra može detektovati različite vrste korozivnih sumpornih jedinjenja ( $S_8$ , DBDS i druga reaktivna jedinjenja sumpora - drugi disulfidi i merkaptani). Ovo se može pripisati različitim uslovima testa, tj. višoj temperaturi (150°C) i dužem vremenu (48 sati), za razliku od DIN 51353 testa. ASTM D1275-15 test korozije srebra je često nedovoljno osetljiv na ulja koja sadrže DBDS. Poslednja laboratorijska istraživanja otkrila su slučajeve ulja sa visokim koncentracijama DBDS (do 200 mg/kg) koja su nakon ASTM testa korozije ostala *nekorozivna* prema srebru. Razlog tome je manja reaktivnost DBDS-a prema srebru u poređenju sa  $S_8$  i drugim reaktivnim disulfidima. Postulirani mehanizmi degradacije DBDS-a u funkciji temperature i kiseonika ukazuju da kiseonik modifikuje mehanizam degradacije DBDS. Nova metoda za ocenu korozivnosti mineralnih ulja sa DBDS prema srebru, se sastoji u modifikaciji postojeće ASTM D 1275-15 metode u uslovima povišenog sadržaja kiseonika. Naime, u uslovima povišenog sadržaja kiseonika na temperaturi od 150°C povećava se reaktivnost DBDS u ulju prema srebru, pri čemu dolazi do raskidanja C-S veze kod disulfida i formiranja naslaga srebro(I)-sulfida ( $Ag_2S$ ). Nova metoda omogućava efikasniju procenu korozivnosti ulja prema srebru a time i pouzdaniju procenu rizika od havarije energetskih transformatora usled korozije srebrnih kontakta u biračkom delu TRP.

U teorijskom delu disertacije opisana je problematika pojave korozivnog sumpora u transformatorima sa posebnim akcentom na koroziju srebra. Prikazani su realni slučajevi eksploatacije TRP sa korozivnim uljem sa različitim korozivnim jedinjenjima sumpora (DBDS,  $S_8$  i druga reaktivna sumporna jedinjenja - disulfidi i merkaptani). Opisani su mehanizmi degradacije jedinjenja sumpora, pre svega DBDS-a, u zavisnosti od temperature i sadržaja kiseonika. Dat je pregled postojećih standardizovanih metoda za detekciju i kvantifikaciju korozivnih jedinjenja sumpora u mineralnim izolacionim uljima kao i pregled postojećih dijagnostičkih metoda za procenu stanja TRP. Dostupne tehnike mitigacije za rešavanje problema korozije srebra su takođe opisane u okviru teorijskog dela.

Eksperimentalni deo disertacije je podeljen u dve celine sa detaljnim opisom eksperimentalnih postupaka, primenjenih tehnika, materijala i analitičkih metoda u okviru svake celine. U poglavlju *rezultati i diskusija* prikazani su i analizirani rezultati istraživanja organizovani u dve celine, u skladu sa eksperimentalnim delom disertacije. Na samom kraju, u okviru poglavlja *zaključak* sabrani su svi rezultati, tumačenja i zaključci dobijeni u okviru naučno-istraživačkog rada ove doktorske disertacije.

Naučni ciljevi i doprinos ove doktorske disertacije ogleda se u sledećem:

- sintezi novog adsorbenta sa inkorporiranim jonima srebra i amonijum jona, sa visokom selektivnošću za simultano uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja prema srebru i bakru ( $S_8$ , DBDS) i produkata starenja iz mineralnih izolacionih ulja;
- razvoju i industrijskoj primeni novog tehnološkog postupka obrade korozivnih ulja, adsorpciono-perkolacionim postupkom u koloni od nerđajućeg čelika punjenoj sintetisanim visoko-selektivnim adsorbentom (pri optimalnom masenom odnosu adsorbenta prema ulju), za dobijanje prečišćenog i nekorozivnog mineralnog izolacionog ulja dobrih karakteristika za dalju upotrebu;
- određivanju maksimalnog kapaciteta visoko-selektivnog adsorbenta za uklanjanje  $S_8$  iz ulja, na različitim temperaturama tretmana ulja i sa različitim početnim koncentracijama  $S_8$  u ulju;
- boljem razumevanju mehanizma adsorpcije, tj. vezivanju molekula elementarnog sumpora za aktivne centre na površini visoko-selektivnog adsorbenta;
- boljem razumevanju uticaja različitog sadržaja kiseonika na mehanizam degradacije dibenzil disulfida i formiranje srebro(I)-sulfida ( $Ag_2S$ );
- razvoju i primeni nove unapređene metode za ocenu korozivnosti mineralnih izolacionih ulja prema srebru, na uljima koje sadrže korozivno jedinjenje sumpora, DBDS, u širokom opsegu koncentracija (od oko 40 do 200 mg/kg);
- proširenju dijagnostičkog kapaciteta i unapređenju procene stanja i rizika eksploatacije transformatora, punjenih mineralnim uljima koja sadrže DBDS;
- adekvatnoj dijagnostici korozivnosti ulja i proceni rizika eksploatacije;
- primeni adekvatnih i efikasnih tehnika za rešavanje problema korozije srebra.

# TEORIJSKI DEO

## 1.1 POREKLO KOROZIVNOG SUMPORA U TRANSFORMATORU

Jedinjenja sumpora se, u aktivnom delu energetskog transformatora, mogu naći u sledećim materijalima:

- Mineralnom izolacionom ulju,
- Materijalima od gume koji se koriste kao zaptivke i jastuci za segregaciju transformatorskog suda prema atmosferi, cementi, lepkovi na bazi vode, itd.,
- Izolacionom papiru, u niskim koncentracijama, zaostalih tokom procesa proizvodnje papira postupkom „sulfatacije celuloze“ [1].

Nisu sva sumporna jedinjenja korozivna, tj. reaktivna. Reaktivnost ovih jedinjenja ogleda se u njihovoj sposobnosti da reaguju sa konstrukcionim metalima u transformatoru (bakar, gvožđe, srebro) i grade elektroprovodne sulfide metala. Sulfidi metala nisu rastvorni u ulju već se izdvajaju u vidu taloga, tj. naslaga na površinama metala i izolacionog papira, stvarajući provodne staze koje mogu biti inicijalna mesta proboja. U daljem tekstu, pod reaktivnim tj. korozivnim sumpornim jedinjenjima podrazumevaće se ona jedinjenja koja imaju izražen afinitet da grade sulfide metala.

Mineralno izolaciono ulje predstavlja glavni izvor reaktivnog, tj. korozivnog sumpora u transformatoru. Jedinjenja sumpora su takođe prisutna u zaptivkama, lepkovima na bazi vode, bakru i papirnoj izolaciji koja se koristi u proizvodnji transformatora. Prisustvo sumpora u ulju može biti i posledica kontaminacije ulja usled korišćenja nekompatibilnih creva [2].

## 1.2 PRISUSTVO SUMPORA U MINERALNIM ULJIMA

Glavni izvori korozivnog sumpora u transformatorskom ulju su [3]:

1. Poreklo sirove nafte i procesi rafinacije,
2. Kontaminacija ulja drugim materijalima koji sadrže sumpor (cementi, zaptivke, prigušnice, lepkovi, nekompatibilna creva),
3. Nepravilni procesi regeneracije ulja.

### 1.2.1 Poreklo sirove nafte i procesi rafinacije

Mineralna izolaciona ulja se koriste u energetskim transformatorima svih naponskih nivoa i drugoj električnoj opremi, sa osnovnom funkcijom da izoluju delove pod naponom i efikasno odvede toplotu iz aktivnog dela transformatora tokom njegove eksploatacije. Proizvode se iz sirove nafte i predstavljaju rafinisane vakuum destilate definisanih viskoznosti, temperatura ključanja, tečenja i paljenja. Osnovne faze u proizvodnji transformatorskih ulja su [4]:

1. *Vakuum destilacija*
2. *Deasfaltizacija*
3. *Ekstrakcija rastvaračima ili duboka obrada vodonikom „hidrotriting“ ili „hidrokreking“*
4. *Deparafinacija*
5. *Završna obrada – tretman vodonikom „hidrofining“ ili beljenje aktivnom zemljom*
6. *Dodavanje aditiva – inhibitora oksidacije i/ili depresanata*

- Vakuum destilacijom izdvajaju se destilati, tj. produkti destilacije, u različitim opsezima ključanja.
- Deasfaltizacijom se iz ostataka atmosferske destilacije primenom rastvarača (npr. propana) uklanjaju smole i asfalteni iz uljne frakcije.
- Uljne frakcije se zatim dalje rafinišu ekstrakcijom rastvaračima (solventnom ekstrakcijom) kako bi se uklonila nepoželjna aromatska jedinjenja, kao što su policiklični aromati (PCA) i poboljšala oksidaciona stabilnost ulja.
- Sledeći korak u proizvodnji ulja je deparafinacija, kojom se vrši izdvajanje čvrstih voskova iz ulja parafinske osnove, kako bi se postigle odgovarajuće niskotemperaturne karakteristike ulja. Kod ulja naftenske osnove ovaj postupak se ne primenjuje.
- U savremenim rafinerijama, za proizvodnju transformatorskih ulja koriste se procesi obrade vakuum destilata vodonikom (hidrogenizacija ulja), tzv. „hidrotreating“ ili duboka rafinacija „hidrokreking“, kojim se iz ulja hemijskom konverzijom uklanjaju nepoželjna jedinjenja sumpora, azota i kiseonika, prevodeći ih u vodonik-sulfid, amonijak i vodu. Reakcijama hidrogenovanja se otvaraju nezasićeni aromatski prstenovi, capaju ugljovodonične veze (C-C), dobijaju se jedinjenja manje molekulske mase, visoke oksidacione stabilnosti i niskog sadržaja PCA [4].
- Završna obrada ulja je beljenje ulja aktivnom zemljom, kojim se iz ulja uklanjaju zaostala nepoželjna jedinjenja i vrši beljenje ulja. Obrada se izvodi perkolacionim postupkom adsorbentima na bazi aluminijum ili magnezijum-silikata ili aluminijum-oksida.
- Za dobijanje ulja visokog kvaliteta, na kraju se ulju dodaju aditivi, tj. inhibitori oksidacije za poboljšanje oksidacione stabilnosti ulja i/ili depresanti za poboljšanje niskotemperaturnih karakteristika ulja.

Poreklo i sastav sirove nafte od koje se dobija transformatorsko ulje, kao i sam proces rafinacije ulja, određuje količinu i vrstu sumpornih jedinjenja koji mogu biti prisutni u ulju. Važno je napomenuti, da sumpor ima ulogu prirodnog inhibitora tako da se pojedina jedinjenja sumpora dodaju u ulju kako bi poboljšali oksidacionu stabilnost ulja [5,6]. Količina sumpora u tipičnom transformatorskom ulju varira u opsegu od nekoliko desetina mg/kg i nekoliko stotina mg/kg do 1000 mg/kg (nekada i do 5000 mg/kg) kod slabo rafinisanih ulja lošijeg kvaliteta [7,8]. Ulja nove generacije najčešće sadrže veoma niske koncentracije sumpora, posebno visoko rafinisana inhibirana ulja (od 10 do 50 mg/kg).

Sumporna jedinjenja u mineralnom izolacionom ulju prisutna su u obliku monosulfida, disulfida i heterocikličnih jedinjenja - tiofena. Monosulfidi i disulfidi su manje zastupljeni, dok se heterociklična jedinjenja sumpora nalaze u svim naftama i njihov sadržaj zavisi od porekla nafte. Povećan sadržaj sumpornih jedinjenja imaju ulja koja sadrže povišen sadržaj aromata. Koncentracija jedinjenja sa sumporom se povećava sa porastom temperature ključanja. U težim uljnim frakcijama uglavnom su to heterociklična jedinjenja - tiofeni i njegovi derivati, benzotiofen (BT) i dibenzotiofen (DBT) [9].

### 1.2.2 Kontaminacija mineralnog ulja drugim materijalima

Prisustvo korozivnog sumpora u transformatorskom ulju može biti posledica i kontaminacije ulja drugim materijalima koji sadrže sumpor, kao što su [3]:

- gumene zaptivke,
- cementi koji se koriste za pričvršćivanje porcelana na provodnim izolatorima za prirubnice,
- zaptivni materijali između jezgra i dna transformatorskog suda,

- lepkovi na bazi vode koji se koriste za pričvršćivanje papira.

U transformatorima se koriste zaptivke na bazi nitril (butadien akrilonitril) i viton (fluoroelastomer) guma. U proizvodnji ovih guma, sumpor se koristi u procesu očvršćavanja, pri čemu se sav sumpor nakon procesa eliminiše iz gotovog proizvoda. Koncentracija sumpora u finalnom proizvodu se uglavnom ne kontroliše obzirom da ne postoji standard koji definiše sadržaj sumpora nakon završenog procesa proizvodnje. Pojedina ispitivanja utvrdila su izuzetno visok sadržaj sumpora u nitril gumi (do 50%) [2]. Uticaj ovih materijala treba dalje proučiti i proceniti kompatibilnost sa uljem u uslovima povišenih temperatura (iznad 100°C) u pogledu korozije konstrukcionih metala unutar transformatora (bakra i srebra).

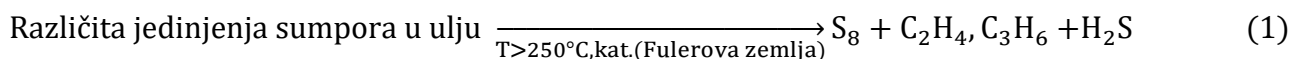
Lepkovi na bazi vode, koji se koriste za pričvršćivanje papirne izolacije tokom proizvodnje, često sadrže jedinjenja sumpora. Prijavljeni su slučajevi u kome je lepak koji se koristi u proizvodnji namotaja bio glavni uzrok pojave korozivnog sumpora u transformatoru [2]. Sa druge strane, utvrđeno je da sumpor u izolacionom papiru (u količini do 0,5 %), koji je zaostao nakon sulfatnog postupka proizvodnje celuloze, ne predstavlja reaktivni - korozivni sumpor. Pre upotrebe u transformatorima preporučuju se odgovarajuća ispitivanja kompatibilnosti materijala.

Pored navedenog, može doći do slučajne kontaminacije transformatorskog ulja korozivnim u reaktivnim sumpornim jedinjenjima, upotrebom nekompatibilnih creva, unakrsnom kontaminacijom sa drugog transformatora, kroz sistem za obradu ulja (mašina, pumpe) ili reciklažom ulja iz transformatora van pogona [3]. Kako bi se ovo sprečilo, potrebno je testirati zaostalo ulje u opremi za obradu ulja, pre sledeće upotrebe.

### 1.2.3 Nepravilni procesi regeneracije ulja

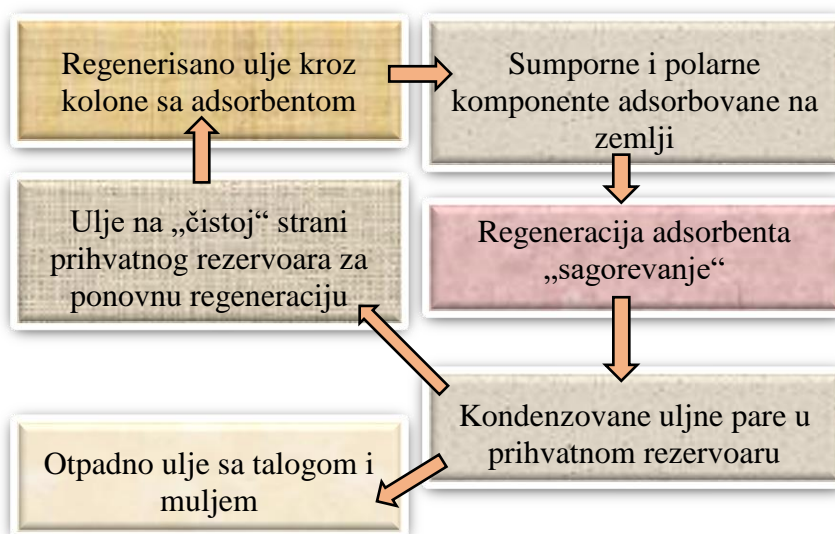
Tokom procesa regeneracije mineralnih ulja sa reaktivacijom korišćenog adsorbenta može doći do stvaranja novih jedinjenja sumpora, visoko reaktivnih prema metalima, srebru i bakru. Iskustva iz prakse su pokazala da je, ubrzo nakon izvršenih procesa regeneracije ulja u on-line režimima, sa visoko-temperaturnom reaktivacijom adsorbenata na bazi alumo-silikata („*Fuller's earth*“) i/ili aluminijum oksida („*Bauxite clay*“), došlo do havarije transformatora usled korozije srebra, prouzrokovane prisustvom elementarnog sumpora u ulju [10-21]. U većini prijavljenih slučajeva, ulja pre tretmana nisu bila korozivna prema metalima, bakru i srebru. Utvrđeno je da su, konverzija određenih jedinjenja sumpora u reaktivnije forme (elementarni sumpor) kao i nepotpuna adsorpcija ovih jedinjenja korišćenim adsorbentom, bili glavni uzroci korozije srebra. Ovi efekti su često primećeni kod transformatora sa uljima bogata sumporom (uglavnom su to stara neinhibirana ulja), koja, pre regeneracije, nisu bila korozivna prema bakru (IEC 62535 test korozije negativan) [16]. Ulja bogata sumporom generalno imaju veći potencijal za proizvodnju reaktivnog elementarnog sumpora, u reakcijama termičkog i katalitičkog krekinga ulja [10].

Naime, formiranje elementarnog sumpora moguće je samo na veoma visokim temperaturama, od 250-400°C i naviše, u reakcijama krekinga ulja. Takvi uslovi se postižu tokom reaktivacije korišćenog adsorbenta (kako bi se sagorele sve organske materije i regenerisao adsorbent za ponovnu upotrebu) u uslovima visoko-temperaturnog sagorevanja ulja, na površini adsorbenta, pri čemu dolazi do katalitičkog krekinga ulja (cepanja C-C veze) u prisustvu alumo-silikata, i formiranja elementarnog sumpora koji je izrazito reaktivan prema srebru [13]. Pored toga, moguća je reakcija gasovitih proizvoda sagorevanja i pirolize, i formiranja elementarnog sumpora, pre svega iz SO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S prema Klausovom postupku (koju katalizuje aktivirani boksit koji se koristi u većini postrojenja za regeneraciju ulja). Pored elementarnog sumpora, nus proizvodi katalitičkog krekinga ulja su nezasićeni ugljovodonici niže molekulske mase, kao što su etilen, propilen [22]:



Takođe je utvrđeno da elementarni sumpor nastaje razlaganjem DBDS-a zagrevanjem na oko 275°C tokom 12 sati [23].

U procesima regeneracije ulja (koji uključuju ponovnu aktivaciju adsorbenta), korak reaktivacije dovodi do dostizanja izuzetno visokih temperatura (u opsegu od 600-900°C) i velikih koncentracija elementarnog sumpora u otpadnom ulju, koji ponovo može dospeti u proces regeneracije. Šematski prikaz procesa regeneracije ulja adsorbentima prikazan je na Slici 1.



**Slika 1.** Šematski prikaz procesa regeneracije ostarelih ulja [11].

Tokom reaktivacije, tj. sagorevanja adsorbenta, isparljiva organska jedinjenja se kondenzuju i sakupljaju u prihvatni rezervoar (*eng. buffer tank*). Rezervoar je podeljen na 2 dela, jedan deo je namenjen sakupljanju otpadnog ulja sa muljem a drugi sadrži „čistije“ ulje (sa mnogo manje mulja) koje se dalje suši i ponovo regeneriše kroz kolone sa adsorbentom, kako bi se smanjio gubitak ulja tokom višestrukih procesa regeneracije ulja [11]. Primeri iz prakse korozije srebra nakon izvršenih procesa regeneracije ulja detaljnije su prikazani u poglavlju 6.2.

Na osnovu analiza procesa regeneracije ulja i dizajna postrojenja za obradu ulja, mogući izvori kontaminacije i formiranja korozivnih sumpornih jedinjenja tokom procesa su:

- Ponovno unošenje ulja koje je bilo izloženo visokim temperaturama nakon regeneracije ulja u transformator;

Kako bi se ovo sprečilo u okviru postrojenja za obradu ulja mora postojati odgovarajući sistem ispiranja otpadnog, kontaminiranog ulja [19].

- Nedovoljno hlađenje adsorbenta nakon procesa reaktivacije, pre ponovne regeneracije ulja;

Ovo se može sprečiti kontrolom temperatura u kolonama sa adsorbentom. Maksimalna temperatura se preporučuje u [21].

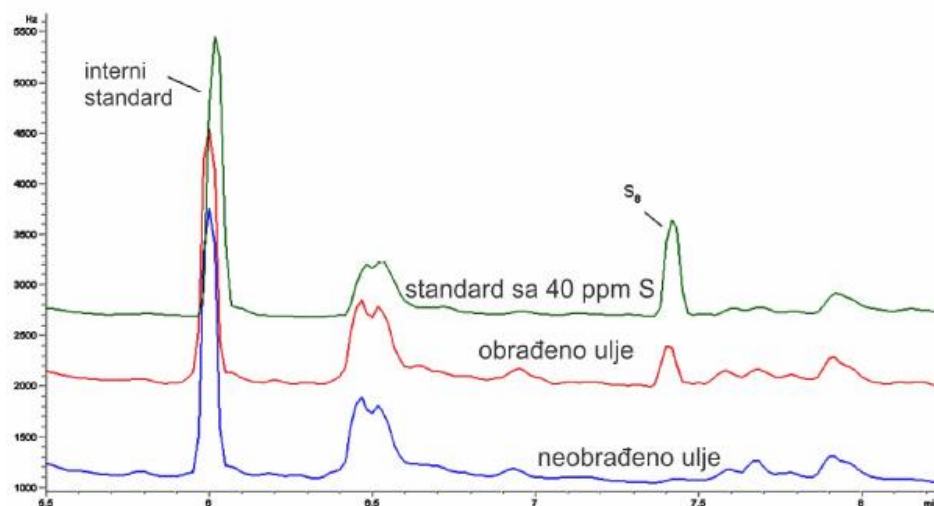


- Zaostali sumpor u adsorbentu nakon njegove reaktivacije;

Pre ponovnog nalivanja ulja sa dna kolona u transformator, određena količina ulja treba da cirkuliše kroz ceo sistem, kako bi se uklonili potencijalni kontaminanti, a zatim da se odbaci [21].

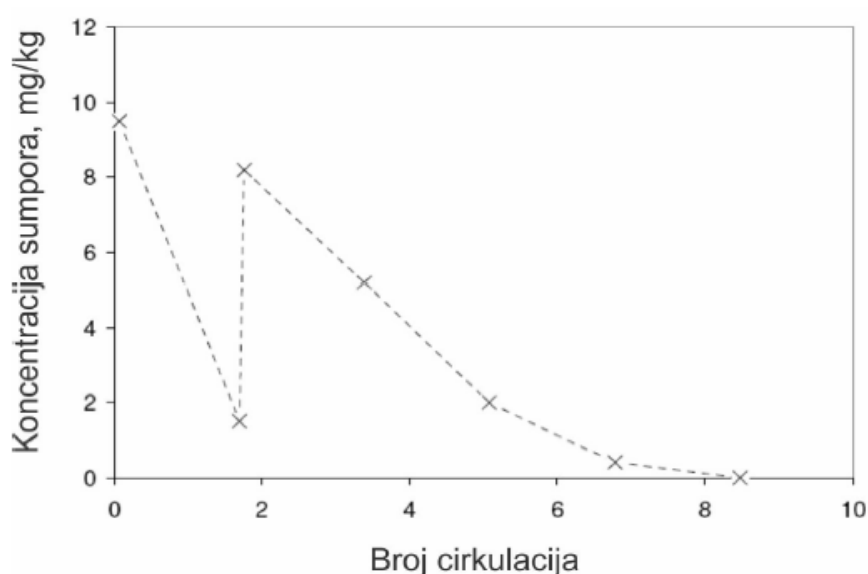
- Ukoliko je prihvatni rezervoar sa regenerisanim uljem isuviše blizu kolona sa adsorbenom tokom faze reaktivacije, tako da omogući dovoljan prenos toplote tokom ove faze za formiranje elementarnog sumpora u ulju [22].

Na Slici 2. prikazani su hromatogrami elementarnog sumpora u ulju, i to: početnog ulja bez  $S_8$  (pre regeneracije), regenerisanog ulja (kontaminiranog sa  $S_8$ ) i ulja kome je dodat  $S_8$  u koncentraciji od 40 mg/kg.



**Slika 2.** Hromatogrami  $S_8$  u ulju (GC-ECD): pre regeneracije (plavo), nakon regeneracije sa neispravnom opremom (crveno) i ulje bez  $S_8$  kome je dodat  $S_8$  u koncentraciji od 40 mg/kg (zeleno) [24].

Rezultati prikazani na Slici 3. pokazuju da je određena količina  $S_8$  uklonjena nakon prve reaktivacije adsorbenta ali da je, tokom daljeg tretmana,  $S_8$  ponovo stvoren u određenoj količini. Slučaj prikazan u poglavlju 6.2. (Slika 23) pokazuje sličan obrazac.




**Slika 3.** Porast koncentracije  $S_8$  u ulju tokom procesa regeneracije ulja sa reaktivacijom adsorbenta [25].

Nepotpuno uklanjanje reaktivnih sumpornih jedinjenja, koji su u ulju prisutni od samog početka, ili su formirani tokom procesa regeneracije nekorozivnog ulja, može se prevazići tretmanima ulja u dužem vremenskom periodu, kako bi se osiguralo njihovo trajno uklanjanje iz ulja i dobijanje dobrih rezultata.

### 1.3 REAKTIVNOST SUMPORNIH JEDINJENJA

U Tabeli 1. prikazano je pet osnovnih klasa sumpornih jedinjenja koja imaju afinitet da grade sulfide metala, sa različitom reaktivnošću (korozivnim potencijalom), zavisno od temperature, kiseonika, prisustva različitih metala ili oksida metala kao katalizatora.

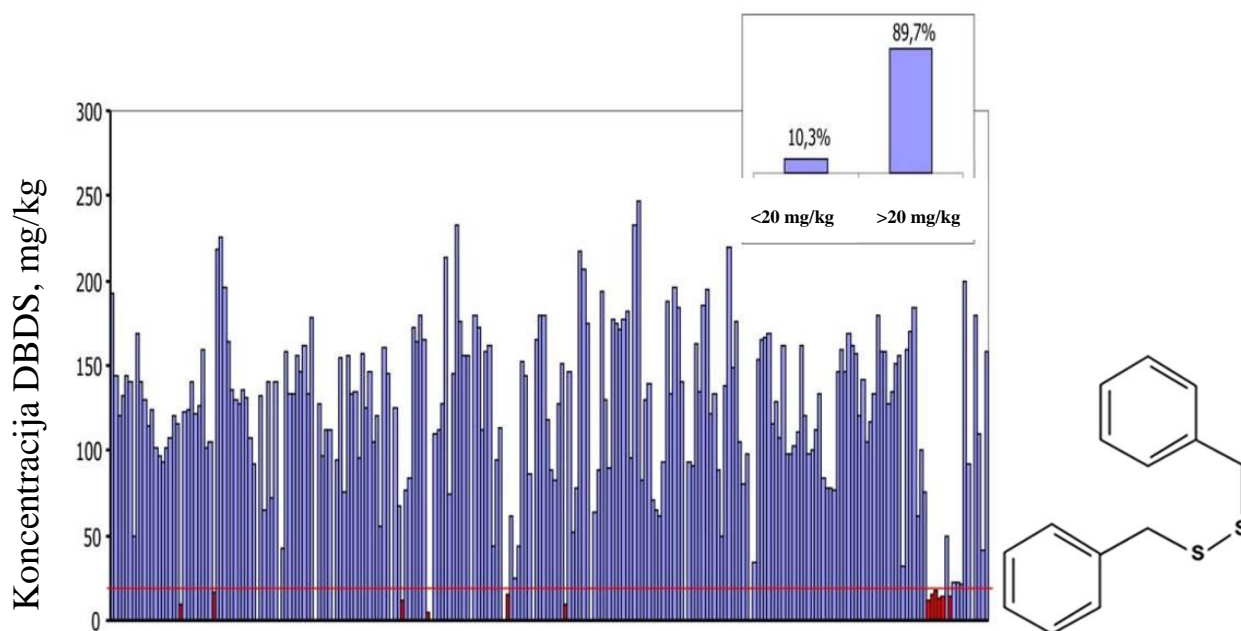
**Tabela 1.** Jedinjenja sumpora i njihova reaktivnost prema metalima [26].

Naziv	Reaktivnost	Hemijska formula
Elementarni sumpor	Veoma reaktivan	S
Merkaptani (tioli)	Veoma reaktivni	R-SH
Sulfidi (tio-etri)	Reaktivni	R-S-R <sub>1</sub>
Disulfidi	Reaktivni/stabilni	R-S-S-R
Tiofeni	Veoma stabilni	

Iz Tabele 1. se uočava da su elementarni sumpor i merkaptani izuzetno reaktivni, nakon čega slede sulfidi i disulfidi i, na samom kraju tiofeni, kao veoma stabilna jedinjenja zbog svoje kompleksne strukture. Odstupanja od navedenog niza su moguća zavisno od vrste metala (bakar, srebro...), koncentracije kiseonika u ulju i temperature. Pored toga, „stabilna“ sumporna jedinjenja mogu, pod određenim uslovima, preći u „reaktivna“ jedinjenja. Pojedina istraživanja pokazala su da u uslovima termičkih stresova i/ili pojave električnog luka dolazi do razradnje veoma stabilnih tiofena na veći broj manjih korozivnih sumpornih jedinjenja [2,7].

Ekperimentalno je potvrđeno da je elementarni sumpor veoma reaktivan prema srebru i da se, u slučaju visokih koncentracija S<sub>8</sub> u ulju (10 mg/kg i 20 mg/kg), reakcija formiranja srebro-sulfida odigrava na ambijentalnoj temperaturi (25°C). Sa druge strane, reaktivnost S<sub>8</sub> prema bakru je manja i za formiranje bakar(I)-sulfida iz elementarnog sumpora su potrebne više temperature (iznad 100 °C) i duže vreme za reakciju [22]. Disulfidi (dibenzil disulfid) se ponašaju obrnuto, oni imaju izraženu reaktivnost prema bakru, pri čemu temperatura i kiseonik igraju važnu ulogu u modifikaciji mehanizma degradacije disulfida [10].

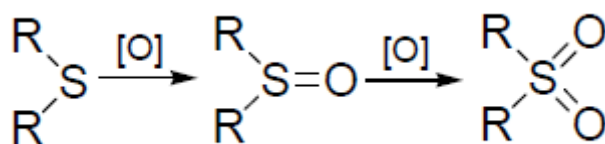
Ulja koja su imala izraženu reaktivnost za formiranje bakar(I)-sulfida su sadržala DBDS, korozivno jedinjenje sumpora prema bakru, i u većini slučajeva su prouzrokovala havarije transformatora. Nakon rafinerijskih procesa proizvodnje ulja (hidrodesulfurizacije) nije bilo moguće detektovati DBDS u baznom ulju, te se smatra da je ovaj disulfid dodat ulju da poboljša oksidacionu stabilnost ulja. Disulfidi su poznati sekundarni antioksidanti [3]. Na Slici 4. dat je statistički prikaz koncentracija DBDS-a, detektovanih u korozivnim mineralnim izolacionim uljima.



**Slika 4.** Pojava DBDS u korozivnim uljima i strukturna formula dibenzil disulfida [27].

Međutim, u uljima određenog broja havarisanih transformatora detektovani su drugi disulfidi i elementarni sumpor kao uzročnici havarije [28,29].

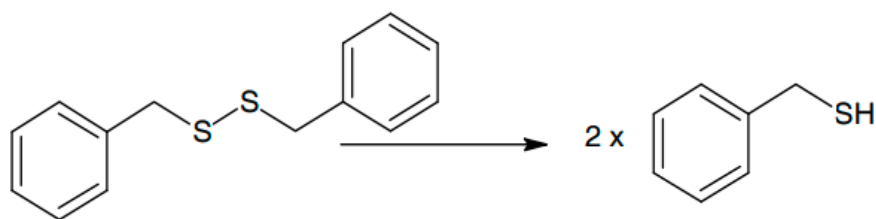
Specifični radni režimi energetskog transformatora (visoko opterećenje, visoka radna temperatura, itd.) ili ubrzana oksidacija ulja, mogu doprineti stvaranju depozita sulfida metala (bakra i srebra) od drugih jedinjenja sumpora (kao što su monosulfidi) [30, 31]. Pokazano je da, u testovima termičkog starenja ulja kome su dodati sulfidi (dibenzil sulfid i dioktil sulfid) na 120°C u prisustvu kiseonika, korozivnost ulja prema bakru je posledica oksidacije sulfida u sulfokside (dibenzil-sulfoksid i dioktil-sulfoksid) tokom prvih 72 h starenja, dok je sa povećanjem vremena starenja (144 h) korozivnost ulja opadala, usled dalje oksidacije sulfoksida u sulfone (dibenzil sulfon i dioktil sulfon). Dakle, oksigenovani atomi sumpora (sulfoksidi) imaju izraženu reaktivnost prema bakru, na 120°C u prisustvu kiseonika, dok sulfoni nisu reaktivni, tj. nemaju afinitet da reaguju sa bakrom i grade bakar(I)-sulfid, na datim uslovima [30]. Oksidacija sulfida u sulfokside i sulfone, u uslovima visokih temperatura i u prisustvu kiseonika, odvija se u dva stupnja (Slika 5):



**Slika 5.** Oksidacija sulfida u sulfokside i sulfone [32].

Laboratorijska istraživanja i slučajevi iz prakse su pokazali da su određena sumporna jedinjenja sklona taloženju bakar(I)-sulfida na metalnim površinama bakra, na nižim temperaturama tokom dužeg vremenskog perioda, bez depozita bakar(I)-sulfida na papiru [10]. Oksidovani disulfidi (oksigenovan atom ugljenika) imaju veću reaktivnost u odnosu na njihove neoksigenovane derivate, što je primećeno kod neinhibiranih ulja. Tako se kod nekih ulja tokom procesa oksidacije može povećati korozivni potencijal, tj. može doći do izdvajanja sulfida metala kao nus-produkta starenja ulja i-ili utroška nekih prirodnih antioksidanata i metal pasivatora [10]. Smatra se da se DBDS u visoko-temperaturnim uslovima može u benzil merkaptan, koji zatim sa metalnim površinama u

transformatoru (bakrom), reaguje i gradi bakar(I)-sulfid [11]. Na Slici 6. prikazana je termička degradacija DBDS-a u benzil merkaptan.



**Slika 6.** Termička dekompozicija DBDS u benzil merkaptan [11].

Poslednjih godina, sve je više prijavljenih slučajeva havarija transformatora usled korozije srebra i formiranja depozita srebro(I)-sulfida u biračkom delu teretne regulacione preklopke, nakon izvršenih procesa regeneracije ostarelih i korozivnih ulja sa DBDS-om. Kao glavni uzrok havarija navodi se elementarni sumpor [12, 14, 16, 20, 33-35].

Na osnovu prethodnog, reaktivnost korozivnih jedinjenja sumpora može se podeliti prema metalima (bakru i srebru) na kojima dolazi do formiranja sulfida metala i to:

1. Reaktivnost korozivnih jedinjenja sumpora za formiranje depozita bakar(I)-sulfida **na bakru** opada u nizu:

**Disulfidi i elementari sumpor** > merkaptani i oksidovana jedinjenja sumpora > monosulfidi i tiofeni

2. Reaktivnost korozivnih jedinjenja sumpora za formiranje depozita srebro(I)-sulfida **na srebru** opada u nizu:

**Elementarni sumpor** >> disulfidi > merkaptani i oksidovana jedinjenja sumpora > monosulfidi i tiofeni

#### 1.4 MEHANIZMI DEGRADACIJE DIBENZIL DISULFIDA (DBDS)

Dibenzil disulfid (DBDS) je najzastupljenije korozivno jedinjenje sumpora u transformatorskim uljima. Ovaj aditiv je dobro poznati sekundarni antioksidant koji se dodavao uljima proizvedenim od devedesetih godina prošlog veka, u cilju poboljšanja njihove oksidacione stabilnosti tokom eksploatacije. Međutim, ustanovljeno je da je ovaj aditiv izuzetno korozivan prema metalima (bakru i srebru), posebno prema bakru, jer ima izražen potencijal ka stvaranju bakar(I)-sulfida u transformatorima. Reakcija DBDS-a sa bakrom i srebrom daje sulfide koji se mogu taložiti na površini pomenutih metala i u izolacionom papiru.

Mehanizmi degradacije DBDS-a su dugo godina proučavani i elaborirani u literaturi [10, 28]. Osnovni parametri koji utiču na degradaciju DBDS-a su temperatura i kiseonik [10, 28].

Postoje dva osnovna mehanizma degradacije DBDS-a [10]:

1. Oksidacija atoma sumpora i
2. Raskidanje veze ugljenik-sumpor (C-S).

##### 1.4.1 Oksidacija atoma sumpora

U uslovima visokog sadržaja kiseonika (od 1% do 2%; tipične vrednosti za konstrukcije transformatora sa konzervatorom), DBDS koji je dobro poznat kao sekundarni inhibitor oksidacije ulja (antioksidans) razlaže hidroperokside (produkti oksidativne degradacije ulja) tako što ih

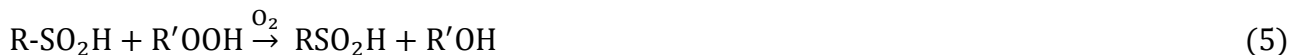
redukuje do alkohola, dok se sam DBDS oksiduje do sulfoksida, sulfona i sumpornih oksid-kiselina [1, 36-38]:



disulfid                      sulfoksid



sulfoksid                      sulfinska kiselina



sulfinska kiselina      sulfonska kiselina

Poznato je da oksigenovani atomi sumpora (sulfoksidi) imaju izraženu reaktivnost prema bakru, na 120°C u prisustvu kiseonika [30] dok kod neinhbiranih ulja, ova jedinjenja imaju slabo izražen afinitet za stvaranje bakar(I)-sulfida [10]. Sulfonske kiseline spadaju u grupu jakih kiselina, mogu da grade sulfatne soli bakra i da korodiraju metale. U kiseoničnoj atmosferi, utrošak DBDS-a može biti posledica kako njegovog antioksidativnog dejstva, kada kao produkti nastaju gore pomenuta oksigenovana jedinjenja (sulfoksidi, sulfoni i sumporne oksid-kiseline – sulfinska, sulfonska), tako i usled formiranja bakar(I)-sulfida, što zavisi direktno od temperature.

#### 1.4.2 Raskidanje veze ugljenik-sumpor (C-S)

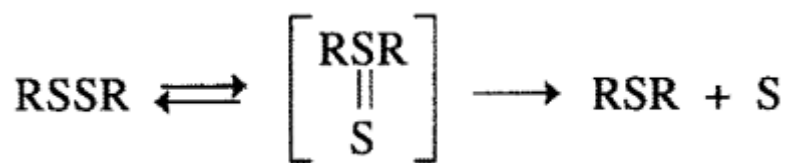
Na povišenim temperaturama i pod uticajem električnih polja, emitovani elektroni i visoka temperatura dovode do raskidanja C-S veze i degradacije DBDS, pri čemu nastaju pre svega tioli (merkaptani), koji su odgovorni za formiranje sulfida metala [10, 39]:



#### 1.4.3 Uticaj temperature

Temperatura je, pored kiseonika, ključni parameter degradacije ulja i reaktivnih jedinjenja sumpora koja imaju visok afinitet ka stvaranju sulfida metala.

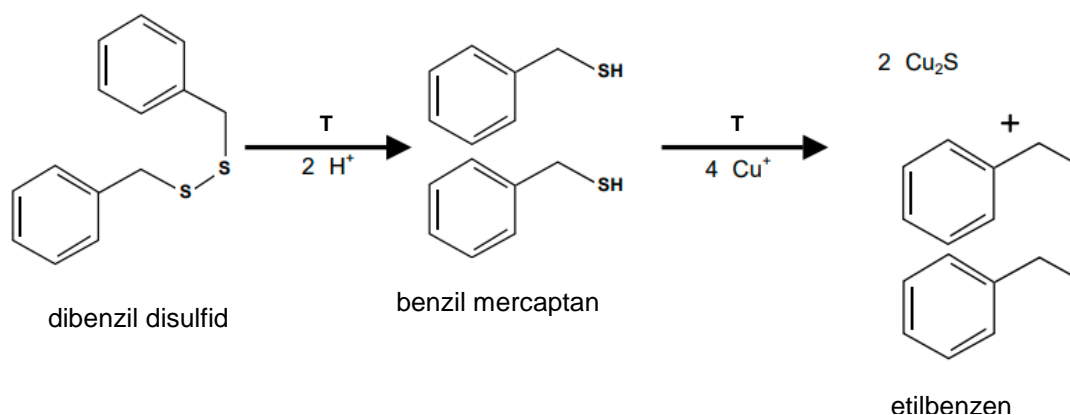
Termička degradacija dibenzil disulfida (DBDS) je proučavana od strane mnogih autora [26, 40-42]. Istraživanja koja su sprovedeli Plaza i dr. pokazano je da termičkom dekompozicijom DBDS-a na 170°C u prisustvu gvožđa, kao krajnji produkti nastaju monosulfidi (dibenzil sulfid), FeS i sumpor, dok su na višim temperaturama (200°C, 220°C i 250°C) glavni produkti degradacije DBDS-a: monosulfid (dibenzilsulfid), elementarni sumpor, benzil tiol i vodonik sulfid [41]. Nastajanje monosulfida od DBDS-a je najviše izraženo na najvišoj temperaturi (250°C) što upućuje da se DBDS razlaže u monosulfid (dibenzil sulfid) preko tiosulfoksidnog intermedijera, (Slika 7).



**Slika 7.** Degradacija disulfida u monosulfide preko tiosulfoksidnog intermedijera [41].

Bovington i Dacre navode da su produkti degradacije DBDS-a benzil merkaptan, dibenzil sulfid i tioli [42]. Nekoliko studija je potvrdilo da je u ostarelim (degradiranim) transformatorskim uljima sa DBDS-om uočeno prisustvo benzil merkaptana i dibenzil sulfid [26, 43-47].

Levand i Red navode da je na temperaturi od 150 °C, glavni produkt razgradnje DBDS-a benzil merkaptan, koji je odgovoran za formiranje bakar(I)-sulfida, dok se kao drugi proizvod navodi etilbenzen (Slika 8).



**Slika 8.** Degradacija DBDS-a u benzil merkaptan [26].

Benzil merkaptan je veoma isparljiv i ne nalazi se u novim visoko rafiniranim transformatorskim uljima. Veoma je rastvorljiv u ulju i izuzetno je reaktivan prema metalima, bakru i srebru.

Povećanje temperature ubrzava degradaciju DBDS-a i reakciju stvaranja bakar(I)-sulfida. U uslovima niskog sadržaja kiseonika (od 0.2 do 1%; konstrukcije bez vazdušnog disanja ili sa disanjem, ali sa značajnim utroškom kiseonika) dolazi do raskidanja C-S (ugljenik-sumpor) veze uz formiranje bakar(I)-sulfida koje je dominantno i odigrava se na svim temperaturama od 80°C naviše, pri čemu se brzina reakcije udvostručava pri povećanju temperature za oko 10 °C [28]. U eksperimentima autora Oweimreen i dr. pokazano je da na temperaturi  $\geq 100^\circ\text{C}$ , u inertnoj atmosferi, dolazi do degradacije i utroška DBDS-a u ulju dok na nižim temperaturama ne dolazi do razgradnje DBDS-a [48].

Katalitičkim razlaganjem DBDS-a na visokim temperaturama i u prisustvu metala (bakra), u uslovima niskog sadržaja kiseonika, nastaju dibenzil sulfid (DBS) i toluen kao krajnji proizvodi. Dalja dekompozicija DBS i reakcija sa bakrom proizvodi benzil merkaptan i bakar(I)-sulfid. U ovim uslovima može nastati i elementarni sumpor, koji u direktnoj reakciji sa bakrom može da generiše bakar(I)-sulfid [49-52].

#### 1.4.4 Uticaj kiseonika

Kiseonik je još jedan ključni parametar degradacije DBDS-a i formiranja sulfida metala (bakra i srebra). Zaključci u [28, 53, 54] upućuju na to da niska koncentracija rastvorenog kiseonika u ulju (što odgovara zatvorenim konstrukcijama transformatora, bez disanja), povećava degradaciju

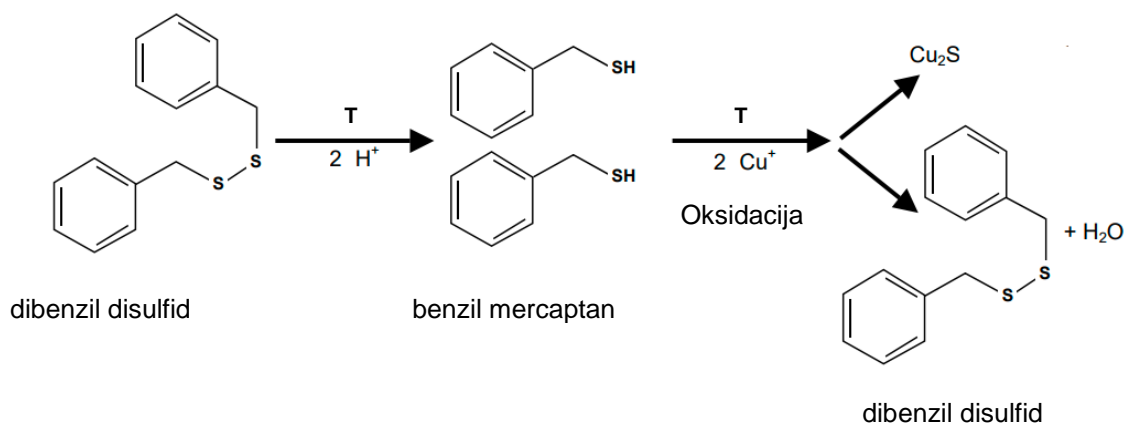
DBDS-a i formiranje naslaga sulfida metala (bakra i srebra), u odnosu na transformatore sa većom koncentracijom kiseonika (jedinice sa disanjem). Međutim, sve više prijavljenih havarija transformatora sa konzervatorom (sa koncentracijom kiseonika u ulju od 1.5-2%) usled korozije bakra i srebra kao i laboratorijska ispitivanja ukazuju da je, sa povećanjem temperature čak i u uslovima većeg sadržaja kiseonika, rizik od formiranja naslaga sulfida metala povećan.

Kiseonik modifikuje mehanizam degradacije disulfida (DBDS-a). Pokazano je da povećanje koncentracije kiseonika u nekim uljima utiče na formiranje oksidovanih sumpornih jedinjenja (sulfoksidi) koji imaju povećanu reaktivnost, tj. afinitet da grade sulfide metala.

U uslovima visokog sadržaja kiseonika (od 1% do 2%, tipične vrednosti za konstrukcije transformatora sa konzervatorom) degradacija disulfida i nastanak bakar(I)-sulfida je u funkciji temperature i to:

- na nižim temperaturama,  $\leq 120^{\circ}\text{C}$  dolazi do oksidacije atoma ugljenika i-ili sumpora C-S (ugljenik-sumpor) veze i kao krajnji produkti dominantno se formiraju sa jedne strane sumporne oksidne kiseline (jednačine 3-5), a sa druge oksidi bakra i kao krajnji produkti oksidacije polikondenzovana jedinjenja bakra (u vidu taloga iz ulja); u ovom slučaju bakar(I)-sulfid nastaje u maloj količini kao sporedni proizvod [1,10].
- na visokim temperaturama, oko i iznad  $150^{\circ}\text{C}$ , postoji dovoljna količina energije za raskidanje C-S veze u molekulu disulfida, tako da je dominantno formiranje bakar(I)-sulfida u odnosu na formiranje sumpornih oksida i oksidne kiseline. Pored toga, utvrđeno je da povećan sadržaj kiseonika u ulju utiče na povećano izdvajanje bakar(I)-sulfida u papirnoj izolaciji transformatora [1,10].

Levand i Red ističu da u transformatorima sa disanjem, gde je kiseonik prisutan u većim koncentracijama, degradacija organskih jedinjenja sumpora je posledica oksidacije atoma sumpora [26]. Kao rezultat toga, dolazi do oksidacije benzil merkaptana (glavnog produkta degradacije DBDS-a) i ponovnog formiranja molekula DBDS-a. Deo molekula benzil merkaptana se najverovatnije gubi kroz sistem slobodnog disanja transformatora preko konzervatora. Autori ističu da se depoziti bakar(I)-sulfida formiraju u manjoj meri u odnosu na transformatore koji ne dišu (zapečaćeni). Pored DBDS-a, kao krajnji proizvod oksidacije merkaptana je i voda, ali u mnogo manjoj količini u poređenju sa sadržajem vode koji već postoji u transformatoru [26]. Reakcija oksidacije benzil merkaptana i ponovnog formiranja DBDS je prikazana na Slici 9.



**Slika 9.** Reakcija oksidacije benzil merkaptana u DBDS [26].

Regeneracija disulfida iz tiola je moguća pre svega zahvaljujući reverzibilnosti procesa tiol→disulfid, što je veoma važan proces u hemiji proteina. Reakcija je posebno promovisana u prisustvu jona metala [55].



Iz predloženih reakcija degradacije DBDS-a kao proizvodi nastaju: monosulfid (dibenzil sulfid), benzil merkaptan, elementarni sumpor, bakar(I)-sulfid, toluen, sulfoksidi, sulfoni i sulfonska kiselina. Moguće je da se neki od nus-proizvoda degradacije DBDS-a regenerišu u disulfide, kao što je benzil merkaptan koji može oksidovati u disulfid, ili ukoliko nastaje elementarni sumpor, može proizvesti merkaptane u reakciji sa ugljovodonicima, koji mogu dalje oksidovati u disulfide.

## 1.5 DETEKCIJA I KVANTIFIKACIJA KOROZIVNOG SUMPORA U ULJU

Metode ispitivanja korozivnosti ulja mogu se podeliti na: **kvalitativne i kvantitativne**. Kvalitativne metode ispitivanja se odnose na određivanje prisustva korozivnog sumpora u ulju, vizuelnim pregledom, standardizovanim testovima korozije (IEC 62535, DIN 51353, ASTM D 1275-15), koji su kreirani tako da omogućuje reakciju različitih reaktivnih sumpornih jedinjenja u ulju sa metalima (bakrom i srebrom) i formiranje naslaga bakar(I)-sulfida i srebro(I)-sulfida.

Sa druge strane, kvantitativne metode ispitivanja korozivnog sumpora u ulju baziraju se na detekciji i merenju tačnih koncentracija prisutnih korozivnih sumpornih jedinjenja, prema odgovarajućim standardima (IEC 62697-1, IEC TR 62697-2 ili CIGRE A2.32 TF 03 i IEC TR 62697-3) i to: dibenzil disulfida, elementarnog sumpora i ukupnog reaktivnog sumpora (disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora).

Kako bi se jasno definisao problem korozivnosti ulja i odredile adekvatne tehnike mitigacije za rešavanje problema, pored kvalitativnih testova korozije, potrebna je detekcija i kvantifikacija specifičnih korozivnih jedinjenja sumpora, stoga će obe metode biti detaljnije opisane u ovom poglavlju.

## 1.6 KVALITATIVNI TESTOVI KOROZIJE

Kvalitativni testovi korozije zasnovani su na vizuelnom pregledu depozita sulfida metala, koji nastaju neposrednim kontaktom ulja, koja sadrže korozivan sumpor, sa drugim materijalima (bakar, srebro, izolacioni papir), na osnovu čega se ulje ocenjuje kao „**korozivno**“. U obrnutom slučaju, ukoliko depoziti nisu prisutni, ulje se ocenjuje kao „**nekorozivno**“ (uz dodatno merenje energetskim disperzionim rendgenskim spektrometrom, EDS/EDX, u slučaju sumnje u rezultat).

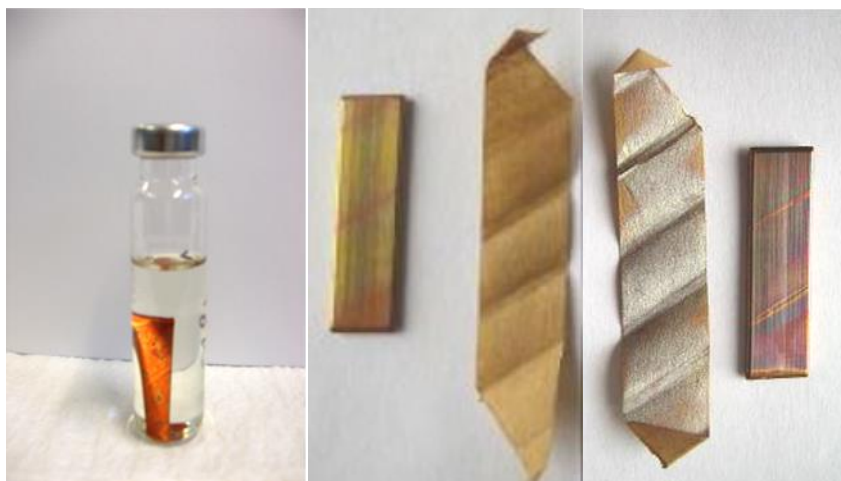
Kvalitativni testovi korozije za određivanje prisustva korozivnog sumpora u ulju su:

- IEC 62535 - korozija bakarnih provodnika obmotanih izolacionim papirom
- DIN 51353 – korozija srebrne trake
- ASTM D1275-15 – korozija bakarne i srebrne trake

### 1.6.1 IEC 62535 test korozije

U IEC 62535 testu korozije, 13 gr ulja prethodno zasićenog vazduhom (stajanjem na vazduhu 60 minuta pre testa), sa bakarnim provodnikom (dimenzija 30 mm x 7.5 mm x 1.5 mm) obmotanim sa jednim slojem izolacionog kraft papira, u staklenoj viali od 20 ml (zatvorenoj sa silikonskom septom), zagreva se na 150°C, tokom 72 h, uz ograničeni dotok vazduha tokom testa (Slika 10 - levo). Nakon isteka 72 h, vrši se vizuelni pregled depozita bakar(I)-sulfida (Cu<sub>2</sub>S), na bakarnom provodniku i papiru. Depoziti Cu<sub>2</sub>S su sive, tamno plave i crne boje na bakru a na papiru svetlucavo sive boje (Slika 10 - desno) [56].



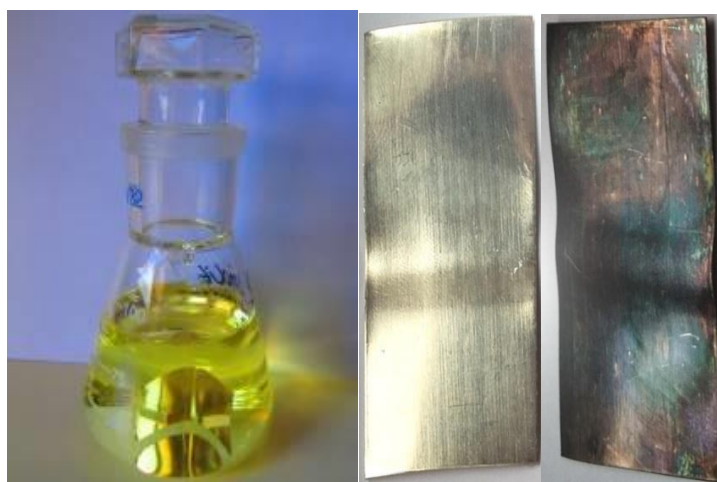


**Slika 10.** IEC 62535 test korozije – levo, izgled bakarnog provodnika i izolacionog papira bez naslaga  $\text{Cu}_2\text{S}$  – sredina i sa naslagama  $\text{Cu}_2\text{S}$  – desno.

Metoda je visoko selektivna na prisustvo DBDS-a, izrazito korozivnog jedinjenja prema bakru.  $\text{Cu}_2\text{S}$  je jedinjenje sa izraženim provodnim karakterom i istaložen na čvrstoj izolaciji u velikoj meri snižava izolaciona svojstva papira, što dalje može dovesti do proboja čvrste izolacije i havarije transformatora. Depoziti bakar(I)-sulfida na površini papira mogu se detektovati elementarnom analizom pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDX), pri čemu detektovani signali bakra i sumpora treba da budu u odnosu od 1.5:1 do 2.5:1, uz minimum 2 atomska procenta (at. %) sumpora i 4 at. % bakra [56].

### 1.6.2 DIN 51353 test korozije

U DIN 51353 ispitnoj metodi 100 ml ulja sa srebrnom trakom dimenzija 20 mm x 40 mm (koja je prethodno ispolirana i savijena u obliku slova-V pod uglom od  $60^\circ$ ) se zagreva na  $100^\circ\text{C}$  tokom 18 h (Slika 11). Nakon isteka 18h, vrši se vizuelni pregled srebrne pločice na prisustvo depozita srebro (I) sulfida ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Za pozitivan rezultat (tj. korozivno ulje prema DIN 51353) smatraju se naslage u rasponu boja od svetlo sive, braon, do izrazito sive i crne boje na srebrnoj pločici [57].



**Slika 11.** DIN 51353 test korozije-levo, izgled srebrne pločice bez depozita  $\text{Ag}_2\text{S}$ -sredina i sa depozitima  $\text{Ag}_2\text{S}$ -desno.

Ova metoda je veoma osetljiva na prisustvo elementarnog sumpora, dok za dibenzil disulfid (DBDS) i druga prirodna korozivna sumporna jedinjenja (druge disulfide i merkaptane) nije dovoljno osetljiva.

### 1.6.3 ASTM D 1275-15 testovi korozije

U odnosu na prethodni ASTM D1275-B test korozije, koji je uključivao samo bakar, novi ASTM D 1275-15 test korozije iz 2015. godine podrazumeva oba metala, bakar i srebro. U ovoj metodi, 220 ml ulja (koje je prethodno inertizovano azotom tokom 5 min) se u staklenoj ASTM boci (zapremine 250 ml) zagreva sa bakarnom ili srebrnom pločicom, dimenzija 6 x 25 mm (koje su prethodno ispolirane i savijene u obliku slova-V pod uglom od 60°) tokom 48 h na 150°C (Slika 12). Nakon testa, vrši se vizuelni pregled bakarne ili srebrne pločice na prisustvo depozita sulfida metala. U slučaju da ulje nakon testa grejanja promeni boju, tj. potamni (u odnosu na početno ulje), velika je verovatnoća da je, tokom testa, došlo do ulaska kiseonika i do oksidacije ulja. U tom slučaju ceo test treba ponoviti [58].

ASTM boce, sa teflonskim navojem (politetrafluoretilen - PTFE) i O-prstenom od fluoroelastomera, su specijalno dizajnirane tako da onemoguće prodor gasova iz vazduha (oksidaciju ulja), tokom testa grejanja (Slika 12).

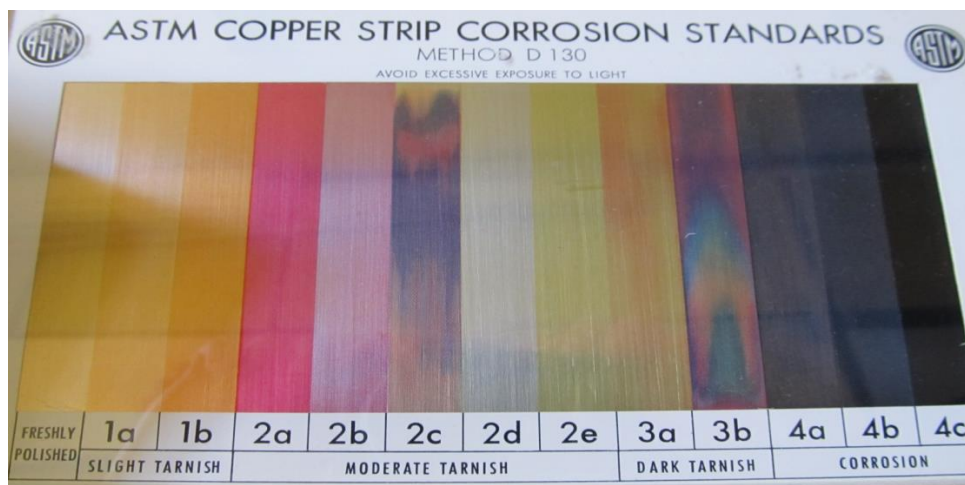


**Slika 12.** ASTM D1275-15 test korozije - levo, izgled bakarne pločice bez depozita  $\text{Cu}_2\text{S}$  nakon testa - sredina i sa depozitima  $\text{Cu}_2\text{S}$  - desno.

Oštriji uslovi testa (temperatura i trajanje) u ASTM D 1275-15 testu (u odnosu na DIN 51353 test) čine metodu dovoljno osetljivom na prisustvo disulfida (DBDS), elementarnog sumpora ( $\text{S}_8$ ), i drugih reaktivnih sumpornih jedinjenja (drugih disulfida i merkaptana), koja imaju afinitet da u datim uslovima testa fomiraju depozite sulfida metala (bakra i srebra).

#### 1.6.3.1 Ocena korozivnosti ulja prema bakru

Nakon isteka 48 sati testa grejanja, bakarna pločica se poredi sa ASTM D130 klasifikacijom korozije bakra (Slika 13). Ulje je korozivno ako se bakarna pločica iz testa klasifikuje kao 4a, 4b ili 4c [59].



**Slika 13.** ASTM D130 skala za ocenu korozivnosti ulja prema bakru [59].

Osnovni nedostatak ASTM D1275-15 testa sa bakrom je što ne uključuje izolacioni papir, stoga nije dovoljno osetljiv za korozivna sumporna jedinjenja koja imaju sklonost ka taloženju bakar(I)-sulfida u papirnim namotajima. Za koroziju bakra, IEC 62535 test korozije je referentni test koji se primenjuje, jer pored bakra uključuje i izolacioni papir.

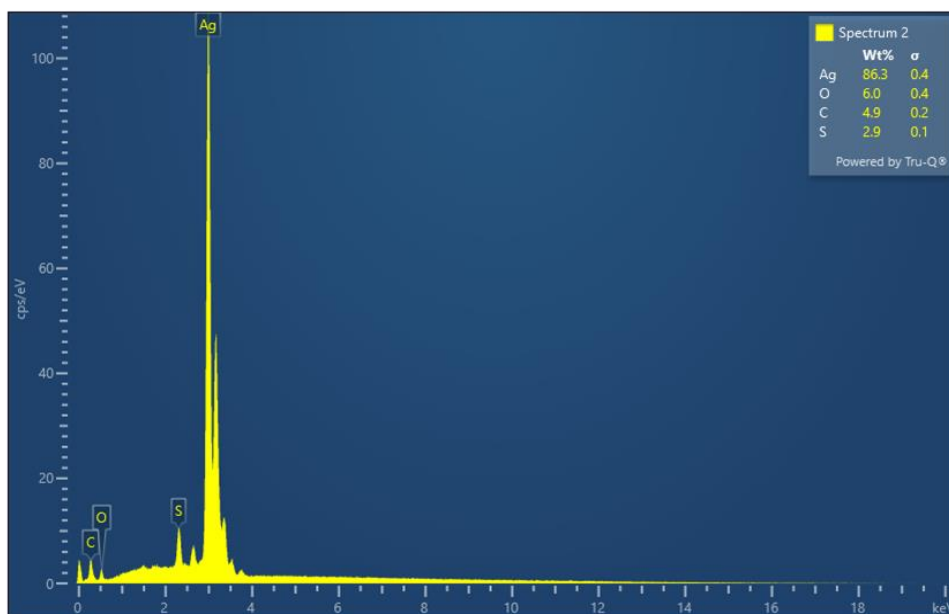
### 1.6.3.2 Ocena korozivnosti ulja prema srebru

Prema ASTM D 1275-15 testu korozije, ulje je korozivno prema srebru ukoliko se vizuelnim pregledom na srebrnoj pločici, nakon testa, uoče depoziti sive, plavo-ljubičaste, braon ili crne boje (Slika 14).



**Slika 14.** Izgled srebrne pločice nakon ASTM D 1275-15 testa: bez depozita Ag<sub>2</sub>S – levo i sa depozitima Ag<sub>2</sub>S – desno.

Osnovni nedostatak ASTM D1275-15 testa korozije na srebru, je mogućnost pojave lažno pozitivnih rezultata, usled pojave depozita srebrno oksida (Ag<sub>2</sub>O) pri relativno „oštrim“ uslovima testa za ulja (48 h na 150°C). S tim u vezi, ukoliko postoji sumnja u rezultat, preporučuje se, da se nakon testa korozije izvrši analiza srebrne pločice metodom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS), sa ciljem da se utvrdi hemijski sastav prisutnih depozita na srebrnoj pločici, odnosno koncentracija srebra i sumpora na srebrnoj pločici (Slika 15).



**Slika 15.** EDS spektar srebrne pločice nakon ASTM D1275-15 testa korozije.

Prema ASTM D 1275-15 standardu, ukoliko je sadržaj težinskih, tj. masenih procenata (mas. %) sumpora *iznad 1*, ulje se ocenjuje kao *korozivno*.

### 1.6.3.3 Poređenje DIN 51353 i ASTM D1275-15 testa korozije srebra

- DIN 51353 test korozije srebra je veoma selektivan za prisustvo elementarnog sumpora u ulju, čak i za veoma niske koncentracije  $S_8$  u ulju (od 0.5 mg/kg) dok za druga korozivna jedinjenja (kao što je DBDS) nije dovoljno osetljiv;
- Sa druge strane, ASTM D1275-15 test je dovoljno osetljiv za različita korozivna sumporna jedinjenja prema srebru (DBDS,  $S_8$ , drugi disulfidi, merkatani, i dr.), stoga je preporuka da se ASTM D1275-15 koristi kao prijemni (referentni) test za koroziju srebra;
- Potencijalni problem sa „lažno pozitivnim“ rezultatima korozije srebra kod ASTM D 1275-15 testa, usled pojave tamnih depozita srebro oksida ( $Ag_2O$ ) na srebrnoj pločici može se prevazići elementarnom analizom stvorenih naslaga, SEM-EDS analizom;
- Najnovija istraživanja pokazala su da ASTM D 1275-15 test nije dovoljno osetljiv za ulja sa visokim sadržajem DBDS-a (oko 150-200 mg/kg), jer su ulja nakon testa bila ocenjena kao *nekorozivna*.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je razvoj nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih ulja (sa visokim koncentracijama DBDS-a), koja predstavlja modifikaciju postojeće ASTM D 1275-15 metode (duže vreme trajanja testa i veći sadržaj kiseonika).

## 1.7 METODE DETEKCIJE I KVANTIFIKACIJE KOROZIVNIH SUMPORNIH JEDINJENJA

Ako kvalitativni test pokaže da je ulje korozivno, onda je potrebno izvršiti kvantitativne testove da bi se identifikovala i kvantifikovala prisutna jedinjenja sumpora u ulju. Metode za detekciju i

merenje tačne koncentracije prisutnih korozivnih sumpornih jedinjenja koje pružaju pouzdane informacije o koroziji ulja prema bakru i srebru, su:

1. IEC 62697-1 – Određivanje koncentracije dibenzil disulfida (DBDS);
2. IEC TR 62697-2 - Određivanje koncentracije ukupnih korozivnih sumpornih jedinjenja;
3. CIGRE A2.32 TF 03 – Određivanje koncentracije ukupnih reaktivnih sumpornih jedinjenja (ukupnog sadržaja disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora);
4. IEC TR 62697-3 – Određivanje koncentracije elementarnog sumpora (S<sub>8</sub>).

### 1.7.1 Određivanje koncentracije dibenzil disulfida (DBDS), prema IEC 62697-1

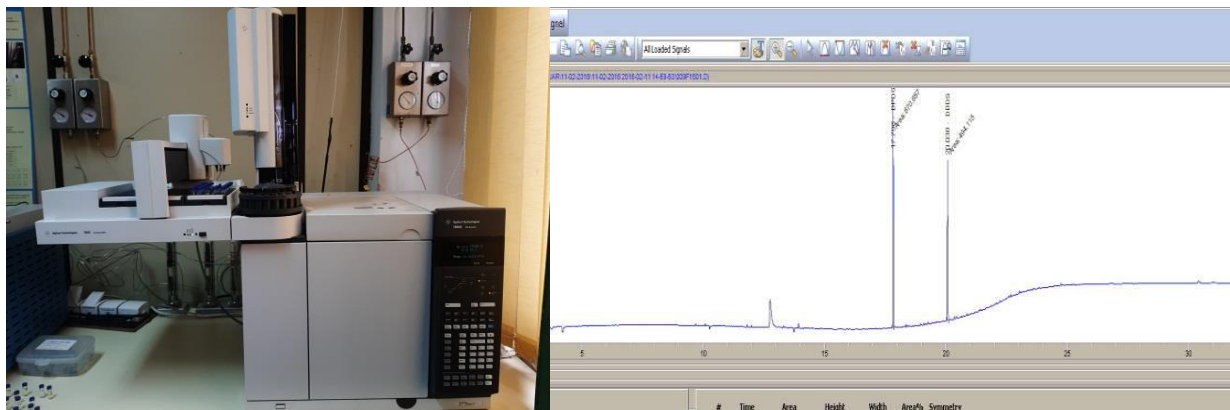
Metoda se zasniva na kvantitativnom određivanju tačne koncentracije DBDS-a, u novim i korišćenim mineralnim uljima, u širokom opsegu koncentracija (od 5 - 600 mg/kg), primenom gasne hromatografije (*eng. Gas chromatography - GC*) sa detektorom zahvata elektrona (*eng. Electron capture detector – ECD*), detektor atomske emisije (*eng. Atomic emission detector - AED*), detektor hemiluminiscencije sumpora (*eng. Sulphur chemiluminescence detector - SCD*), plameno-fotometrijski detektor (*eng. Flame photometric detector - FPD*), maseni spektrometar (*eng. Mass spectrometer*) ili tandem maseni spektrometar (MS/MS) [60].

Kod GC-ECD-a, analize se vrše na temperaturno programiranoj koloni, sa helijumom kao nosećim gasom (Slika 16). Limit detekcije metode je veoma nizak (ispod 5 mg/kg DBDS), što je daleko ispod tipičnih vrednosti DBDS-a koji se nalazi u uljima u pogonu, čime se obezbeđuje pouzdan rezultat kao i ocena ulja po pitanju korozivnosti, u odnosu na dozvoljene granične vrednosti koje su definisane standardom za nova ulja, IEC 60296 [61]. Ulju se dodaje interni standard (IS - difenil disulfid, DPDS) u određenoj količini, koji je kasnije koristi za proračun tačne koncentracije DBDS-a u ulju, prema sledećoj jednačini:

$$\text{mg/kg } [\mu\text{g/g}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS}}] / [A_{\text{IS}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (11)$$

Gde je:

- k – koeficijent (*eng. Responce factor*), iz kalibracije;
- m<sub>IS</sub> – masa internog standarda (DPDS) u ulju, mg;
- A<sub>DBDS</sub> – površina pika DBDS (ukoliko je detektovan);
- A<sub>IS</sub> – površina pika internog standarda (DPDS);
- W<sub>OIL</sub> – masa uzorka ulja (g);



**Slika 16.** Gasni hromatograf GC-ECD - levo i hromatogram DBDS-a u ulju (IS-prvi pik, 100 mg/kg DBDS-drugi pik) - desno.

## 1.7.2 Određivanje koncentracije ukupnih reaktivnih sumpornih jedinjenja, prema IEC TR 62697-2

IEC TR 62697-2 je metoda za kvantitativno određivanje sadržaja ukupnih korozivnih sumpornih jedinjenja (*eng. Total corrosive sulphur - TCS*) u novim i korišćenim izolacionim uljima. TCS je suma elementarnog sumpora i hemijski vezanog sumpora u ulju, koji pod određenim uslovima reaguje sa bakrom i formira sulfide. Metoda se sastoji od nekoliko faza konverzije TCS. Prva faza podrazumeva konverziju korozivnog sumpora u ulju u bakar(I)-sulfid ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), reakcijom praša bakra sa uljem, u određenom vremenskom intervalu (od 2 h do 12 h) [62]:



U drugoj fazi, formirani sulfidi se kvantitativno konvertuju u sulfate, oksidacijom sa kalijum nitratom ili vodonik peroksidom, tokom 2 sata na  $350^\circ\text{C}$ :



Formirani sulfati se potom ratvaraju u destilovanoj vodi i kvantifikuju merenjem zamućenosti rastvora (turbiditeta) ili jonskom hromatografijom, u opsegu koncentracija od 2.5 do 80 mg/kg TCS:

$$\text{TCS, mg/g}_{\text{ulja}} = [(\text{C}_{\text{sulfata}} \times \text{W} / 96.06) \times 32.07] / \text{masa ulja} \quad (14)$$

Gde je:

- $\text{C}_{\text{sulfata}}$  – koncentracija sulfata u rastvoru, mg/L;
- W – neto masa rastvora sulfata;
- 96.06 – molekulska masa sulfata;
- 32.06 – atomska masa sumpora;
- Masa ulja – masa ulja u vialama A i B, kg;

Ukupni korozivni sumpor može se konvertovati u ekvivalentnu koncentraciju DBDS-a ( $\text{DBDS}_{\text{eq}}$ ) prema sledećoj jednačini:

$$\text{DBDS}_{\text{eq}} = (\text{Ukupni reaktivni sumpor} \times 246.39) / (2 \times 32.07) \quad (15)$$

Gde je:

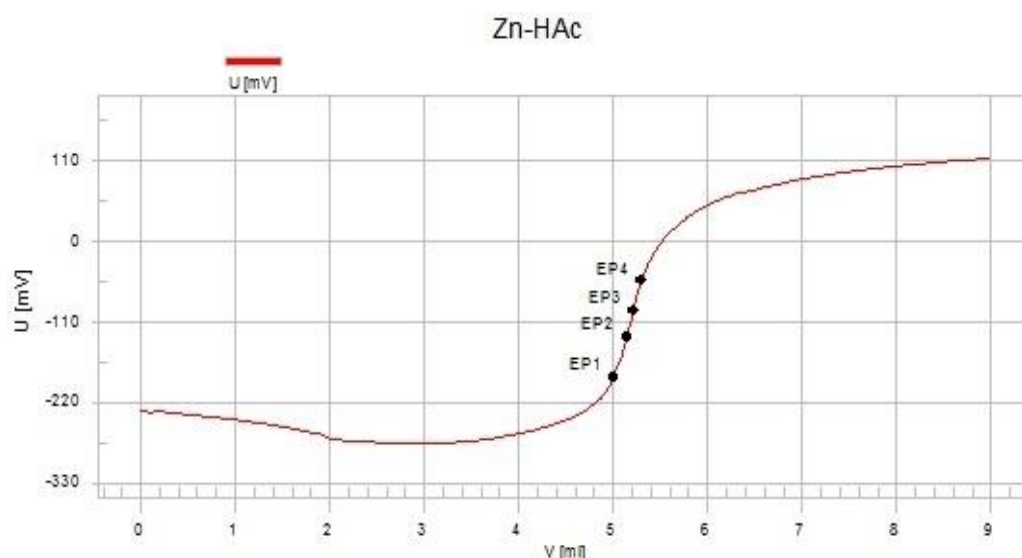
- 32.06 – atomska masa sumpora;
- 246.39 – molekulska masa DBDS-a;
- 2 je broj atoma sumpora u molekulu DBDS-a.

### 1.7.3 Određivanje koncentracije ukupnih reaktivnih disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora, prema CIGRE A2.32 TF 03

CIGRE A2.32 TF 03 metoda zasniva se na određivanju koncentracije ukupnih reaktivnih sumpornih jedinjenja (ukupnog sadržaja disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora) u novim i korišćenim izolacionim uljima, potenciometrijskom titracijom. Metoda se zasniva na redukciji disulfida do merkaptana pomoću cinka. Nastali merkaptani i elementarni sumpor se dalje titrišu rastvorom srebrno nitrata ( $\text{AgNO}_3$ ) prema sledećoj jednačini:



Zapremina titracionog sredstva utrošena za titraciju, određuje se na osnovu integracije titracione krive (slika 17).



**Slika 17.** Titraciona kriva u CIGRE A2.32 TF03 metodi.

Izračunata zapremina se dalje koristi za proračun ukupnih reaktivnih sumpornih jedinjenja u uzorku ulja, prema sledećoj jednačini [63]:

$$S = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \cdot 32.06 \cdot (V_{\text{uzorak}} - V_{\text{slepe probe}})}{m_{\text{uzorka}}}, \text{ mg/kg} \quad (17)$$

Gde je:

- $M_{\text{AgNO}_3}$  – koncentracija titracionog rastvora srebrno nitrata,  $\text{mol/m}^3$ ;
- $V_{\text{uzorak}}$  – utrošena zapremina titracionog rastvora za titraciju uzorka ulja, ml;
- $V_{\text{slepe proba}}$  - utrošena zapremina titracionog rastvora za titraciju slepe probe, ml;
- $m_{\text{sample}}$  – masa uzorka ulja, g;

Važno je napomenuti da metode **5.2.2.** (IEC TR 62697 –2) i **5.2.3.** (CIGRE A2.32 TF 03) koriste potpuno različite tehnike za kvantifikaciju korozivnih/reaktivnih jedinjenja sumpora u ulju.

Stoga se izmerene vrednosti ukupnih korozivnih jedinjenja sumpora (prema IEC 62697-2) i ukupnih reaktivnih jedinjenja sumpora (prema CIGRE A2.32 TF03), na istom uzorku ulja, mogu značajno razlikovati.

Osnovna razlika je u tome što se CIGRE A2.32 TF 03 metodom određuju sva reaktivna jedinjenja sumpora, koja, u određenim uslovima kvalitativnih testova korozije, mogu biti manje ili više reaktivna prema bakru i srebru, dok IEC TR 62697-2 meri ukupni korozivni sumpor (TCS), tj. konvertovana jedinjenja sumpora u bakar(I)-sulfid u vremenski ograničenom periodu (12 sati) sa velikim rasponom u vremenu za konverziju (od 2 sata do 12 sati), nakon čega sledi nekoliko faza konverzije, do sulfata i merenja zamućenosti rastvora na kraju testa.

Pretpostavlja se da je glavni nedostatak IEC TR 62697-2 metode, dobijanje pouzdanih rezultata, zbog konverzije korozivnog sumpora u sulfide, koja može biti nepotpuna (zbog ograničenog vremena konverzije), te se mogu očekivati nerealno niske vrednosti (čak i za ulja koja sadrže samo DBDS, bez drugih disulfida).

Sa druge strane, CIGRE A2.32 TF 03 metoda kvantifikuje sve reaktivne vrste sumpora, koje se mogu redukovati cinkom, što u određenom slučaju može dovesti do „precenjenih“ vrednosti sumpora, u odnosu na kvalitativne testove korozije. Ovo se najčešće javlja kod ulja koja, kao reaktivna jedinjenja sumpora, sadrže druge disulfide, a ne DBDS. Ovi disulfidi mogu imati različitu reaktivnost prema srebru zbog različitih uslova testova korozije.

#### 1.7.4 Određivanje koncentracije elementarnog sumpora (S<sub>8</sub>) u ulju prema IEC TR 62697-3

IEC TR 62697-3 metoda podrazumeva određivanje koncentracije elementarnog sumpora (S<sub>8</sub>) u novim i korišćenjim uljima primenom različitih analitičkih tehnika kao što je gasna hromatografija sa odgovarajućim detektorima i to: detektor zahvata elektrona (*eng. Electron capture detector – ECD*), detektor atomske emisije (*eng. Atomic emission detector - AED*), detektor hemiluminiscencije sumpora (*eng. Sulphur chemiluminescence detector - SCD*), plamenofotometrijski detektor (*eng. Flame photometric detector - FPD*) ili masena spektrometrija (*eng. Mass spectrometer*) [64].

Na GC-ECD-u merenje S<sub>8</sub> se izvodi na temperaturno-programiranoj kapilarnoj koloni, pri čemu se kao gas nosač koristi helijum dok se za ECD kao *makeup* gas koristi azot. Princip analize je isti kao kod određivanja sadržaja DBDS-a, izuzev rastvarača koji se koristi u kalibraciji i pripremi uzorka za analizu (koristi se toluen umesto izooktana). Koncentracija S<sub>8</sub> u ulju se izračunava prema sledećoj jednačini:

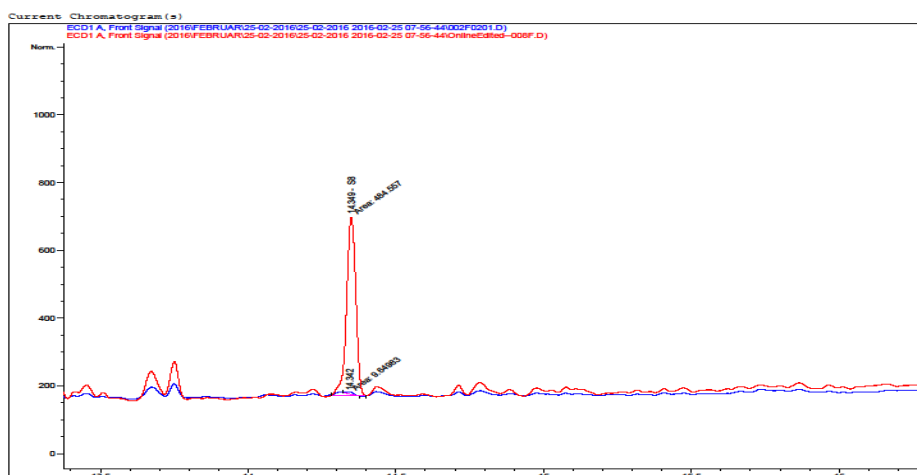
$$\text{mg/kg } [\mu\text{g/g}] S_8 = [k \times m_{IS} \times A_{S8}] / [A_{IS} \times W_{OIL}] \quad (18)$$

Gde je:

- k – koeficijent (*eng. Responce factor*), iz kalibracije;
- m<sub>IS</sub> – masa internog standarda (DPDS) u ulju, mg;
- A<sub>S8</sub> – površina pika S<sub>8</sub> (ukoliko je detektovan);
- A<sub>IS</sub> – površina pika internog standarda (DPDS);
- W<sub>OIL</sub> – masa uzorka ulja (g);

Izuzetno nizak limit kvantifikacije za S<sub>8</sub> (od 0.47 mg/kg) obezbeđuje pouzdanu ocenu korozivnost ulja, pri veoma niskim koncentracijama elementarnog sumpora u ulju. Na slici 18. prikazan je hromatogram elementarnog sumpora u mineralnom ulju.





**Slika 18.** Hromatogram S<sub>8</sub> u ulju (15 mg/kg – crveno; 0.5 mg/kg - plavo).

### 1.8 KRITERIJUMI EKSPLOATACIJE ULJA KOJA SADRŽE KOROZIVNI SUMPOR

Standardi za prijemna ispitivanja kvaliteta novih ulja i kontrolu fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika ulja u pogonu definišu, između ostalog, kriterijume kvaliteta i upotrebljivosti ulja sa aspekta korozivnosti ulja, tj. prisustva korozivnih jedinjenja sumpora u ulju.

Standard IEC 60296/2020 definiše ispitivanje korozivnosti novih i reciklovanih ulja prema metodama IEC 62535 i DIN 51353 i određivanje koncentracije DBDS-a u ulju, prema metodi IEC 62697-1 (Tabela 2) [61].

Vodič za održavanje ulja u pogonu IEC 60422/2013 definiše kriterijume korozivnosti ispitivanjem ulja prema metodama IEC 62535, ASTM D 1275 (Metoda B sa bakarnom trakom) i DIN 51353 i, dodatno merenje DBDS-a, za nova ulja u novim transformatorima, pre ulaska u pogon [65]. Novi nacrt IEC 60422 standarda iz 2023. godine čija publikacija se očekuje tokom 2024. godine (*eng. Committee Draft for Vote, CDV*), za ispitivanje korozivnosti ulja definiše standarde IEC 62535 i DIN 51353 i dodatno određivanje koncentracije DBDS-a prema IEC 62697-1, za nova ulja nalivena u nove transformatore pre puštanja u pogon.

Prema navedenim kriterijumima novo transformatorsko ulje mora biti „nekorozivno“ prema bakru i srebru kao i ulja u eksploataciji u transformatorima svih naponskih nivoa. Sadržaj DBDS-a mora biti ispod 5 mg/kg.

**Tabela 2.** Ispitivanje korozivnosti ulja – kriterijumi prema IEC 60296 i IEC 60422 standardima.

Standard	IEC 62535 Korozivnost bakar- papir-ulje	DIN 51353 Korozivnost srebrna traka	ASTM D 1275 Metoda B - bakarna traka	IEC 62697-1 Sadržaj DBDS
IEC 60296:2020	Nekorozivno	Nekorozivno	/	< 5 mg/kg
IEC 60422:2013	Nekorozivno	Nekorozivno	Nekorozivno	< 5 mg/kg <sup>*</sup>
IEC 60422:2023 (CDV)	Nekorozivno	Nekorozivno	/	< 5 mg/kg <sup>*</sup>

<sup>\*</sup>Kriterijum za nova ulja nalivena u nove transformatore, pre puštanja u pogon;

## 1.9 KOROZIJA SREBRA

Iskustva iz prakse i laboratorijskih istraživanja pokazala su da su pojedine vrste sumpornih jedinjenja (elementarni sumpor, merkaptani, i dr.) znatno reaktivnije prema srebru, nego bakru. Korozija srebra je uzrokovana prisustvom pre svega elementarnog sumpora i reaktivnih disulfida u ulju. Elementarni sumpor ( $S_8$ ) je veoma reaktivan prema srebru, pri veoma niskim koncentracijama (ispod 1 mg/kg) i na relativno niskim temperaturama (ispod 100 °C), dok je prema bakru slabo reaktivan, čak i na visokim temperaturama (oko 150°C) [10].

Reaktivni disulfidi se mogu detektovati u novim uljima i uljima u eksploataciji, dok je pojava elementarnog sumpora u ulju posledica kontaminacije usled primene postupka regeneracije ulja u on-line sistemima, sa visoko-temperaturnom reaktivacijom adsorbenta na bazi alumo-silikata (eng. „*Bauxite clay*“, *Fuller's earth*“) i kontaminacije regenerisanog ulja sa  $S_8$  (detaljnije opisano u poglavlju 2.1.3.). U kontaktu sa srebrom,  $S_8$  reaguje i gradi srebro(I)-sulfid, na nižim temperaturama i za mnogo kraće vreme od disulfida, prema sledećoj jednačini:



U slučaju  $S_8$ , reakcija formiranja srebro(I)-sulfida počinje od ambijentalne temperature, a taloženje sulfida na srebru je mnogo brže nego na bakru, i to [22]:

- Za visoke koncentracije  $S_8$  u ulju (10 mg/kg i 20 mg/kg) depoziti srebro(I)-sulfida nastaju već na ambijentalnoj temperaturi (25°C), dok su na višim temperaturama (40°C, 50°C, 60°C, 80°C i 100°C) depoziti još izraženiji nakon 18 sati testa (Slika 19);
- Za srednje koncentracije  $S_8$  u ulju (5 mg/kg) naslage srebro(I)-sulfida formiraju se na temperaturama od 60°C [22];
- Za niske koncentracije  $S_8$  ulju (1 – 2.5 mg/kg) naslage srebro(I)-sulfida formiraju se na temperaturi od 100°C [22];



**Slika 19.** DIN 51353 test korozije sa uljem od 20 mg/kg  $S_8$  na 40°C, 50°C, 60°C, 80°C i 100°C nakon 18 h (sa leva na desno) i IEC 62535 test korozije na 80°C i 100°C nakon 72 h [22].

Formiranje bakar(I)-sulfida iz elementarnog sumpora i DBDS-a zahteva više temperature (iznad 100 °C) i duže vreme (48 do 72 h na 150 °C). Sa Slike 19. se uočava da je nakon IEC 62535 testa sa uljem koje sadrži 20 mg/kg  $S_8$  bakarna pločica ostala čista nakon 72 h na 80°C, a pojava manjih depozita uočena je tek na 100°C, nakon 72 h. Papir je ostao čist u svim IEC 62535 testovima korozije bakra [22].

U uljima koja sadrže reaktivne disulfide, kao što je DBDS, može doći do stvaranja sulfida srebra tokom eksploatacije transformatora, međutim, ovaj proces je obično dosta sporiji od korozije usled prisustva  $S_8$ . Razlog za to je manja reaktivnost DBDS-a prema srebru u poređenju sa  $S_8$ . Istraživanja su pokazala da kod ulja, sa koncentracijom DBDS-a od 200 mg/kg, ni nakon 960 sati testa korozije (DIN 51353 i IEC 62535) na 100 °C nije došlo do taloženja depozita sulfida metala (srebra i bakra). Dok je na višoj temperaturi (150°C), nakon 48 h i 72 h, došlo do formiranja srebro(I)-sulfida na srebrnoj pločici (Slika 20).



**Slika 20.** Srebrna pločica, bakarna pločica i papir nakon testa korozijske otpornosti ulja sa 200 mg/kg DBDS-a nakon 960 h na 100°C - levo i sredina, srebrna pločica nakon 72 h na 150°C – desno [22].

Najnovija istraživanja su pokazala da ulja sa visokim koncentracijama DBDS-a (iznad 150 mg/kg) nisu bila korozivna prema srebru, nakon ASTM D 1275-15 testa korozijske otpornosti (48 sati na 150 °C) dok su prema bakru bila izrazito korozivna (prema IEC 62535). U definisanim uslovima standardnog ASTM D 1275-15 testa, DBDS je obično manje reaktivno jedinjenje od ostalih reaktivnih sumpornih jedinjenja. S tim u vezi, reaktivnost korozivnih jedinjenja sumpora **prema srebru**, na osnovu rezultata ASTM D 1275-15 testa korozijske otpornosti srebra opada prema sledećem nizu:

### **Elementarni sumpor >> drugi reaktivni disulfidi > DBDS**

Na osnovu različite reaktivnosti sumpornih jedinjenja prema srebru, zaključuje se da će DIN 51353 i ASTM D 1275-15 test korozijske otpornosti srebra dati različite rezultate, u zavisnosti od korozivnih sumpornih jedinjenja prisutnih u ulju. Naime, ukoliko ulje sadrži S<sub>8</sub>, oba testa će dati isti pozitivan rezultat, tj. ulje će biti korozivno prema srebru. Sa druge strane, ako ulje sadrži DBDS i druge disulfide, DIN 51353 test će biti negativan, dok ASTM D 1275-15 test može biti i negativan i pozitivan, zavisno od vrste i koncentracije disulfida u ulju.

Reaktivnost DBDS prema srebru se može povećati u modifikovanim uslovima ASTM D 1275-15 testa (sa većim sadržajem kiseonika u odnosu na standardni test, koji modifikuje/menja mehanizam degradacije DBDS-a) što je detaljnije opisano u eksperimentalnom delu disertacije.

## **1.10 DIJAGNOSTIČKE METODE ISPITIVANJA TRP**

Teretna regulaciona preklopka (TRP), kao jedini pokretni deo transformatora, predstavlja jednu od najosetljivijih komponenti energetskih transformatora. Zbog toga je značajan deo kvarova na transformatorima direktno ili indirektno vezan za kvarove na TRP pa njegova preventivna kontrola ima važno mesto u dijagnostici transformatora. Rezultati novih međunarodnih istraživanja o kvarovima transformatora ukazuju da značajan rizik od kvara energetskih transformatora može biti pripisan TRP-ci (oko 27%) [67].

Depoziti sulfida na površinama metala (bakra i srebra) mogu biti prateća pojava rada mnogih transformatora i najčešće se javljaju na mestima povišenih ili visokih lokalnih temperatura (bakarni izvodi i kontakti, srebrni kontakti teretne regulacione preklopke, itd.).

U slučaju korozijske otpornosti srebra, postoje dva mehanizma kvara usled taloženja srebro(I)-sulfida na srebrnim kontaktima biračkog dela TRP [3]:

- Termički kvar usled porasta prelaznih otpora na kontaktima regulatora napona,
- Električna pražnjenja, preskoci.

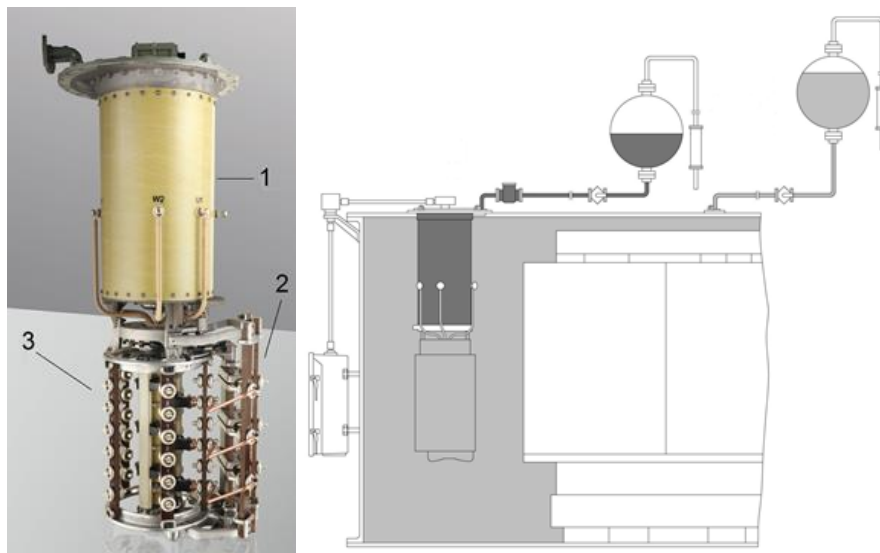
Formirani depoziti srebro(I)-sulfida povećavaju prelazne otpore na kontaktima biračkog dela TRP, što dalje dovodi do povećanog grejanja kontakata i termičkog kvara na transformatoru. Sa

druge strane, havarija transformatora u slučajevima taloženja sulfida srebra na površinama metala moguća je usled „odlepljivanja naslaga provodnih čestica sulfida“ sa njihove površine (najčešće ako su depoziti prisutni u velikoj količini na kontaktima biračkog dela TRP), koji mogu da kontaminiraju namotaje kretanjem i nagomilavanjem u zonama najjačeg električnog polja u aktivnom delu transformatora, i da, kao provodne čestice budu inicijalna mesta varničenja, iskričenja i proboja kroz ulje (tj. električnog pražnjenja) [1]. U težim slučajevima može doći do topljenja i prekida kontakta, a time usled električnog luka i havarije celog transformatora.

Dijagnostičke metode za posrednu detekciju depozita sulfida srebra na biračkim konaktima TRP i procenu stanja TRP su: merenje omskih otpora namotaja (električna metoda) i gasnohromatografska (GH) analiza ulja TRP (hemijska metoda).

### 1.10.1 Merenje omskih otpora namotaja TRP

Teretna regulaciona preklopka (najčešći tip) koja se koristi kod transformatora u distributivnom i prenosnom sistemu je monitorana unutar glavnog suda aktivnog dela transformatora, tzv. *In-tank*, sa odvojenim biračkim i prekidačkim delom, sa reverzibilnom ili grubo/finom regulacijom (Slika 21).



**Slika 21.** Najčešći tip TRP (1 - prekidački deo, 2 – predbirački kontakti, 3 – birački kontakti) – levo i način montaže unutar glavnog suda transformatora – desno.

Prekidački deo TRP je posebnim sudom odvojen od glavnog dela transformatora (u njemu se nalazi ulje, bakar, legura volframa, itd.) dok je birački deo (sa posrebrnim kontaktima) najčešće u glavnom sudu transformatora.

Merenje omskih (aktivnih) otpornosti namotaja u svim položajima regulacije TRP predstavlja osnovnu električnu metodu u proceni pogonskog stanja TRP. Merenje se vrši klasičnom U-I metodom u sve tri faze za svaki položaj regulacije a rezultati se posle temperaturne korekcije poredi sa vrednostima otpora izmerenim pri prijemnim ispitivanjima transformatora ili se međusobno poredi otpori svake faze namotaja za iste položaje regulatora. Ovom metodom se pored TRP kontrolišu i svi električni spojevi i veze na namotajima transformatora [68].

Analizom karakteristike promene vrednosti otpornosti sa promenom pozicije TRP, za svaku fazu namotaja pojedinačno i međufaznim poređenjem, utvrđuje se stanje radnih kontakata

prekidačkog dela i biračkih i predbiračkih kontakata TRP. Kako se merenja vrše nakon završene operacije prebacivanja položaja TRP u novije vreme metoda se zove i merenje „statičkih“ otpora namotaja.

Povećano grejanje kontakata TRP i porast prelaznih otpornosti može biti posledica taloženja sulfida metala (bakra i srebra) na kontaktima TRP. Depoziti sulfida metala na kontaktima TRP (npr. srebro(I)-sulfid na kontaktima biračkog dela TRP) povećavaju prelazne otpore i uzrokuju grejanje, koje dalje promoviše stvaranje sulfida metala (pozitivna povratna sprega).

### 1.10.2 Gasnohromatografska analiza ulja

Gasnohromatografska analiza ulja TRP je značajna metoda kontrole i praćenja pogonskog stanja TRP. Pri normalnom radu, u prekidačkom delu TRP koji vrši promenu pozicije regulacije pod teretom, dolazi do pojave električnog luka, pri čemu nastaju acetilen ( $C_2H_2$ ) i vodonik ( $H_2$ ) kao dominirajući gasovi, dok u okolini, zbog posrednog grejanja, nastaju „termički“ gasovi (etilen,  $C_2H_4$ , etan,  $C_2H_6$  i metan,  $CH_4$ ) kao prateći. Odnosi „termičkih“ gasova i gasova pojave luka ostaju konstantni tokom vremena, ukoliko ne dolazi do promena u radu, tj. pojave termičkih napreznja, dok se sa povećanjem broja operacija povećavaju vrednosti apsolutnih koncentracija gasova rastvorenih u ulju [69].

U nekim slučajevima gasovi nastali u prekidačkom sudu TRP mogu preći u glavni sud transformatora zbog oštećenih barijera ili difuzijom kroz sud konzervatora u slučaju da nije potpuno pregrađen nepropusnom pregradom. Tada dolazi do prelaska (difuzije) gasova iz suda TRP u glavni sud transformatora što utiče na rezultate GH analize ulja glavnog suda (izmerene koncentracije su više nego što realno nastaju usled rada transformatora) i maskiranja stvarnog stanja transformatora.

Tokom pogona, dolazi do habanja kontakata na TRP, povećanja prelaznih otpornosti što uslovljava porast temperature na kontaktima. Zbog toga dolazi do pregrevanja kontakata, karbonizacije ulja i stvaranja značajnih količina depozita na kontaktima usled koksovanja ulja ili formiranja sulfida metala (srebra i bakra) kod korozivnih ulja, što dovodi do daljeg povećanja otpornosti. U takvim uslovima se više formiraju „termički“ gasovi nego gasovi koji nastaju pri normalnom radu TRP, narušava se odnos termičkih gasova prema gasovima električnog luka, pa kvar može biti otkriven u ranoj fazi što ukazuje na potrebu remonta TRP [70].

Stoga, ukoliko postoje indikacije pregrevanja na kontaktima TRP, prema rezultatima hemijskih i električnih ispitivanja (gasna hromatografija, merenje električnih (omskih) otpora namotaja), potrebno je izvršiti ispitivanje ulja, radi utvrđivanja eventualne korozivnosti ulja prema bakru i srebru, kao potencijalnog uzročnika pregrevanja [1].

U slučajevima termičkog kvara, navedeni testovi mogu biti veoma korisni, jer mogu detektovati povećanu otpornost na kontaktima biračkog dela TRP (usled naslaga srebro(I)-sulfida) ili povećano grejanje u transformatoru. Prijavljeni su slučajevi transformatora u kojima je došlo do porasta etilena ( $C_2H_4$ ), koji je vodeći gas termičkog kvara [10, 16, 34, 66].

Električni kvarovi, koji mogu izazvati havariju transformatora, mogu biti uzrokovani odvajanjem čestica srebro(I)-sulfida i posledičnim električnim pražnjenjima u aktivnom delu transformatora, obično se dešavaju veoma brzo i bez pomenutih dijagnostičkih pokazatelja. Iskustva iz prakse ukazuju da transformatori koji imaju teške eksploatacione uslove, visoke radne temperature, intenzivne električne stresove, česte promene režima rada i visok sadržaj reaktivnog sumpora imaju povišene eksploatacione rizike od havarije.

U narednom poglavlju opisani su realni slučajevi korozije srebrnih kontakata TRP, kod kojih su različita korozivna jedinjenja sumpora (DBDS,  $S_8$  i druga reaktivna sumporna jedinjenja - disulfidi i merkaptani), koja su bila prisutna u ulju, reagovala sa srebrom i formirala srebro(I)-sulfid, dok je bakar uglavnom ostao netaknut.

## 1.11 EKSPLOATACIJA TRP SA KOROZIVNIM ULJEM - PRIMERI IZ PRAKSE

Prikazana su četiri slučaja transformatora različitih namena, kod kojih je tokom revizije ili defektaže detektovano prisustvo korozije srebra, tj. depozita srebro(I)-sulfida na biračkim kontaktima TRP.

**Primer 1.** Na Slici 22. prikazani su kontakti biračkog dela TRP transformatora iz prenosne mreže (snage 150 MVA, nominalnog napona 230/130 kV) koji je bio u pogonu sa korozivnim uljem (sa 150 mg/kg DBDS). Nakon dve godine pogona, u transformator je dodat metal pasivator na bazi aminskog derivata toluil-triazola (TTA, komercijalni naziv Irgamet 39<sup>®</sup>) sa ciljem da se smanji rizik eksploatacije korozivnog ulja. Tokom naredne tri godine nije uočen utrošak metal pasivatora, ali je 2010. godine došlo do havarije transformatora.

Nakon otvaranja transformatora u toku defektaže, u aktivnom delu nisu pronađeni depoziti bakar(I)-sulfida, već srebro(I)-sulfid koji se odlepio sa kontakata TRP (Slika 22, desno). Elektroprovodne čestice srebro(I)-sulfida su kontaminirale namotaje i dovele do havarije transformatora. Ovo je bila potvrda niske efikasnosti metal pasivatora (Irgamet 39<sup>®</sup>) u zaštiti srebrnih površina TRP [10].



**Slika 22.** Korozija na srebrnim kontaktima biračkog dela TRP transformatora 150 MVA, 230/130 kV [10].

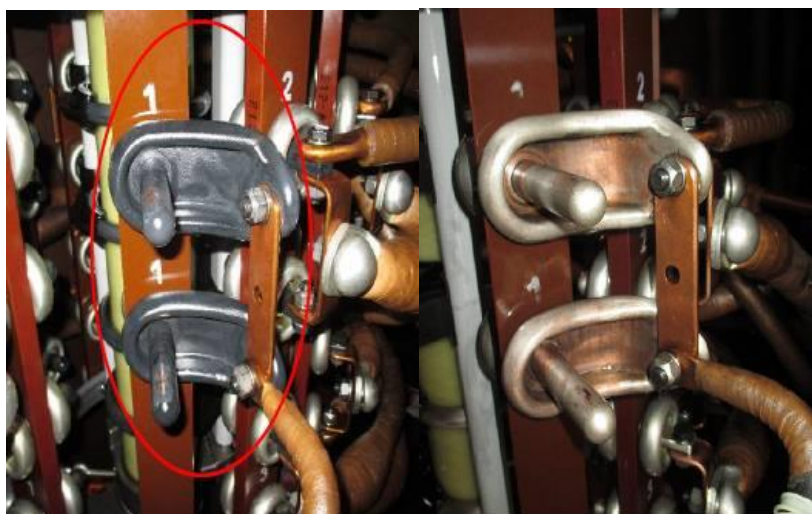
**Primer 2.** Transformator iz prenosne mreže (nominalnog napona 275/132 kV, snage 240 MVA) sa disanjem, tj. konzervatorom. U ulju je detektovano prisustvo elementarnog sumpora, koji nije bilo moguće ukloniti višestepenom regeneracijom ulja adsorbentima (preko 40 ciklusa). Kontakti biračkog dela TRP su bili čisti pre regeneracije (Slika 23, levo) da bi, godinu dana nakon regeneracije ulja, transformator bio isključen iz pogona usled prisustva gasova kvara, detektovanih GH analizom (Slika 23, sredina). Nakon toga, kontakti su očišćeni, ulje je zamenjeno, dodat je metal pasivator i transformator je stavljen van pogona. Tri godine kasnije, došlo je do ponovne pojave korozije na srebru i bakru (Slika 23, desno) [10, 35].



**Slika 23.** Depoziti srebro(I)-sulfida na biračkim kontaktima TRP, pre regeneracije ulja - levo, godinu dana nakon regeneracije ulja – sredina i 3 godine van pogona – desno [10].

**Primer 3.** Autotransformator (220/110 kV, 125 MVA) je bio u pogonu 40 godina dok nije izvršena zamena TRP. Obzirom da ulje tokom pogona nikada nije bilo regenerisano, nije bilo sumnje u prisustvo elementarnog sumpora, a vizuelnim pregledom bakarnih kontakata nisu uočeni tragovi korozije. Izvršena je zamena ulja uz prethodno sušenje i filtriranje. Nakon 4 godine (prilikom zamene provodnih izolatora), vizuelnim pregledom uočeni su sivi depoziti na srebrnim kontaktima TRP (Slika 24.)

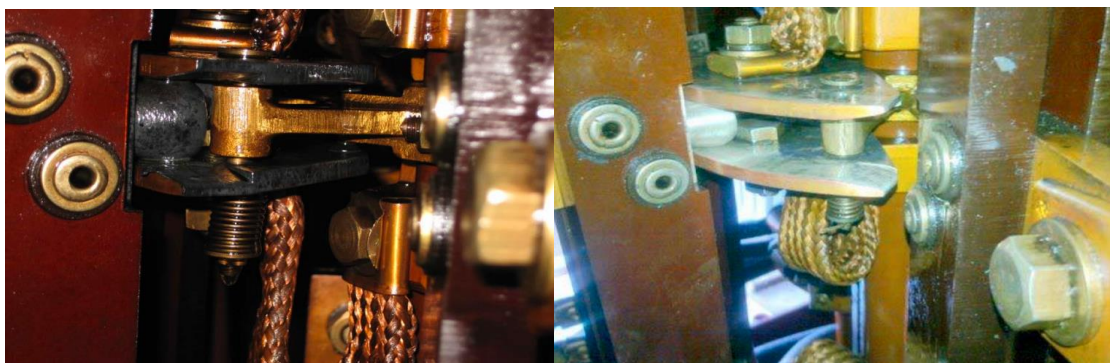
Merenjem omskih otpora namotaja TRP i GH analizom ulja nisu uočeni problemi sa porastom prelaznih otpornosti i/ili potencijalnim pregrevanjem kontakata. Ispitivanjem ulja nije utvrđeno prisustvo DBDS ni  $S_8$ , ali je detektovano prisustvo velike količine drugih reaktivnih disulfida, koji se mogu naći u originalnim baznim uljima nižeg stepena rafinacije. Kao korektivna mera, izvršeno je čišćenje kontakata TRP, nakon čega je transformator vraćen u pogon [13].



**Slika 24.** Stanje kontakata TRP sa depozitima srebro(I)-sulfida pre čišćenja kontakata - levo i nakon čišćenja kontakata – desno [13].

**Primer 4.** Transformator proizveden 1964. god (snage 63 MVA, naponskog nivoa 110/38/10 kV) u kome je ulje regenerisano pre 4 godine. Nakon regeneracije, izvršen je test korozivnosti ulja i ulje je ocenjeno kao korozivno prema bakru i srebru. Pored toga, u ulju je detektovano prisustvo DBDS-a (3 mg/kg) i  $S_8$  (5 mg/kg). GH analizom ulja nisu detektovane povišene koncentracije gasova termičkog kvara (pre svega etilena), ali je ipak odlučeno da se izvrši interna revizija biračkih kontakata TRP u glavnom sudu transformatora, obzirom da je ulje regenerisano. Sa Slike 25, mogu

se uočiti crni depoziti srebro(I)-sulfida koji su se istaložili na posrebrenim biračkim kontaktima TRP. Izvršeno je čišćenje kontakata i transformator je vraćen u pogon [23].



**Slika 25.** Depoziti srebro(I)-sulfida na biračkim kontaktima TRP, pre čišćenja kontakata – levo i nakon čišćenja kontakata – desno [23].

### 1.12 REŠAVANJE PROBLEMA KOROZIJE SREBRA – TEHNIKE MITIGACIJE

Na osnovu postuliranih mehanizma formiranja sulfida metala i iskustava iz prakse, u vezi sa efikasnošću i neželjenim efektima primene različitih tehnika mitigacije, rešavanje problema korozije bakra i srebra zahteva drugačiji pristup [10]. Naime, utvrđeno je da, neke od postojećih tehnika, koje se vrlo uspešno primenjuju u rešavanju problema korozije bakra, nisu efikasne za koroziju srebra. Brojna istraživanja i inspeksijski nalazi na licu mesta, kod većine transformatora, ukazali su da se korozija bakra sporije razvijala od korozije srebra, što omogućava duže vreme za primenu različitih tehnika za rešavanje problema korozije bakra.

Sa druge strane, izbor tehnike za rešavanje problema korozije srebra, kao i hitnost primene odgovarajuće korektivne mere, zavisi od vrste i koncentracije reaktivnih jedinjenja sumpora u ulju. Ukoliko ulje sadrži elementarni sumpor, koji je izuzetno reaktivan prema srebru čak i na niskim temperaturama, rešavanje problema korozije srebra i uklanjanje  $S_8$  iz ulja je potrebno uraditi u kratkom vremenskom periodu, za razliku od drugih disulfida (npr. DBDS-a) koji za reakciju sa srebrom i formiranje srebro-sulfida zahtevaju duže vreme i više temperature.

Često, primena nekih privremenih rešenja, kao što je čišćenje posrebrenih kontakata TRP, može biti efikasno u sprečavanju kvarova i potencijalnih havarija transformatora od korozije srebra, dok smanjenje opterećenja transformatora može biti primenljivo rešenje, ukoliko je u ulju prisutan DBDS, dok u slučaju prisustva  $S_8$ , koji sa srebrom reaguje na niskim operativnim temperaturama, ova mera nije efikasna [13].

### 1.13 PRIVREMENE TEHNIKE MITIGACIJE KOROZIJE SREBRA

Privremene tehnike za rešavanje problema korozije srebra su:

1. Smanjenje opterećenja;
2. Poboljšanje hlađenja;
3. Smanjenje instalisane snage;
4. Čišćenje i/ili zamena korodiranih posrebrenih kontakata TRP.

Smanjenje opterećenja, poboljšanje hlađenja i smanjenje instalisane snage su privremene metode koje sprečavaju taloženje sulfida metala snižavanjem radne temperature transformatora,



čime se smanjuje energija aktivacije i onemogućava uključivanje metala u reakciju, dok reaktivna jedinjenja sumpora ostaju u ulju. Ove metode su efikasne ukoliko su u ulju prisutni disulfidi (naročito DBDS koji sa srebrom reaguje na višim temperaturama) dok u slučaju S<sub>8</sub>, ove metode nisu efikasne [13].

Redovne ili češće revizije TRP i održavanje mogu biti još jedna privremena korektivna mera uz redovne dijagnostičke testove (merenje omskih otpora namotaja, GH analiza ulja), koji mogu doprineti smanjenju rizika od korozije srebra.

Čišćenje i/ili zamena korodiranih posrebranih kontakata TRP može biti veoma korisna privremena tehnika mitigacije. Pored toga, tokom inspekcijskog nalaza i/ili popravke na licu mesta, preporučuje se da se izvrši EDS analiza depozita sa kontakata, kako bi se utvrdio njihov elementarni sastav.





### 1.13.1 Uloga metal pasivatora u zaštiti srebra

Metal pasivatori na bazi aaminskog derivata toluil-triazola (TTA, Irgamet 39®), u najčešćim koncentracijama od 100-200 mg/kg efikasno pokrivaju površine bakra, ali su iskustva iz prakse [10, 16, 17] i laboratorijska ispitivanja [3, 71] pokazala da ova jedinjenja nisu efikasna u zaštiti srebra od korozije koja potiče od elementarnog sumpora. Laboratorijska istraživanja sprovedena u cilju simulacije realnih slučajeva u praksi, kod prvobitno pasiviranih a zatim kontaminiranih transformatora elementarnim sumporom, potvrdila su nisku efikasnost pasivatora u zaštiti srebra.

Test A, koji je obuhvatao standardne ASTM D 1275-15 (150°C, 48h) i IEC 62535 (150°C, 72 h) testove korozije srebra i bakra, izvršen je na ulju sa 5.6 mg/kg S<sub>8</sub> i 239 mg/kg Irgamet 39®. Nakon testa, ulje je bilo korozivno prema srebru, dok je prema bakru bilo nekorozivno (zbog zaštitne funkcije koju Irgamet 39® ima prema bakarnim površinama) (Slika 26).

Nakon toga, Irgamet 39® (u koncentraciji od 228 mg/kg), je dodat u novo, nekorozivno mineralno ulje i urađeni su testovi korozije na 150 °C, 72h (produženi ASTM D 1275-15 i standardni IEC 62535 test), u cilju pasiviranja srebrnih i bakarnih pločica i izolacionog papira. Nakon testova korozije, pasivirane pločice i papir su korišćeni u testu B, na ulju sa 6.1 mg/kg S<sub>8</sub> i 124 mg/kg Irgamet 39®.

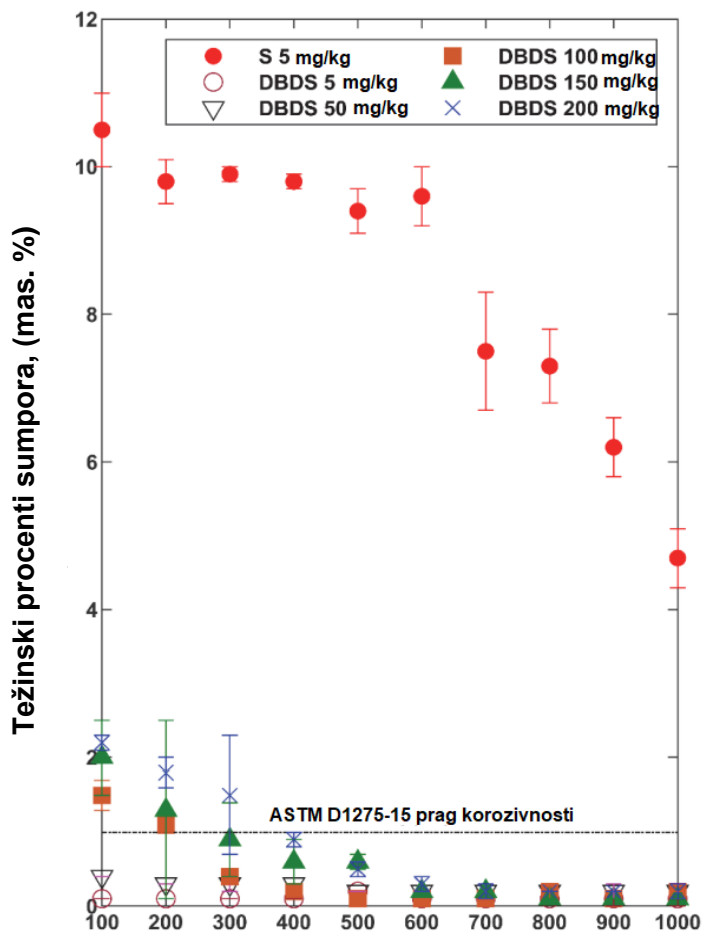
Rezultati testova A i B su bili identični, ulje je bilo korozivno prema srebru, bez obzira na prethodno „pasiviranje“ srebrne pločice (test B) i prisustvo metal pasivatora u ulju (Slika 26).

	ASTM D1275-15	IEC 62535
Test A		
Test B		

**Slika 26.** Izgled srebrnih, bakarnih pločica i izolacionog papira nakon testova korozije; Test A (bez pasiviranih pločica) i Test B (sa prethodno pasiviranim pločicama srebra i bakra) [3].

Takođe, potrošnja metal pasivatora bila je veća u IEC 62535 nego u ASTM D 1275-15 testu korozije, što dodatno pokazuje njegovu zaštitnu funkciju, tj. formiranje zaštitnog sloja na bakarnoj pločici i izolacionom papiru, tokom IEC 62535 testa.

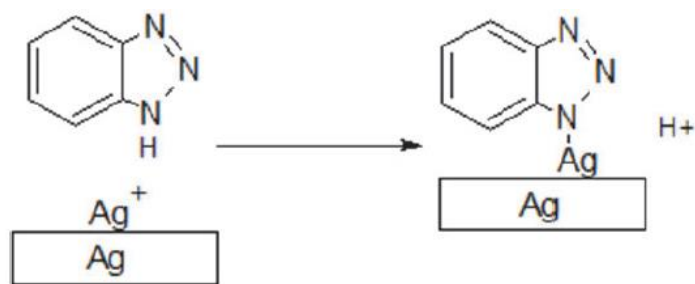
Istraživanja su pokazala da velike koncentracije metal pasivatora (iznad 400 - 500 mg/kg) pružaju adekvatnu zaštitu srebrnih površina od DBDS-a (u slučaju visokih koncentracija DBDS, tj. 100, 150 i 200 mg/kg), dok u slučaju S<sub>8</sub> (u prisustvu niskih koncentracija, 5 mg/kg), pasivator nije u stanju da zaštiti srebro čak i ukoliko njegova koncentracija dostigne 1000 mg/kg (Slika 27) [71].



**Slika 27.** Korozija srebra na ulju sa različitim koncentracijama metal pasivatora u ulju (100 – 1000 mg/kg) [71].

Različita efikasnost metal pasivatora u zaštiti bakra i srebra se može objasniti mehanizmom vezivanja za metale i jačinom energije veze između jona metala i azota (u molekulu pasivatora). Pasivatori se vezuju za metalnu površinu preko metalnih jona, kao što je prikazano na Slici 28 [71].

#### BTA pasivator



#### Površina metala

**Slika 28.** Šema vezivanja metal pasivatora benzo-triazola (BTA) za površinu srebra [71].

Ukoliko je energija veze između jona metala i atoma azota visoka, sloj pasivatora na površini metala („pasivirani sloj“) može postati jak i stabilan [72]. Jačina energije veze pasivatora BTA sa srebrom (Ag-N) je oko 2,5 puta niža (366,9 eV) od energije Cu-N veze (934,8 eV) [72]. Ovim se objašnjava slabije vezivanje pasivatora za srebro u odnosu na bakar. Pored toga, kiseonik koji se u određenoj meri vezuje za površinu srebra, formirajući tamne depozite srebra oksida ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), može ometati vezivanje N u molekulu pasivatora za površinu srebra.

Sadržaj metal pasivatora se vremenom smanjuje, usled adsorpcije u papirnoj izolaciji kao i utroška u reakcijama oksidacije ulja (pasivatori su poznati sekundarni antioksidanti), stoga ih je potrebno povremeno dodavati u ulje. Pored toga, poznato je da metal pasivatori mogu dovesti do porasta koncentracija gasova u ulju, pre svega vodonika i u pojedinim slučajevima oksida ugljenika [10, 73, 74], kao i da prisustvo Irgamet 39® u koncentraciji od 300 mg/kg može dovesti do povećanja taloga u ulju [75]. Na osnovu iznetog, zaključeno je da prekomerni dodatak metal pasivatora, ne predstavlja adekvatnu korektivnu meru za sprečavanje korozije srebra usled prisustva DBDS-a u ulju.

## 1.14 TRAJNE TEHNIKE MITIGACIJE KOROZIJE SREBRA

Trajne tehnike za rešavanje problema korozije srebra, koje se zasnivaju na trajnom uklanjanju korozivnih sumpornih jedinjenja iz ulja (pod pretpostavkom da se u aktivnom delu transformatora prethodno nisu istaložili sulfidi metala), su:

- Zamena ulja i
- Obrada ulja.

Zamena ulja se najčešće primenjuje kod manjih jedinica, tj. transformatora sa malom zapreminom ulja (ispod 10.000 litara), jer je ekonomski povoljnija, u odnosu na tretmane ulja. Ova metoda zahteva istakanje celokupne količine ulja i temeljno ispiranje aktivnog dela transformatora, kako bi se sva količina korozivnog ulja efikasno uklonila.

Postupci obrade ulja, kojima se trajno uklanjaju korozivna jedinjenja sumpora iz ulja, prema tipu primenjenog postupka, mogu se podeliti na [10, 13]:

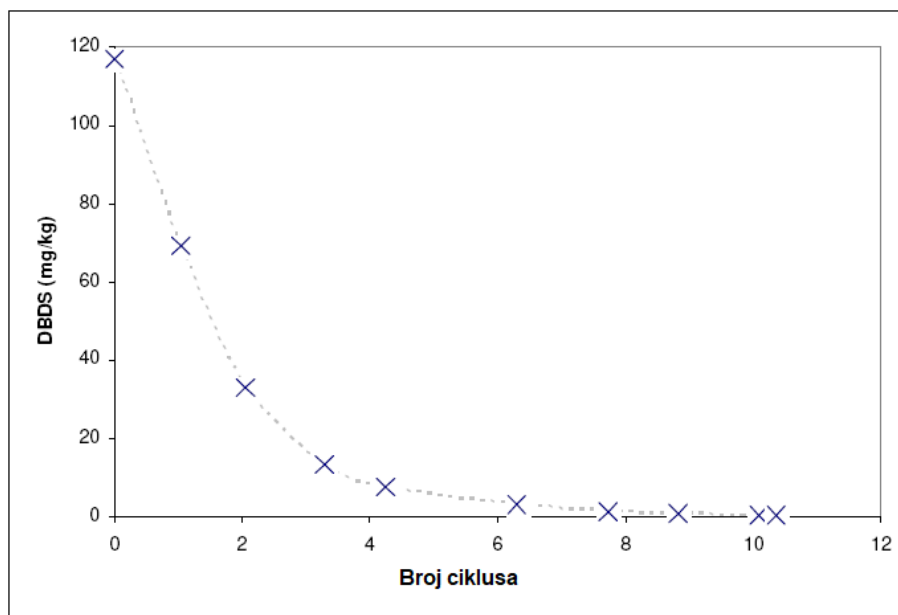
- Regeneracija ulja adsorbentima (fizisorpcija),
- Obrada ulja solventom ekstrakcijom,
- Hemijska konverzija (desulfurizacija) i dehidrogenacija,
- Regeneracija ulja kombinovanim procesom adsorpcije i hemijske reakcije (hemisorpcija).

### 1.14.1 Regeneracija ulja adsorbentima (fizisorpcija)

Adsorpcija je spontan proces koji dovodi do povećanja (akumulacije) koncentracije molekula, atoma ili jona iz tečne faze (adsorbata) na površini čvrste materije (adsorbenta). Formirani film adsorbata je uglavnom monoslojni za adsorpcije iz tečne faze. Fizička adsorpcija (tj. fizisorpcija) je omogućena pomoću Van der Valsovih sila između molekula i/ili atoma na površini adsorbenta i adsorbata [76].

Regeneracija mineralnih izolacionih ulja primenom adsorbentata je široko primenjeni proces u cilju uklanjanja nepoželjnih jedinjenja (polarnih produkata starenja, korozivnih sumpornih jedinjenja kao što su DBDS, drugi disulfidi) i poboljšanja karakteristika ostarelih transformatorskih ulja, radi ponovne upotrebe.

Adsorbenti koji se koriste u procesima regeneracije ulja su na bazi aluminijum-oksida (eng. „*Bauxite*“), alumo-silikata (eng. „*Fuller's earth*“), magnezium-aluminijum-silikata (eng. „*Ultrasorb*“), u *on-line* režimima, sa reaktivacijom adsorbenta na licu mesta [10, 15, 16]. Ovi postupci se najčešće izvode perkolacionim postupkom koji se sastoji u propuštanju ostarelog ili korozivnog ulja kroz kolonu punjenu adsorbentom, u kontrolisanim uslovima (na povišenoj temperaturi i sniženom pritisku), pri čemu dolazi do odvajanja polarnih molekula (adsorbata) iz ulja na površini adsorbenta (Slika 29).



**Slika 29.** Uklanjanje DBDS-a iz ulja blok transformatora (190 MVA, 60 t ulja) tokom regeneracije ulja, u *on-line* režimu, sa reaktivacijom adsorbenta, u zavisnosti od broja ciklusa [10].

Prednosti procesa regeneracije ulja sa reaktivacijom adsorbenata u *on-line* režimu su niski troškovi rada i materijala, bez ograničenja vremena tretmana, jer se procesi izvode dok je transformator u radu (na radnim temperaturama transformatora), ali sa druge strane ponekad zahtevaju dugo vreme tretmana (nekoliko meseci) zbog loše efikasnosti adsorbenta. Naime, procesi se sprovode kontinualnom cirkulacijom ulja između mašine za obradu ulja i transformatora, što dodatno produžava vreme tretmana, jer se obrađeno ulje konstantno meša sa velikom količinom neobrađenog ulja.

Efikasnost različitih adsorbenata može značajno varirati, u zavisnosti od vrste i količine korišćenog adsorbenta (njegovog kapaciteta i selektivnosti), vrste i količine prisutnih korozivnih sumpornih jedinjenja, postupaka reaktivacije adsorbenta, temperature procesa regeneracije i vremena tretmana, tj. vremena kontakta ulja sa adsorbentom. Jedan od razloga niske efikasnosti adsorbenata je mala selektivnost adsorbenta na bazi aluminijum oksida i-ili alumosilikata prema komponentama reaktivnim prema srebru i konkurentska adsorpcija ostalih polarnih produkata degradacije ulja.

U praksi se pokazalo da su pomenuti adsorbenti, zasnovani na alumino-silikatima različitog sastava, efikasni u uklanjanju DBDS-a iz ulja ali su obično niske efikasnosti, u uklanjanju elementarnog sumpora, u tipičnim koncentracijama (od 6 mg/kg do 10 mg/kg), ili kompletno neefikasni u slučaju visokih koncentracija  $S_8$  u ulju (od 10 mg/kg do 15 mg/kg) [10,16,18,22,26,51, 77]. Naime, prijavljeni su slučajevi potpuno neefikasne upotrebe adsorbenata ovog tipa, u kojima se navodi tretman sa preko 40 prolaza ulja kroz adsorbent bez rezultata, gde molekul  $S_8$  nije uklonjen, te je korozivnost ulja prema srebru ostala pozitivna [10,16].

Glavni nedostatak ovog procesa je i moguća kontaminacija ulja elementarnim sumporom, koji nastaje u fazi reaktivacije adsorbenta, a koje se vraća nazad u transformator zajedno sa regenerisanim uljem [10,18]. Korozija koja se javila nakon regeneracije ulja (koja pre tretmana nisu bila korozivna prema srebru) se u većini slučajeva manifestovala kao korozija posrebnih kontakata TRP (detaljnije opisano u poglavlju 2.1.3).

Da bi se izbegao problem kontaminacije ulja S<sub>8</sub>, proces regeneracije ulja (koji uključuje reaktivaciju adsorbenta) mora se primenjivati uz stroge procedure kako bi se izbegla unakrsna kontaminacija tretiranog ulja sa nekim preostalim („kontaminiranim“) uljem nakon reaktivacije adsorbenta [13]. Pored toga, u slučaju primene adsorbenata nepoznatih osobina i efikasnosti, pre izvođenja procesa na terenu, preporuka je da se izvrši laboratorijska proba regeneracije ulja, kako bi se utvrdila njihova efikasnost i proverila eventualna kontaminacija ulja (elementarnim sumporom) tokom procesa [10].

#### **1.14.2 Obrada ulja solventom ekstrakcijom**

Dokazano je da su procesi solventne ekstrakcije efikasni u uklanjanju korozivnih sumpornih jedinjenja, pre svega disulfida (DBDS-a), sa značajnom redukcijom aromatičnih jedinjenja, što ukazuje na poboljšanje svojstava ulja i stepena rafinacije ulja [78–81]. Efikasnost procesa ekstrakcije zavisi od osobine rastvarača koji se koristi za ekstrakciju, kao što su: biodegradabilnost, stabilnost, moć rastvaranja, selektivnost, toksičnost, korozivnost i emulzivnost. Utvrđeno je da je ekstrakcija rastvaračem sa N-metil-2-pirolidonom veoma efikasna u uklanjanju disulfida iz ulja [80, 81].

#### **1.14.3 Hemijska konverzija (desulfurizacija) i dehidrogenacija**

Procesi obrade ulja sa hemijskom konverzijom - degradacijom reaktivnih jedinjenja sumpora, uglavnom se zasnivaju na tehnologijama uklanjanja polihlorovanih bifenila (*eng. Polychlorinated biphenyl, PCB*) koje koriste neorgansku bazu dispergovanu u organskom rastvaraču, obično polietilen glikol (PEG) i katalitičku hidrogenaciju ulja [16,18, 22,26,82].

Procesi uklanjanja korozivnih jedinjenja sumpora pomoću kalijum-hidroksida ili natrijum-hidroksida dispergovanih u PEG-u (PCB tehnologija dekontaminacije), predstavljaju istovremenu desulfurizaciju, dehlorinaciju i regeneraciju ulja, tj. istovremeno uklanjanje korozivnog sumpora, polihlorovanih bifenila i polarnih produkata starenja. Ovi procesi pokazali su se veoma efikasnim za uklanjanje disulfida, posebno DBDS-a, dok su iste tehnologije neefikasne u uklanjanju elementarnog sumpora iz ulja [83, 84].

Dehidrogenacija ulja je proces dubinske rafinacije ulja, koji se primenjuje u stacionarnim postrojenjima i obično se koristi za proizvodnju visoko rafinisanog ulja „ulja novog kvaliteta“ [85].

#### **1.14.4 Regeneracija ulja kombinovanim procesom adsorpcije i hemijske reakcije (hemisorpcija)**

Kombinovani procesi zasnovani na adsorpciji i hemijskoj reakciji između molekula na površini adsorbenta i adsorbata, tzv. hemisorpciji, se široko primenjuju u industriji. Snažna interakcija između molekula adsorbata i specifičnih „aktivnih mesta“ na površini adsorbenta, stvara nove tipove hemijskih veza (jonske ili kovalentne) na površini adsorbenta, čime se obezbeđuje trajno uklanjanje neželjenih proizvoda iz adsorbata, stoga se može reći da je hemisorpcija ireverzibilan proces. Usled vezivanja adsorbata za adsorbent hemijskim vezama, pri hemisorpciji, dolazi do

formiranja monomolekuskog sloja adsorbata. Ukoliko su energije aktivacije ( $E_a$ ) velike, hemisorpcija je spor proces, ali može biti i brz proces, u slučaju niskih vrednosti  $E_a$ .

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bila je sinteza visoko selektivnog adsorbenta koji bi, po svojim sorpcionim karakteristikama, bio prihvatljiv za primenu u realnim sistemima, za uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja prema srebru, pre svega elementarnog sumpora ( $S_8$ ) iz ulja, kombinovanim procesom fizičke adsorpcije i hemijske reakcije, tj. hemisorpcijom.

### 1.15 ADSORPCIONE IZOTERME

Za analizu, proučavanje i primenu sorpcionih procesa za prečišćavanje mineralnih izolacionih ulja, od posebnog je značaja način na koji se ostvaruje kontakt između adsorbensa i nepoželjnih jedinjenja iz ulja koji se uklanjaju (voda, polarni produkti starenja, organske kiseline, korozivna jedinjenja sumpora, itd.).

Adsorpcija je višefazni proces koji obuhvata nekoliko faza i to [86, 87]:

1. Transport molekula adsorbata iz tečne faze (ulja) do graničnog sloja formiranog na površini adsorbenta;
2. Transport adsorbata kroz granični sloj (površinski film) do spoljne površine adsorbenta (difuzija kroz film);
3. Difuzija molekula u unutrašnji porni prostor adsorbenta (difuzija kroz pore i površinska difuzija) i
4. Adsorpcija adsorbata unutar pora adsorbenta ili na njegovoj spoljašnjoj površini.

Adsorpcija se odvija dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža između preostale količine adsorbata u rastvoru i njegove količine na površini čvrste faze adsorbenta. Ova raspodela se predstavlja krivom koja se naziva adsorpciona izoterma i koja predstavlja vezu između količine adsorbovane supstance po jedinici mase ili po jedinici površine adsorbenta (ova vrednost se označava sa  $q_e$ , i obično se izražava u mg/g) od koncentracije adsorbata preostalog u rastvoru u stanju ravnoteže ( $C_e$ , mg/kg).

Procenat, tj. efikasnost adsorpcije predstavlja odnos adsorbovane koncentracije (na kraju procesa ili tokom procesa, u vremenu  $t$ ) i početne koncentracije adsorbata u rastvoru i može se izračunati pomoću sledeće jednačine:

$$\% \text{ adsorpcije} = \frac{(C_0 - C_{e,t})100}{C_0} \quad (20)$$

Gde je:

- $C_0$  - početna koncentracija adsorbata (mg/kg);
- $C_e$  - adsorbovana koncentracija adsorbata u stanju ravnoteže (mg/kg);
- $C_t$  - adsorbovana koncentracija adsorbata u vremenu  $t$  (mg/kg);

Adsorpcioni kapaciteti u stanju ravnoteže ( $q_e$ ) i u vremenu proteklom prilikom adsorpcionog procesa (*eng. equilibrium quantity in time,  $q_t$* ), izračunavaju se primenom sledećih jednačina:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)m_{ulja}}{m_{ads}} \quad (21)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)m_{ulja}}{m_{ads}} \quad (22)$$

Gde je:

- $q_e$  - količina adsorbata adsorbovana u stanju ravnoteže, po jedinici mase adsorbenta (mg/g);
- $q_t$  - količina adsorbata adsorbovana u vremenu t, tokom trajanja procesa adsorpcije (mg/g);
- $m_{ulja}$  - masa ulja (kg);
- $m_{ads}$  - masa adsorbenta (g);

Koncentracija adsorbata u toku vremena opada sa početne vrednosti  $C_0$  do ravnotežne vrednosti  $C_e$ . Adsorpciona ravnoteža nastupa kada je adsorbent potpuno zasićen i tada se dostiže vrednost,  $q_e$ . U beskonačnom vremenu procesa adsorpcije, sledi da je  $q_t=q_e$ .

Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže zavisi od mnogo faktora: fizičko-hemijskih karakteristika adsorbenta, početne koncentracije rastvora, pH vrednosti, temperature, itd. S tim u vezi, vreme kontakta do uspostavljanja ravnoteže može trajati od nekoliko minuta do nekoliko dana [88]. Bržu fazu adsorpcije karakteriše veći broj aktivnih centara na adsorbentu, dok u sporijoj fazi sa postepenim zauzimanjem ovih mesta, adsorpcija postaje manje efikasna.

Najčešće korišćeni modeli za opisivanje adsorpcionih procesa na granici faza čvrsto-tečno su Lengmirov i Frojndlihov model adsorpcione izoterme.

### 1.15.1 Lengmirova adsorpciona izoterma

Lengmirova adsorpciona izoterma zasniva se na pretpostavci da je adsorbent strukturno homogen, prekriven monoslojem adsorbata, bez interakcije između adsorbovanih molekula. Jednačina koju je razvio Langmuir izražava se na sledeći način [89]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (23)$$

Gde je:

- $q_m$  – maksimalni kapacitet adsorpcije po jedinici mase adsorbenta (mg/g);
- $K_L$  – Lengmirova ravnotežna konstanta (kg/mg); predstavlja odnos konstanti brzine adsorpcije i desorpcije adsorbata, tj.  $K_L=k_{ads}/k_{des}$ ;

Iz jednačine 23 sledi da je, pri niskim vrednostima koncentracije adsorbata ( $K_L C_e \ll 1$ ), zavisnost adsorbovane količine adsorbata po jedinici mase adsorbensa, od ravnotežne koncentracije, linearna ( $q_e=q_m K_L C_e$ ). Sa druge strane, pri visokim vrednostima koncentracije adsorbata ( $K_L C_e \gg 1$ ), adsorbovana količina adsorbata teži graničnoj vrednosti,  $q_m$  ( $q_e=q_m$ ). Pri tim uslovima je na površini adsorbenta formiran monomolekulski sloj adsorbata pa količina adsorbovanog adsorbata više ne zavisi od koncentracije adsorbata u rastvoru [88, 90].

Linearizacijom jednačine 23 dobija se:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (24)$$

Konstante  $q_m$  i  $K_L$  određuju se korišćenjem linearnog oblika Lengmirove jednačine. Na dijagramu zavisnosti  $\frac{C_e}{q_e} - C_e$ , sledi da je:

$$q_m = \frac{1}{\text{nagib}} \quad (25)$$

$$K_L = \frac{1}{q_m \times \text{odsečak}} = \frac{\text{nagib}}{\text{odsečak}} \quad (26)$$

Separacioni faktor ( $R_L$ ) je bezdimenziona veličina koja se koristi da opiše prirodu adsorpcije i oblik izoterme. Izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (27)$$

Adsorpcija je ireverzibilna ako je  $R_L = 0$ , nefavorizovana ako je  $R_L > 1$ , linearna za  $R_L = 1$  i favorizovana ako je  $0 < R_L < 1$ .

### 1.15.2 Frojndliхова adsorpciona izoterma

Za razliku od Lengmirove izoterme, Frojndliхова adsorpciona izoterma pretpostavlja interakciju između adsorbovanih molekula na heterogenim površinama adsorbenta, i da prilikom adsorpcije dolazi do formiranja višeslojnog adsorbata. Ovo je dvo-parametarska izoterma i izražava se sledećom jednačinom [91]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (28)$$

Linearni oblik Frojndliховe izoterme predstavlja se sledećom jednačinom:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (29)$$

Gde je:

- $K_F$  – Frojndliхова ravnotežna konstanta (mg/g) (kg/mg)<sup>1/n</sup>;
- $n$  - bezdimenzioni Frojndliхов eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana;

Ove empirijske konstante zavise od prirode adsorbenta, adsorbovane faze i temperature. Grafički prikaz zavisnosti  $\log q_e - \log C_e$  daje vrednosti konstante  $K_F$  i eksponenta  $n$ , prema sledećim jednačinama:

$$n = \frac{1}{\text{nagib}} \quad (30)$$

$$K_F = 10^{\text{odsečak}} \quad (31)$$

Lengmirov i Frojndliхов model adsorpcione izoterme korišćen je u ovoj disertaciji.



## 1.16 KINETIKA ADSORPCIJE

Kinetički modeli adsorpcije koriste se za određivanje mehanizma i brzine adsorpcije, tj. najsporijeg koraka (stupnja) koji diktira brzinu procesa adsorpcije.

Adsorpciona kinetika zavisi od prirode adsorbenta i adsorbata, temperature, pH vrednosti, koncentracije adsorbata, vremena kontakta adsorbata sa adsorbentom, itd.

Adsorpcija je višefazni proces koji se odvija u nekoliko slojeva: transport molekula adsorbata iz tečne faze do površine adsorbenta nakon koje sledi difuzija molekula u unutrašnji prostor adsorbenta (unutar-čestična difuzija) i adsorpcija na aktivna mesta na unutrašnjoj površini adsorbenta (fisorpcija ili hemisorpcija). Svaki od ovih stupnjeva ili njihova kombinacija može kontrolisati ukupnu brzinu procesa adsorpcije.

Najčešće korišćeni kinetički modeli za objašnjenje čvrsto-tečne sorpcije su Lagergren-ov model pseudo-prvog reda [92] i Ho-ov model pseudo-drugog reda [93], dok se za određivanje mehanizma adsorpcije (transporta molekula adsorbata) najčešće koristi Veber-Morisov model unutar-čestične difuzije [94].

### 1.16.1 Lagergren-ov model pseudo-prvog reda

Kinetički model pseudo-prvog reda opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta na površini adsorbenta. Za adsorpcioni sistem čvrsto-tečno može se prikazati sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (32)$$

Gde je:

- $k_1$  – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ );
- $q_e$  - količina adsorbata adsorbovana u stanju ravnoteže, po jedinici mase adsorbenta (mg/g);
- $q_t$  - količina adsorbata adsorbovana u vremenu  $t$ , tokom trajanja procesa adsorpcije (mg/kg);

Integracijom jednačine 32, za granične uslove:  $t = 0$  do  $t$ ;  $q_t = 0$  do  $q_t$ , dobija se linearni oblik Lagergren-ove jednačine [92]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (33)$$

Vrednosti za  $q_e$  i  $k_1$  mogu se dobiti od odsečka i nagiba prave  $\log(q_e - q_t)$  u zavisnosti od vremena,  $t$ :

$$q_e = 10^{\text{odsečak}} \quad (34)$$

$$k_1 = -2.303 \times \text{nagib} \quad (35)$$

Lagergren-ov model pseudo-prvog reda pogodan je za rane raze adsorpcionih procesa, najbolje opisuje početnih 20-30 minuta interakcije, dok za celokupno vreme kontakta ovaj model nije pogodan.

### 1.16.2 Ho-ov model pseudo-drugog reda

Kinetički model pseudo-drugog reda može se prikazati sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (36)$$

Gde je:

- $k_2$  – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );

Integracijom jednačine 36 za granične uslove:  $q_t = 0$  do  $q_t$ ,  $t = 0$  do  $t$ ; dobija se linearni oblik Ho-ove jednačine [93]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (37)$$

Vrednosti  $q_e$  i  $k_2$  mogu se izračunati iz nagiba i odsečka linearne prave  $\frac{t}{q_t} - t$  prema:

$$q_e = \frac{1}{\text{nagib}} \quad (38)$$

$$k_2 = \frac{\text{nagib}^2}{\text{odsečak}} \quad (39)$$

Model pseudo-drugog reda se najčešće koristi za opisivanje kinetike hemisorpcije na čvrstim materijalima.

### 1.16.3 Veber-Moris-ov model unutarčestične difuzije

Za porozne adsorbente, difuzija molekula adsorbata u pore adsorbenta se takođe mora uzeti u obzir pri odabiru odgovarajućeg modela za opisivanje procesa adsorpcije, jer može biti korak koji kontroliše brzinu adsorpcije. Jedan od najpoznatijih modela koji opisuje mehanizam transporta molekula u procesu adsorpcije, kao i uticaj difuzije unutar čestica (pora) na adsorpciju je Veber-Moris-ov model unutar-čestične difuzije [94]:

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (40)$$

Gde je:

- $k_{id}$  – konstanta brzine difuzije unutar čestica adsorbenta ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ );
- $C$  – parametar koji se odnosi na debljinu graničnog sloja uz površinu adsorbenta; veća vrednost konstante ukazuje na veću debljinu graničnog sloja;

Vrednosti  $k_{id}$  i konstante  $C$  mogu se izračunati iz linearne prave  $q_t - t^{1/2}$  prema:

$$k_{id} = \text{nagib} \quad (41)$$

$$C = \text{odsečak} \quad (42)$$

Ukoliko je  $C=0$ , odnosno ukoliko prava prolazi kroz koordinatni početak, unutar-čestična difuzija je dominantan mehanizam transporta molekula adsorbata i određuje ukupnu brzinu adsorpcije. Ukoliko je zavisnost  $q_t$  od  $t^{1/2}$  predstavljena izlomljenom linijom (sastavljenom od dve ili više pravih linija), koja ne prolazi kroz koordinatni početak, to ukazuje da unutrašnja difuzija nije dominantan proces i da na mehanizam i brzinu adsorpcije utiče i difuzija u graničnom sloju.

Za ispitivanje kinetike adsorpcije elementarnog sumpora iz ulja, u ovoj disertaciji, korišćeni su pseudo-prvi-model, pseudo-drugi-model i Veber-Moris-ov model unutar-čestične difuzije.

### 1.17 TERMODINAMIKA ADSORPCIJE

Analiza termodinamičkih parametara procesa adsorpcije, pruža informacije o procesu adsorpcije (da li je spontan ili ne), prirodi i tipu interakcija između molekula adsorbata i adsorbenta kao i pod kojim uslovima je efikasnost procesa najveća. Analiza se izvodi na različitim temperaturama adsorpcionih procesa, izračunavanjem promene Gibsove slobodne energije ( $\Delta G^\circ$ ), promene standardne entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) i promene standardne entropije ( $\Delta S^\circ$ ) [95-97]. Ovi parametri mogu se izračunati korišćenjem ravnotežnih konstanti, koje se menjaju sa temperaturom, pomoću Vant Hofovih (*eng. Van 't Hoff*) termodinamičkih jednačina [98]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (43)$$

Gde je:

- $\Delta G^\circ$  - promena standardne Gibsove slobodne energije ( $J \cdot mol^{-1}$ );
- $R$  – univerzalna gasna konstanta ( $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );
- $T$  – apsolutna temperatura procesa adsorpcije (K);
- $K_d$  –distribicioni koeficijent adsorpcije, koji se izračunava iz odnosa adsorbovane količine adsorbata u stanju ravnoteže i adsorbovane koncentracije adsorbata u stanju ravnoteže, prema:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (44)$$

Zavisnost ( $\Delta G^\circ$ ) od promene entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) i promene entropije ( $\Delta S^\circ$ ) adsorpcije kao i odnos između ( $\Delta G^\circ$ ) i ( $\ln K_d$ ) prikazana je sledećim jednačinama:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (45)$$

Gde je:

- $\Delta H^\circ$  - promena standardne entalpije ( $J \cdot mol^{-1}$ );
- $\Delta S^\circ$  – promena standardne entropije ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );

Zamenom jednačine 43 u jednačinu 45, dobija se:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (46)$$

Vrednosti  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  mogu se odrediti iz nagiba i odsečka linearne prave  $\ln K_d$  u zavisnosti od  $1/T$ , prema:

$$\Delta H = -\text{nagib} \times R \quad (47)$$

$$\Delta S = \text{odsečak} \times R \quad (48)$$

Negativna vrednost promene Gibsove energije ( $\Delta G^\circ$ ) ukazuje na to da je proces adsorpcije spontan, odnosno da sistem koristi sopstvenu energiju za odvijanje procesa adsorpcije [99]. Vrednosti  $\Delta G^\circ$  između  $-20$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) do  $0$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) su karakteristične za fizičku adsorpciju, dok vrednosti  $\Delta G^\circ$  između  $-80$  i  $-200$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sugerišu potencijalni proces hemisorpcije, usled vezivanja čestica adsorbata za adsorbent kovalentnim vezama [100].

Adsorpcioni procesi kod kojih je promena standardne entalpije pozitivna ( $\Delta H^\circ > 0$ ) su endotermni, dok je za  $\Delta H^\circ < 0$  proces egzoterman.

Spontani ireverzibilni procesi praćeni su porastom entropije (S) sistema. Entropija služi da se kvantitativno odredi stepen (mera) neuređenosti sistema. Kada je vrednost  $\Delta S^\circ > 0$ , čestice adsorbata gube translacione stepene slobode, pa sistem teži većem stepenu neuređenosti između površine adsorbenta i adsorbata.

### 1.18 ENERGIJA AKTIVACIJE ( $E_a$ )

Energija aktivacije ( $E_a$ ) je važan parametar u termodinamičkoj studiji jer određuje temperaturnu zavisnost brzine reakcije. U adsorpciji,  $E_a$  predstavlja minimalnu energiju koju mora da savlada adsorbat (jon ili molekul) da bi mogao da reaguje sa funkcionalnim grupama na površini adsorbenta. Prema Arenijusovoj jednačini,  $E_a$  se može odrediti iz eksperimentalnih merenja konstante brzine adsorpcije na različitim temperaturama, prema:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (49)$$

Gde je:

- $k_2$  – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ );
- $A$  – Arenijusova konstanta;
- $E_a$  – energija aktivacije procesa adsorpcije ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );

Vrednosti  $E_a$  i  $A$  se mogu odrediti iz linearne prave  $\ln k_2$  u zavisnosti od  $1/T$ , prema:

$$E_a = -\text{nagib} \times R \quad (50)$$

$$A = e^{\text{odsečak}} \quad (51)$$

Veličina  $E_a$  definiše vrstu adsorpcije (fizička ili hemijska). Kod fizisorpcije prisutne su van der Valsove sile disperzije-odbojnosti, kao i druge elektrostatičke sile (polarizacija, dipol-dipol interakcije, itd.) koje se javljaju kod polarnih adsorbenata. Vrednost  $E_a$  kod fizisorpcije obično nije veća od  $4.2$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [101].

Kod hemisorpcije, veze su mnogo jače i uključuju značajan stepen prenosa elektrona ili podele elektrona, prilikom formiranja hemijskih veza. Postoje dva tipa hemijske adsorpcije: aktivirana i neaktivirana, koja se retko javlja. Kod aktivirane hemijske adsorpcije brzina se menja sa promenom temperature, pri vrednostima  $E_a$  iz Arenijusove jednačine ( $8,4$ – $83,7$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Međutim, u nekim sistemima, neaktivirana hemisorpcija se dešava veoma brzo, što sugeriše da je energija aktivacije blizu nule [101].

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije podeljena su u dve glavne celine (faze):

1. *Faza I* – Sinteza, karakterizacija i primena visoko selektivnog adsorbenta na bazi silicijum-dioksida sa inkorporiranim jonima srebra, za uklanjanje korozivnosti mineralnih izolacionih ulja prema srebru (usled prisustva elementarnog sumpora i disulfida u ulju, u širokom opsegu koncentracija) i regeneraciju ulja;
2. *Faza II* – Razvoj nove metode ispitivanja korozivnosti mineralnih izolacionih ulja prema srebru u uslovima povišenog sadržaja kiseonika, za efikasniju procenu rizika od havarije energetskih transformatora usled korozije srebra i pravovremeno planiranje primene efikasnih tehnika mitigacije.

U okviru Faze I biće izvršena sledeća istraživanja:

- ispitivanje efikasnosti metal pasivatora (Irgamet 39®) u zaštiti srebrnih površina kod ulja sa S<sub>8</sub> i drugim reaktivnim disulfidima (izuzev DBDS-a);
- ispitivanje efikasnosti prirodnih adsorbenata u uklanjanju S<sub>8</sub> i DBDS-a iz ulja;
- sinteza i karakterizacija novog, visoko-selektivnog adsorbenta na bazi silicijum-dioksida, za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora iz mineralnih izolacionih ulja, pre svega S<sub>8</sub> i DBDS-a, korišćenjem kombinovanog fizičkog tretmana (adsorpcije) i hemijske reakcije, tzv. hemisorpcije;
- optimizacija postupka primene visoko selektivnog adsorbenta za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora prema srebru (u širokom opsegu koncentracija) i regeneraciju ulja, na manjim laboratorijskim kolonama (*lab-scale set up*) i pilot postrojenju, sa većim kolonama od nerđajućeg čelika (*pilot-scale set up*);
- proučavanje kinetike adsorpcije S<sub>8</sub> na visoko selektivnom adsorbentu, adsorpcionih izoterma i termodinamike procesa adsorpcije, na različitim temperaturama tretmana ulja i sa različitim početnim koncentracijama S<sub>8</sub> u ulju na pilot postrojenju;
- verifikacija postupka primene visoko-selektivnog adsorbenta na terenu (*on-site*), obradom ulja iz energetskog transformatora, naponskog nivoa 35 kV, sa početnom koncentracijom od oko 15 mg/kg S<sub>8</sub>;

Istraživanja u okviru Faze II obuhvataju:

- razvoj i primenu nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih izolacionih ulja, koja sadrže DBDS u širokom opsegu koncentracija (od oko 40 – 200 mg/kg), prema srebru, koja predstavlja modifikaciju postojeće ASTM D 1275-15 metode korozivnosti ulja prema srebru;

## 2.1 MATERIJALI I REAGENSI

### 2.1.1 Prirodni adsorbenti

Prirodni adsorbenti koji su korišćeni u okviru prvih, preliminarnih ispitivanja efikasnosti uklanjanja korozivnih sumpornih jedinjenja prema srebru iz mineralnih izolacionih ulja su:

1. Adsorbent na bazi silicijum-dioksida („Nemetali“, d.o.o., Češinovo, R. Makedonija) i
2. Adsorbent na bazi magnezijum-silikata – Sepiolit, Ultrasorb (Srbija).

Adsorbent pod r.br. 1 je u isto vreme bio i polazna sirovina (PS) za sintezu visoko selektivnog adsorbenta (VSA), zbog čega će u daljem tekstu biti označen kao PS.

### 2.1.2 Mineralna izolaciona ulja

U eksperimentima su korišćena sledeća mineralna transformatorska ulja:

- *Novo, nekorišćeno* mineralno izolaciono ulje naftenske osnove, visokog kvaliteta (*eng. High grade oil*), bez  $S_8$  i DBDS-a, za pripremu standardnih kalibracionih rastvora;
- *Korišćena* mineralna izolaciona ulja naftenske osnove, iz transformatora u radu, bez  $S_8$  i DBDS-a, kojima su dodati  $S_8$  i DBDS, u određenim, tačno definisanim koncentracijama;
- *Korišćeno* mineralno izolaciono ulje naftenske osnove, iz transformatora 35 kVu radu, sa  $S_8$  u koncentraciji od oko 15 mg/kg;
- *Korišćena* mineralna izolaciona ulja naftenske osnove, iz transformatora u radu, sa različitim koncentracijama DBDS-a (od oko 40 – 200 mg/kg);
- *Korišćena* mineralna izolaciona ulja naftenske osnove, iz transformatora u radu, sa ukupnim reaktivnim sumpornim jedinjenjima (ukupnim sadržajem disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora) oko 30 mg/kg.

### 2.1.3 Rastvarači i reagensi

Tokom eksperimentalnog istraživanja i u analitičkim metodama korišćeni su sledeći rastvarači i reagensi:

- Za sintezu visoko selektivnog adsorbenta (VSA) korišćeni su: Srebro-nitrat (izuzetne čistoće, >99.98%, Bor, Srbija), amonijum-hidroksid (25%, *Macron*, Austrija) i destilovana voda (Pharma Product, Beograd, Srbija).
- Za pripremu standardnih rastvora  $S_8$  i DBDS u mineralnom ulju korišćeni su: Sumpor, u prahu (*reagent grade, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA*), dibenzil-disulfid, DBDS (98% čistoće, *Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA*) i difenil-disulfid, DPDS ( $\geq 99\%$  čistoće, *Merck, Nemačka*).
- Za instrumentalne metode ispitivanja ulja korišćeni su sledeći rastvarači i reagensi, p.a. kvaliteta: toluen, izo-oktan, metanol, aceton, petrol-etar, izo-propanol, n-pentan i destilovana voda, Cink (veličine čestica oko 0,3-1,5 mm, *Merck, Nemačka*), glacijalna sirćetna kiselina (99,8 % *LachNer, Češka*).
- Gasovi korišćeni u eksperimentima i analitičkim metodama su: Azot, Helijum, i Argon (izuzetne čistoće, 5.0, *Messer Tehnogas, Srbija*).

## 2.1.4 Metal pasivator

Za ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u zaštiti srebrnih površina, u uljima sa različitim korozivnim jednjemima sumpora, korišćen je metal pasivator aminskog derivata toluil-triazola (TTA, komercijalni naziv Irgamet 39<sup>®</sup>).

## 2.1.5 Bakarni provodnici sa izolacionim papirom i srebrne pločice

U kvalitativnim testovima korozije ulja, IEC 62535, DIN 51353 i ASTM D 1275-15 kao i u njihovim modifikovanim postavkama korišćeni su sledeći materijali:

- Bakarni provodnik, (dimenzija 30 mm x 7.5 mm x 1.5 mm) obmotan sa jednim slojem izolacionog kraft papira;
- Srebrna traka, visoke čistoće (99.9%), različitih dimenzija: 20 mm x 40 mm, 10 mm x 40 mm i 6 mm x 25 mm, pripremljena prema ASTM D 1275-15 standardu.

## 2.2 ANALITIČKE METODE KARAKTERIZACIJE ADSORBENATA

### 2.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (*eng. Scanning Electron Microscopy, SEM*) predstavlja metodu koja omogućava određivanje morfologije uzorka dajući visoko rezolucionu sliku površine uzorka. U elektronskom mikroskopu slika nastaje skeniranjem površine uzorka, pomoću dobro fokusiranog elektronskog snopa visoke energije ka površini uzorka. Usled interakcije upadnih elektrona sa elektronima u uzorku, proizvode se sekundarni elektroni, unatrag rasejani elektroni i karakteristični rendgenski zraci koji se mogu detektovati i koji sadrže informacije o elementnom sastavu uzorka [102]. Rade pod vakuumom između  $10^{-2}$  do  $10^{-8}$  Pa, u zavisnosti od materijala koji se ispituje. Slika uzorka se može formirati od reflektovanih upadnih elektrona i od sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni su malih energija (manje od 50 eV), koji dolaze sa dubine od najviše 5 nm i stoga slika formirana na osnovu sekundarnih elektrona predstavlja pravu sliku površine ispitivanog materijala. Kako su energije reflektovanih elektrona u najvećoj meri bliske energijama upadnih elektrona i mogu da potiču iz dubine 1-2  $\mu\text{m}$ , slika formirana pomoću njih reprezentuje donekle i dubinu uzorka. Da bi se izbegla akumulacija naelektrisanja na površini uzorka, uzorci moraju biti električno provodljivi. Zbog toga se neprovodni uzorci često prevlače ultratankim filmom metala [102]. Ova tehnika takođe ima i ograničenja, kao na primer, najmanja veličina čestice koja se može detektovati i nemogućnost detekcije tragova elemenata u supstancama [103].

Značajnom poboljšanju SEM instrumenata doprineo je razvoj skenirajućeg elektronskog mikroskopa na principu emisije elektrona pod uticajem jakih električnih polja (*eng. FE - field emission*). Kvalitet slike kod uređaja kod kojih se snop elektrona dobija primenom jakog električnog polja, značajno je poboljšan u odnosu na SEM uređaj sa termalnim elektronskim topom, jer je izvor 1000 puta manji.

Ukoliko je mikroskop opremljen odgovarajućim energetskim disperzionim rendgenskim spektrometrom (*eng. Energy dispersive spectrometer, EDS*) ili talasno disperzionim spektrometrom (*eng. Wavelength dispersive spectrometer, WDS*), može se uraditi i istovremena hemijska mikroanaliza posmatranog dela površine uzorka. Odgovarajućim podešavanjem detektora, tako da on reaguje na određenu talasnu dužinu (određenog elementa), može se formirati slika i od karakterističnog X-zračenja, i ona ustvari predstavlja raspodelu odgovarajućeg elementa po ispitivanoj površini [104].

Morfološke karakteristike adsorbenata u ovoj disertaciji određene su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, FESEM, TESCAN MIRA3XMU (Brno, Republika Češka). Da bi se obezbedila električna provodljivost uzoraka, uzorci su prethodno napareni tankim slojem zlata, nakon čega su posmatrani elektronskim mikroskopom pri radnom naponu od 20 keV.

### 2.2.2 Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS)

Vrlo često se uz SEM analizu uzoraka, vrši i identifikacija prisutnih elemenata u uzorcima elektronskom disperzionom spektroskopijom (EDS). Tokom bombardovanja uzorka elektronskim snopom iz SEM-a pojedini elektroni površinskih atoma bivaju izbačeni iz svoje orbite, a to mesto popunjavaju elektroni sa višeg nivoa pri čemu se emituje X-zrak određene energije karakteristične za element koji ga emituje. Na osnovu dobijenog spektra energije vrši se kvalitativna i kvantitativna analiza elemenata prisutnih u uzorku [105].

Za analizu elementarnog sastava adsorbenata u ovoj disertaciji korišćen je energetski disperzioni rendgenski spektrometar Oxford Inca 3.2, spregnutim sa JEOL JSM 5800 (Akishima, Tokio, Japan) skenirajućim elektronskim mikroskopom.

### 2.2.3 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Metoda difrakcije X-zraka na prahu (eng. *X-ray diffraction*, XRD) uspešno se primenjuje u cilju određivanja faznog sastava, identifikacije i karakterizacije kristalnih i praškastih supstanci. Metoda je nedestruktivna i koristi se za određivanje kristalne strukture prethodno identifikovanih materijala, određivanje stepena kristaliničnosti, kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta pikova, određivanje veličine kristala i određivanje oblika kristalita.

XRD metoda zasniva se na interakciji ispitivanog materijala i rendgenskog zračenja. Prolaskom rendgenskog zraka kroz uzorak dolazi do njegovog sudara sa atomima ili jonima koji postaju izvor novog rendgenskog zračenja. X-zraci određene talasne dužine  $\lambda$  biće upotrebljivo reflektovani sa paralelnih ravni kristala kada na ravni padnu pod određenim uglom  $\theta$ . Pri datoj talasnoj dužini X-zraka doći će do pojave maksimalne refleksije samo pri određenim uglovima upadnih zraka. Merenje intenziteta difraktovanog zračenja, određenim korakom i ekspozicijom u različitom opsegu ugla  $2\theta$  dobijaju se različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne rešetke usled stohastičke orijentacije kristala u sprašenom uzorku. Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija na osnovu kojih može da se identifikuje iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka [106].

Fazni sastav visoko selektivnog adsorbenta određen je rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) na instrumentu RigakuMiniFlex 600 sa D/teXUltra 250 detektorom visoke brzine, korišćenjem zračenja  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) u rendgenskoj cevi sa bakarnom anodom. Merenja na instrumentu su vršena pomoću softvera MiniFlex Guidance Version 2.1.0.4. Uslovi snimanja bili su: opseg uglova  $3\text{-}90^\circ$ , korak  $0,02^\circ$ , brzina snimanja  $10^\circ/\text{min}$ . Napon rendgenske cevi bio je 40 kV, a jačina struje bila je 15 mA. Identifikacija minerala vršena je u softveru PDXL 2 (*Integrated x-ray powder diffraction software*, Version 2.4.2.0), a dobijeni difraktogrami su upoređivani sa podacima iz baze podataka ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) (PDF-2 Release 2015 RDB). Granica detekcije XRD analize je oko 1%.



## 2.2.4 Određivanje specifične površine i poroznosti materijala (BET)

Za određivanje teksturalnih karakteristika praškastih i poroznih materijala najčešće se koristi BET (Brunauer, Emmett, Teller) metoda nisko-temperaturne adsorpcije azota [103]. Metoda omogućava određivanje specifične površine, zapremine i prečnika pora praškastih materijala.

Određivanje specifične površine zasniva se na utvrđivanju količine gasa koji se kondenzuje na površini uzorka pri ravnotežnom pritisku pare uz primenu odgovarajućih jednačina za opisivanje podataka adsorpcije/desorpcije. Adsorpcija se može vršiti primenom različitih gasova, uključujući  $N_2$ , Ar i  $CO_2$ , u zavisnosti od prirode adsorbenta i potrebnih informacija. BET metodom određuje se adsorpciono–desorpciona izoterma azota na ispitivanom materijalu, koja predstavlja grafički prikaz promene količine adsorbovane komponente po jedinici mase adsorbenta u funkciji relativnog pritiska (odnos ravnotežnog pritiska adsorbovane komponente gasa prema naponu pare čiste komponente na datoj temperaturi). Klasičan model za određivanje veličine pora razvili su Barret, Joyner i Halenda (BJH) [107]. Zasniva se na Kelvinovoj jednačini, prepravljen je za višeslojnu adsorpciju i koristi se za određivanje raspodele veličine pora na nivou mezo- i delimično nivou makropora [108].

Specifična površina adsorbenata, zapremina pora i raspodela veličina pora određeni su nisko-temperaturnom fizičkom adsorpcijom azota ( $N_2$ ) na  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , na uređaju Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics, SAD). Uzorci su najpre degazirani na  $150\text{ }^\circ\text{C}$  tokom 6 h pod sniženim pritiskom. Specifična površina uzorka ( $S_{BET}$ ) izračunata je prema Brunauer, Emmett, Teller (BET) metodi iz linearnog dela izoterme adsorpcije azota. Ukupna zapremina pora ( $V_{total}$ ) data je pri  $p/p_0 = 0,98$ . Zapremina mezopora je izračunata iz desorpcione grane izoterme, prema Barrett, Joyner i Halenda (BJH) metodi.

## 2.3 METODE ISPITIVANJA ULJA

### 2.3.1 Gasna hromatografija (GH)

Pod hromatografijom se podrazumevaju analitičke metode kojima se razdvajaju hemijska jedinjenja na osnovu različitih raspodela između dve faze: pokretne (mobilne) i nepokretne (stacionarne). Kod gasne hromatografije (*eng. gas chromatography*) nepokretna faza je tečna ili čvrsta, a pokretna je gasovita i nju čine inertan noseći gas i pare jedinjenja koje se razdvajaju. Do dodira između ove dve faze dolazi u gasno-hromatografskoj koloni [109].

Princip gasnohromatografske analize je u prolasku uzorka kroz kolonu, koja radvaja uzorak na komponente, zavisno od njihove hemijske strukture i afinitetu ka adsorpciji na određenim čvrstim materijalima. Razdvajanjem komponentenata smeše, različitim vremenskim zadržavanjem komponenti u koloni (retencionim vremenom) i njihovom detekcijom vrši se identifikacija pojedinih komponenti. Brzina prolaska uzorka kroz kolonu se određuje temperaturom kolone u peći i podešavanjem brzine prolaska nosećeg gasa (*engl. flow rate*). Na kraju kolone je detektor koji električnim putem registruje pojedine komponente uzorka. Detektor je direktno povezan sa izlazom iz kolone, tako da sve što je sa nje eluirano (noseći gas i pare ispitivanih jedinjenja) prolazi kroz njega. Najviše se primenjuju dve vrste detektora:

- Termoprovodljivi detektor (*eng. Thermal Conductivity Detector - TCD*)
- Jonizacioni detektori

Kod termoprovodljivog detektora, najveći deo toplote odvodi se procesom termičke provodljivosti i on zavisi od broja sudara molekula gasa sa zagrejanim telom, tj. od pokretljivosti molekula gasa.

Princip rada jonizacionih detektora zasniva se na tome da je električna provodljivost gasa direktno proporcionalna broju prisutnih naelektrisanih čestica (jona, elektrona). Zajedničko za sve jonizacione detektore je postojanje dve razmaknute elektrode pod naponom, između kojih se nalazi izvor jona (plamen ili neki radioaktivni materijal) koji jonizuje molekule pare eluirane sa kolone [109].

Jonizacioni detektori koji je najčešće primenjuju u gasnohromatografskoj analizi su:

- Plameno-jonizacioni detektor (*eng. Flame Ionisation Detector - FID*)
- Detektor sa zahvatom elektrona (*eng. Electron Capture Detector - ECD*)
- Detektor sa alkalnim plamenom (*eng. Alkali Flame Ionisation Detector - AFID*)

### **2.3.1.1 Određivanje sadržaja rastvorenog kiseonika u ulju**

Analiza sadržaja gasova rastvorenih u transformatorskom ulju, odnosno sadržaja rastvorenog kiseonika, izvršena je metodom gasne hromatografije, na uređaju Agilent 7890B GC (with Agilent 7697A Headspace sampler), prema IEC 60567 standardu [110].

Princip metode podrazumeva dva osnovna postupka:

1. izdvajanje gasova iz ulja ekstrakcijom (totalna ili parcijalna),
2. razdvajanje, identifikacija i kvantifikacija prisutnih gasova.

Određivanje sadržaja rastvorenog kiseonika u ulju izvršeno je pomoću termo-provodljivog detektora (TCD), na temperaturno programiranoj koloni. Kao gas nosač korišćen je argon [111]. Granica detekcije metode iznosi 500 mg/kg za kiseonik.

### **2.3.1.2 Određivanje sadržaja DBDS i S<sub>8</sub> u ulju**

Kvantifikacija korozivnih jedinjenja sumpora (DBDS i S<sub>8</sub>) u mineralnim izolacionim uljima u okviru ove doktorske disertacije izvršena je na gasnom hromatografu sa detektorom zahvata elektrona (*eng. Electron capture detector – ECD*) (detaljnije opisano u poglavlju 5.2.1.) i to:

- Određivanje sadržaja DBDS-a u uljima izvršeno je na uređaju GC-ECD Agilent series 7890 B sa mikro ( $\mu$ ) ECD i autosemplerom 7693A, prema IEC 62697-1 standardu [60]. Limit detekcije metode iznosi 1 mg/kg DBDS.
- Određivanje sadržaja S<sub>8</sub> u uljima izvršeno je na uređaju GC-ECD Thermo Scientific 1300 system sa autosemplerom AI 3000 series, prema IEC TR 62697-3 standardu [64]. Limit detekcije metode iznosi 0,24 mg/kg S<sub>8</sub>.

Na oba uređaja korišćena je Agilent 19091J-413 HP-5 kapilarna kolona (dimenzija 30 m x 0,32 mm, debljina filma 0.25 $\mu$ m) sa stacionarnom fazom 5% difenil/95% dimetil-polisiloksan. Kao gas nosač korišćen je helijum, visoke čistoće, 5.0.

### **2.3.2 Tečna hromatografija (HPLC)**

Tečna hromatografija (*engl. High performance liquid chromatography – HPLC*) je jedna od najprimenjenijih savremenih analitičkih instrumentalnih tehnika za razdvajanje, identifikaciju i kvantifikaciju jedinjenja. Tečna hromatografija podrazumeva da je pokretna (mobilna) faza tečna dok nepokretna (stacionarna) faza može biti čvrsta ili tečna. Visok pritisak, koji karakteriše ovu instrumentalnu tehniku, je neophodan za potiskivanje mobilne faze kroz pakovanu kolonu.

Razdvajanje jedinjenja iz smeše, primenom tačne hromatografije, odvija se na osnovu njihovih različitih brzina kretanja kroz sistem. Jačina interakcija zavisi od hemijske strukture samog jedinjenja i primenjenih faza. Kada se tačno-hromatografsko razdvajanje odvija na nepokretnoj fazi koja je polarnija od pokretne faze naziva se normalno-fazna hromatografija. Kao punjenje hromatografske kolone u ovom slučaju koriste se klasični adsorbensi (silika gel, aluminijum-oksidi i sl.). U obrnutom slučaju, kada je pokretna faza polarnija od nepokretne, radi se o reversno-faznoj hromatografiji. Stacionarna faza u ovom tipu hromatografije sastoji se od modifikovanog silika gela, na čijoj površini su kovalentno vezani alkil supstituenti koji mogu imati različite funkcionalne grupe. Reverzno-fazna hromatografija je najčešće korišćena tehnika danas (naročito za uzorke koji su rastvorni u vodi).

Kolone koje se koriste u tačnoj hromatografiji su cevi cilindričnog oblika u kojima se nalazi stacionarna faza. Najčešće je stacionarna faza čvrsta i sastoji se od malih sferičnih čestica, prečnika 1,5-5  $\mu\text{m}$ . Veoma je važno da punjenje u koloni bude od materijala velike poroznosti (najčešće silika). HPLC sistem karakterišu:

- Visoka rezolucija
- Visok ulazni pritisak (do oko 400 bar) i precizna kontrola pritiska i protoka
- Kontinualna detekcija sa visokom osetljivošću
- Brza analiza
- Mala količina uzorka i rastvarača

#### **2.3.2.1 Određivanje sadržaja metal pasivatora (Irgamet 39<sup>®</sup>) u ulju**

Određivanje sadržaja metal pasivatora u uljima, u okviru ove disertacije, izvršeno je na tačnom hromatografu Thermo Scientific (DIONEX Ultimate 3000) sa DA (*eng. diode array*) detektorom, prema IEC 60666 standardu [112]. Limit detekcije metode iznosi 5 mg/kg Irgamet 39<sup>®</sup> (IR39).

### **2.3.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)**

Infracrvena spektrofotometrija predstavlja tehniku kojom se određuje sastav jedinjenja u smešama, molekularni sastav na površini materijala, funkcionalne grupe u organskim jedinjenjima i u nepoznatim supstancama, molekularna konformacija i orijentacija molekula u polimernim filmovima. Tehnika se zasniva na činjenici da molekul koji je izložen infracrvenom zračenju apsorbuje zračenje na frekvenciji karakterističnoj za svaki molekul, koja se zove rezonantna frekvencija.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, FTIR (*eng. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR*) je tehnika koja se koristi za dobijanje IR spektra apsorpcije, emisije, fotokoduktivnosti ili Raman rasejanja čvrste materije, tečnosti ili gasa. Disperzioni element je Majkelsonov (Michelson-ov) interferometar i koristi se za diferenciranje i merenje apsorpcije, a matematička operacija, Furijeova transformacija, služi za raščlanjivanje polihromatskog zračenja na monohromatske komponente. Ona direktno daje intenzitet zračenja (propuštenog kroz uzorak) u zavisnosti od frekvencije, što odgovara IC spektru snimljenom na jednozračnom instrumentu [113].

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom pokazuje značajne prednosti u odnosu na klasične disperzione instrumente, kao što su: bolja moć razlaganja, povećana osetljivost, veći odnos signala i šuma, znatno brže snimanje spektara, itd.

Da bi do procesa apsorpcije došlo neophodno je da budu zadovoljeni sledeći uslovi [114]:

- Frekvencija vibracije hemijske veze mora biti jednaka frekvenciji zračenja,
- Posmatrani molekuli moraju imati svojstva elektricnog dipola.

Apsorpcioni IR spektar transformatorskog ulja ima karakteristične apsorpcione trake u oblasti talasnih brojeva od 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.3.1 Određivanje sadržaja DBPC u ulju

Tehnikom infracrvene spektrofotometrije vrši se određivanje specifičnih dodataka u ulju, antioksidanata na bazi aromatskih ugljovodonika, koji se dodaju novim uljima u cilju poboljšanja oksidacione stabilnosti i produženja radnog veka. Kao antioksidanti najčešće se koriste jedinjenja fenolnog tipa, 2,6-diterc-butil-p-krezol (DBPC) ili 2,6-diterc-butil-fenol (DBP). Prema najnovijem standardu IEC 60296 [61], ulja koja sadrže manje od 0,01 % inhibitora smatraju se neinhibiranim uljima, ulja sa sadržajem inhibitora između 0,01-0,08 % su ulja inhibirana u tragovima, dok su ulja koja sadrže inhibitor oksidacije u opsegu 0,08 – 0,40 % inhibirana ulja. Tokom eksploatacije, inhibitor se troši u reakcijama oksidacije ulja, što se prati navedenom analizom. Promena u utrošku inhibitora može da ukaže na neuobičajeno starenje ulja. U nekim slučajevima kada ulje nije značajno ostarelo (kiselinški broj manji od 0,08  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{ulja}}$ ), a izmerena koncentracija DBPC opadne za 40-60% od početne vrednosti, preporučuje se doinhibiranje ulja.

Princip metode određivanja sadržaja DBPC u uljima se zasniva na merenju intenziteta ulaznog i izlaznog zraka apsorbovanog zračenja istezanja veze između ugljenikovih atoma, u infracrvenom delu spektra na talasnoj dužini od 3650  $\text{cm}^{-1}$ , prema Lamber-Berovom zakonu:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times c \times d \quad (52)$$

Gde je:

- A - apsorbancija;
- $I_0$  – intenzitet upadnog zraka;
- I - intenzitet propuštenog zraka;
- $\varepsilon$  – molarni ekstinkcioni koeficijent (molarna apsorptivnost);
- d - debljina sloja uzorka (dužina putanje zraka kroz uzorak), cm;
- c – koncentracija ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Visina apsorpcione trake direktno je proporcionalna količini inhibitora. U ovoj disertaciji merenje DBPC u uljima je izvršeno na uređaju Thermo Nicolet iS10, prema IEC 60666 standardu (u ćeliji sa debljinom uzorka od 0.5 mm). Limit detekcije metode iznosi 0.02 %.

### 2.3.3.2 Određivanje oblasti „otiska prsta“ ulja („fingerprint“)

IR oblast od 1250 – 667  $\text{cm}^{-1}$  poznata je kao oblast „otiska prsta“ („fingerprint“) ulja. Na oblik spektra ulja u ovoj oblasti će se odraziti svaka promena sastava u procesu rafinacije i u poreklu sirovine koja se koristi za proizvodnju transformatorskog ulja pa se koristi za identifikaciju ulja već poznatog spektra [4].

Analize „otiska prsta“ uzoraka ulja (pre i nakon tretmana visoko selektivnim adsorbentom) izvršene su na FTIR-u, Thermo Nicolet iS10, u oblasti od 1300-700  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.3.4 Određivanje ukupnog reaktivnog sumpora - potencimetrijska titracija**

Određivanje ukupnih reaktivnih disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora u ulju izvršena je potencimetrijskom titracijom na uređaju Methrom, Titrino 702 SM, prema CIGRE A2.32 TF 03 metodi (detaljnije opisano u poglavlju 5.2.3.) [63].

### **2.3.5 Kvalitativni testovi korozije ulja**

U okviru ove disertacije izvršeni su kvalitativni testovi korozije ulja prema bakru i srebru, i to:

1. Korozija bakarnih provodnika obmotanih izolacionim papirom, prema IEC 62535 standardu (detaljnije opisano u poglavlju 5.1.1.);
2. Korozija srebrne trake, prema ASTM D1275-15 standardu (detaljnije opisano u poglavlju 5.1.3.);

Pored toga izvršeni su modifikovani testovi korozije srebra i to:

1. Modifikovani DIN 51353 test korozije – u uslovima više temperature, dužeg trajanja, blago povišenog sadržaja kiseonika i smanjene količine ulja i srebra (1:2) u odnosu na standardni DIN 51353 test;
2. Modifikovani ASTM D 1275-15 test korozije ulja, u uslovima dužeg trajanja i povišenog sadržaja kiseonika u odnosu na standardni ASTM D 1275-15 test;

Svi testovi korozije ulja u okviru ove disertacije izvršeni su u peći Memmert, UF 55.

### **2.3.6 Određivanje sadržaja sumpora na površini srebrne pločice (SEM-EDS metodom)**

Određivanje sadržaja sumpora na površini srebrnih pločica, nakon kvalitativnih testova korozije srebra (ASTM D 1275-15 i modifikovanim postavkama DIN 51353 i ASTM D 1275-15 standarda) izvršeno je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS) (detaljnije opisano u poglavljima 5.1.3, 8.2.1 i 8.2.2).

Ispitivani uzorci srebrnih pločica su pre merenja pričvršćeni na nosač pomoću bakarne trake. Snimci i hemijske analize uzoraka izvršene su skenirajućim elektronskim mikroskopom (modela JEOL JSM-6610LV) u uslovima visokog vakuuma, pod naponom od 20kV, strujom elektronskog snopa od 57nA, i prečnikom snopa od 1 $\mu\text{m}$ . Snimanje je vršeno upotrebom detektora za sekundarne elektrone, pod različitim uvećanjima. Hemijske analize uzoraka urađene su pomoću energetske-disperzivnog spektrometra (tip Xplore30) i normalizovane su na 100 mas.%. Granica detekcije elemenata je 0.1 mas.%. Za hemijske analize korišćeni su interni standardi.

## **2.4 EKSPERIMENTALNI POSTUPAK**

### **2.4.1 Ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u zaštiti srebra**

Efikasnost metal pasivatora u zaštiti metalnih površina od korozije, odnosno taloženja sulfida metala na njihovim površinama, značajno se razlikuje u zavisnosti od vrste metala, stepena ostarelosti ulja i termičkih stresova u transformatoru [10]. Realni slučajevi iz prakse, uočeni tokom inspekcijskih

nadzora na licu mesta, na terenu, potvrdili su nisku efikasnost Irgamet 39® pasivatora u zaštiti srebrnih površina, u uljima koja sadrže visoke koncentracije DBDS (detaljnije opisano u poglavlju 6.2) [10].

U cilju ispitivanja efikasnosti metal pasivatora (Irgamet 39®) u zaštiti srebra, za ovo istraživanje su izabrana ulja koja sadrže visoko reaktivna jedinjenja prema srebru, i to:

1. Ulje A – sa početnom koncentracijom S<sub>8</sub> u ulju od 17.9 mg/kg i dodatom koncentracijom metal pasivatora od 252 mg/kg, i
2. Ulje B – sa koncentracijom drugih reaktivnih disulfida (izuzev DBDS-a) od 32 mg/kg i dodatom koncentracijom metal pasivatora od 210 mg/kg;

Ispitivanje efikasnosti Irgamet 39® izvršeno je primenom standardnog ASTM D 1275-15 testa korozije srebra, praćenjem utroška korozivnih jedinjenja sumpora i metal pasivatora nakon testa i merenjem sadržaja sumpora na srebrnoj pločici (SEM-EDS analizom) nakon ASTM D1275-15 testa korozije.

#### 2.4.2 Ispitivanje efikasnosti prirodnih adsorbenata u uklanjanju S<sub>8</sub> i DBDS-a iz mineralnih izolacionih ulja (*lab-scale set up*)

Hemijski sastav prirodnih adsorbenata na bazi silicijum-dioksida (PS) i magnezijum-silikata (Sepiolit), koji su korišćeni u okviru prvih laboratorijskih eksperimenata, prikazan je u Tabeli 3.

**Tabela 3.** EDS elementarna analiza hemijskog sastava adsorbenata.

Adsorbent	mas. %					
	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg
PS	61.62	37.99	-	0.11	0.28	-
Sepiolit (Ultrasorb)	61.97	19.47	4.17	2.47	4.39	7.53

Obrada ulja primenom prirodnih adsorbenata na bazi silicijum-dioksida (PM) i magnezijum-silikata (Sepiolit, Ultrasorb) u cilju uklanjanja S<sub>8</sub> i DBDS-a, izvršena je jednostepenim i dvostepenim perkolacionim postupcima, cirkulacijom ulja kroz malu staklenu kolonu punjenu različitim adsorbentima (Slika 30).



**Slika 30.** Sistem za laboratorijsku probu uklanjanja korozivnih jedinjenja sumpora sa malom staklenom kolonom (*lab-scale set up*) [115].

Početni laboratorijski eksperimenti, sa manjim količinama ulja i adsorbentata, bili su samo prvi korak u ispitivanju performansi adsorbenta (kao preliminarni test), kako bi se kvalitativno procenila efikasnost adsorbentata u uklanjanju specifičnih jedinjenja sumpora, tj. S<sub>8</sub> i DBDS-a. Parametri procesa laboratorijske probe tretmana ulja adsorbentima, radi uklanjanja S<sub>8</sub> i DBDS-a, prikazani su u Tabelama 4 i 5.

**Tabela 4.** Procesni parametri laboratorijskih eksperimenata u cilju uklanjanja S<sub>8</sub> iz ulja (*lab-scale set up*).

Tretman	Adsorbent	Početna koncentracija S <sub>8</sub> u ulju, mg/kg	Količina adsorbenta u odnosu na masu ulja, mas. %	Temperatura procesa adsorpcije, °C	Broj prolaza ulja kroz sloj adsorbenta	Srednji protok ulja kroz adsorbent, ml/min
1	PS	12,3	1x3 <sup>a</sup>	75-80	20	30
2	Sepiolit	32,2	1x12 <sup>b</sup>	75-80	12	30
3	Sepiolit	32,2	1x16 <sup>c</sup>	75-80	20	30

<sup>a</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 3 mas% ads. (1333 gr ulja tretirano je sa 40 gr adsorbenta);

<sup>b</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 12 mas% ads. (333 gr ulja tretirano je sa 40 gr adsorbenta);

<sup>c</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 16 mas% ads. (250 gr ulja tretirano je sa 40 gr adsorbenta);

**Tabela 5.** Procesni parametri laboratorijskih eksperimenata u cilju uklanjanja DBDS iz ulja (*lab-scale set up*).

Tretman	Adsorbent	Početna koncentracija DBDS-a u ulju, mg/kg	Količina adsorbenta u odnosu na masu ulja, mas. %	Temperatura procesa adsorpcije, °C	Broj prolaza ulja kroz sloj adsorbenta	Srednji protok ulja kroz adsorbent, ml/min
1	PS	199.8	1x6 <sup>a</sup>	75-80	20	30
2	Sepiolit	199.4	2x12 <sup>b</sup>	75-80	2x8	30

<sup>a</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 6 mas% ads. (666 gr ulja tretirano je sa 40 gr adsorbenta);

<sup>b</sup>dvostepeni perkolacioni postupak: 2x12 mas% ads. (333 gr ulja tretirano je sa 2x40 gr adsorbenta);

Svi eksperimenti su izvedeni pod istim uslovima: temperatura procesa adsorpcije (75-80°C), protok ulja kroz sloj adsorbenta (30 ml/min), korišćenjem iste staklene kolone i količine adsorbenta (40 gr), dok je količina ulja za obradu varirala (od 250 gr do 1333 gr). Najpre su izvršeni eksperimenti sa PS a zatim sa sepiolitom. Količina sepiolita je u eksperimentima bila veća u odnosu na PS, stoga je i početna koncentracija S<sub>8</sub> u ulju bila veća u odnosu na ulje tretirano sa PS, dok su tretmani ulja radi uklanjanja DBDS-a izvršeni na uljima sa istom početnom koncentracijom DBDS-a (oko 200 mg/kg).

Efikasnost primenjenih procesa praćena je merenjem sadržaja S<sub>8</sub> i DBDS-a u uljima, tokom i nakon tretmana.

### 2.4.3 Sinteza visoko selektivnog adsorbenta (VSA)

Polazna sirovina za sintezu visoko selektivnog adsorbenta, za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora prema srebru bio je adsorbent na bazi silicijum-dioksida, tj. PS. Razvoj metode za sintezu VSA podrazumevao je modifikaciju PS, sa ciljem da se dobije adsorbent visoke efikasnosti u uklanjanju S<sub>8</sub> i disulfida iz ulja, u širokom opsegu koncentracija.

Modifikacija PS i sinteza VSA podrazumevale su impregnaciju PS jonima srebra, korišćenjem vodenog rastvora soli sa dodatkom amonijaka kao kompleksirajućeg agensa [116].

Postupak se sastoji iz 3 faze [116]:

- *I faza – Sušenje adsorbenta*

Adsorbent na bazi silicijum-dioksida (PS) se odgreva (suši) na temperaturi od 150°C tokom 18-24 h pri atmosferskom pritisku, radi uklanjanja adsorbovane vlage;

- *II faza – Aktivacija adsorbenta nanošenjem jona srebra*

Prethodno osušeni adsorbent tretira se vodenim rastvorom srebro-nitrata, AgNO<sub>3</sub> (4 - 6 mas. % u odnosu na masu adsorbenta), nakon čega sledi postepeno uparavanje vode iz adsorbenta, zagrevanjem na 30, 40 i 50°C, tokom 6 sati. Nakon postepenog uparavanja vode, adsorbent se suši na temperaturi od 120-130°C i atmosferskom pritisku, tokom 18-24 sati;

- *III faza – Neutralizacija kiselih nus-produkata*

U poslednjoj fazi sinteze adsorbent (sa inkorporiranim jonima srebra) se tretira vodenim rastvorom amonijum-hidroksida, NH<sub>4</sub>OH (5-10 mas. %), nakon čega sledi žarenje adsorbenta na temperaturi od 125-130°C. Na slici 31. se vizuelno može uočiti promena izgleda adsorbenata, pre (PS) i nakon sinteze (VSA).



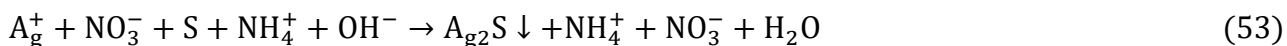
**Slika 31.** Uzorci adsorbenata, PS – levo i VSA - desno [115].

Ključni deo postupka sinteze VSA predstavljaju druga i treća faza, jer se nanošenjem navedenih komponenti (jona srebra i amonijum jona) dobija adsorbent visoke selektivnosti i efikasnosti za uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja prema srebru i kiselih nus proizvoda.

Razvijeni postupak impregnacije, tj. nanošenja jona srebra na nosač od silicijum-dioksida, u okviru II faze, izvodi se prema posebnom programu sniženih temperatura i pritisaka. Ovim se postiže efikasno vezivanje jona srebra za silanolne grupe na adsorbentu, sa minimalnom proizvodnjom srebro oksida, koji može smanjiti udeo jona srebra a time i efikasnost adsorbenta.

Uklanjanje S<sub>8</sub> iz ulja je omogućeno hemijskom reakcijom sa inkorporiranim jonima srebra na površini adsorbenta, kroz proces hemisorpcije, prema sledećoj reakciji:





Dodatak amonijum-hidroksida u okviru III faze, u specifičnom i optimalnom opsegu koncentracija, omogućava efikasnu neutralizaciju kiselih nus-proizvoda koji nastaju tokom tretmana ulja sa VSA. Navedeno jedinjenje nije prisutno u višku, jer može smanjiti pokretljivost jona srebra za reakciju a time i efikasnost uklanjanja korozivnog sumpora, usled mogućeg stvaranja kompleksnih soli sa jonima srebra (tj. diamin-srebro (I) kompleksa,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) [115].

#### 2.4.4 Ispitivanje efikasnosti modifikovanih adsorbenata u uklanjanju $\text{S}_8$ iz ulja

Razvoj metode, tj. utvrđivanje optimalnih parametara za sintezu VSA, bilo je praćeno laboratorijskim ispitivanjem efikasnosti različitih, modifikovanih PS, u uklanjanju  $\text{S}_8$  iz ulja kao i kiselih nus-proizvoda nastalih tokom tretmana. Za analizu adsorpcije  $\text{S}_8$  iz ulja korišćeni su sledeći modifikovani adsorbenti:

1. *Modifikovan PS 1 - Aktivacija sa  $\text{AgNO}_3$  i termička obrada;*
2. *Modifikovan PS 2 - Aktivacija sa  $\text{AgNO}_3$ , neutralizacija sa  $\text{NH}_4\text{OH}$  (5%) i termička obrada;*
3. *VSA - Aktivacija sa  $\text{AgNO}_3$ , neutralizacija sa  $\text{NH}_4\text{OH}$  (8%) i termička obrada.*

Laboratorijske probe obrade ulja adsorbentima izvršene su na malim staklenim kolonama, sa parametrima procesa prikazanim su u Tabeli 6.

**Tabela 6.** Procesni parametri laboratorijskih eksperimenata u cilju uklanjanja  $\text{S}_8$  iz ulja (*lab-scale set up*).

Tretman	Adsorbent	Početa koncentracija $\text{S}_8$ u ulju, mg/kg	Količina adsorbenta u odnosu na masu ulja, mas. %	Temperatura procesa adsorpcije, °C	Broj prolaza ulja kroz sloj adsorbenta	Srednji protok ulja kroz adsorbent, ml/min
1	Modifikovan PS 1	18,7	1x3 <sup>a</sup>	75-80	20	30
2	Modifikovan PS 2	12,8	1x3 <sup>a</sup>	75-80	20	30
3	VSA	12,8	1x3 <sup>a</sup>	75-80	20	30

<sup>a</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 3 mas% ads. (1333 gr ulja tretirano je sa 40 gr adsorbenta);

Efikasnost sintetisanih adsorbenata ispitana je merenjem sadržaja  $\text{S}_8$  i sadržaja kiselina u ulju (tj. kiselinskog broja), tokom i nakon tretmana.

#### 2.4.5 Karakterizacija PS i sintetisanog VSA

Karakterizacija adsorbenata (PS i VSA), izvršena je primenom sledećih analitičkih metoda:

1. *BET metoda* – za određivanje specifične površine i poroznosti adsorbenata;
2. *FESEM metoda* – za određivanje morfoloških karakteristika adsorbenata (oblik i veličina čestica);

3. *EDS metoda* - za analizu elementarnog sastava adsorbenata;

4. *XRD metoda* – za određivanje faznog sastava adsorbenata;

Navedene metoda karakterizacije detaljnije su opisane u poglavlju 8.2.

Fizičke karakteristike VSA, tj.: pH, tačka topljenja, tačka paljenja, nasipna gustina, određene su primenom standardnih metoda, ASTM, EPA.

## 2.4.6 Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja S<sub>8</sub> primenom VSA

### 2.4.6.1 Adsorpcioni eksperimenti na maloj staklenoj koloni (*lab-scale set up*)

Laboratorijska ispitivanja efikasnosti VSA u tretmanu korozivnih ulja i uklanjanju S<sub>8</sub> iz ulja, izvršena su najpre na manjim laboratorijskim kolonama (*lab-scale set up*), kao komplementarna istraživanja koja su pratila razvoj metode za sintezu VSA (detaljnije opisano u poglavlju 8.4.4.).

Pored toga, na manjim laboratorijskim kolonama izvršeno je ispitivanje efikasnosti VSA u uklanjanju DBDS-a, kao i u *simultanom uklanjanju* S<sub>8</sub>, DBDS-a i Irgamet 39<sup>®</sup> (kao dokazano neefikasnog pasivatora srebra) iz ulja. Parametri procesa prikazani su u Tabeli 7.

**Tabela 7.** Procesni parametri laboratorijskih eksperimenata uklanjanja S<sub>8</sub>, DBDS-a i Irgamet 39<sup>®</sup> iz ulja primenom VSA (*lab-scale set up*).

Tretman	Početne koncentracije, mg/kg			Količina adsorbenta u odnosu na masu ulja, mas. %	Temperatura procesa adsorpcije, °C	Broj prolaza ulja kroz sloj adsorbenta	Srednji protok ulja kroz adsorbent, ml/min
	S <sub>8</sub>	DBDS	Irgamet 39 <sup>®</sup>				
1	-	195,7	-	1x6 <sup>a</sup>	75-80	20	30
2	13,1	140,6	117,5	1x6 <sup>a</sup>	75-80	20	30

<sup>a</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 6 mas% ads. (666 gr ulja tretirano je sa 40 gr adsorbenta);

Efikasnost primenjenih procesa praćena je merenjem sadržaja S<sub>8</sub>, DBDS-a i Irgamet 39<sup>®</sup> u uljima, tokom i nakon tretmana.

### 2.4.6.2 Adsorpcioni eksperimenti na pilot postrojenju (*pilot-scale set up*)

Nakon laboratorijskih adsorpcionih eksperimenata sa VSA na maloj staklenoj koloni, nastavljeno je dalje sa optimizacijom procesa, na pilot postrojenju, na većim kolonama od nerđajućeg čelika (*pilot-scale set up*), sa većom količinom ulja i adsorbenta (Slika 32).



**Slika 32.** Sistem za laboratorijsku probu uklanjanja korozivnih jedinjenja sumpora na pilot postrojenju (*pilot-scale set up*) [115].

Pre svakog tretmana, kolona sa adsorbentom je nakon punjenja vakuumirana tokom 30 min i izolovana kako bi se sprečio gubitak toplote tokom tretmana. Temperatura procesa adsorpcije podešavana je i kontrolisana pomoću programatora temperature (Vims elektrik) sa PT sondom uronjenom u ulje (Slika 33).



**Slika 33.** Programator temperature pilot postrojenja – levo i PT sonda uronjena u ulje - desno.

Specijalno definisani parametri perkolacionog procesa adsorpcije, kao što su: temperatura, protok i odnos prečnika (D) i visine (L) pakovanog sloja adsorbenta (D/L od 0,36-0,38) u koloni od nerđajućeg čelika, omogućili su dobijanje najboljih performansi za uklanjanje  $S_8$  iz ulja, primenom VSA.

Optimizacija procesa na pilot postrojenju je, kod tretmana ulja sa približno 15 mg/kg  $S_8$ , podrazumevala upotrebu manje količine VSA u odnosu na masu ulja (2 mas. %). Parametri procesa prikazani su u Tabeli 8.

**Tabela 8.** Procesni parametri laboratorijskih eksperimenata uklanjanja S<sub>8</sub> iz ulja primenom VSA (*pilot-scale set up*).

Tretman	Početna koncentracija S <sub>8</sub> u ulju, mg/kg	Količina VSA u odnosu na masu ulja, mas. %	Temperatura procesa adsorpcije, °C	Broj prolaza ulja kroz sloj adsorbenta	Srednji protok ulja kroz VSA, ml/min
1	13,6	1x2 <sup>a</sup>	75-80	6	345
2	43,2	1x3 <sup>b</sup>	75-80	8	200

<sup>a</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 2 mas% ads. (30 kg ulja tretirano je sa 600 gr adsorbenta);

<sup>b</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 3 mas% ads. (17,3 gr ulja tretirano je sa 523 gr adsorbenta);

Drugi tretman, na ulju sa 43.2 mg/kg S<sub>8</sub> je izveden korišćenjem veće količine VSA (3 mas. %), sa ciljem da se utvrdi njegova efikasnost u uklanjanju visokih koncentracija S<sub>8</sub> iz ulja (iznad tipičnih 10-15 mg/kg koji se mogu naći u uljima u pogonu). Vreme jednog prolaza celokupne količine ulja kroz sloj adsorbenta je bilo konstantno u svim eksperimentima na pilot postrojenju i iznosilo je 100 min.

Efikasnost primenjenih procesa praćena je merenjem sadržaja S<sub>8</sub> u uljima, tokom i nakon tretmana. Dodatno su, eksperimentalni podaci dobijeni nakon tretmana br. 1, na ulju sa 13,6 mg/kg S<sub>8</sub>, analizirani korišćenjem kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

#### 2.4.6.3 Adsorpcioni eksperimenti na pilot postrojenju u okviru kinetičke, ravnotežne i termodinamičke studije adsorpcije S<sub>8</sub> iz ulja

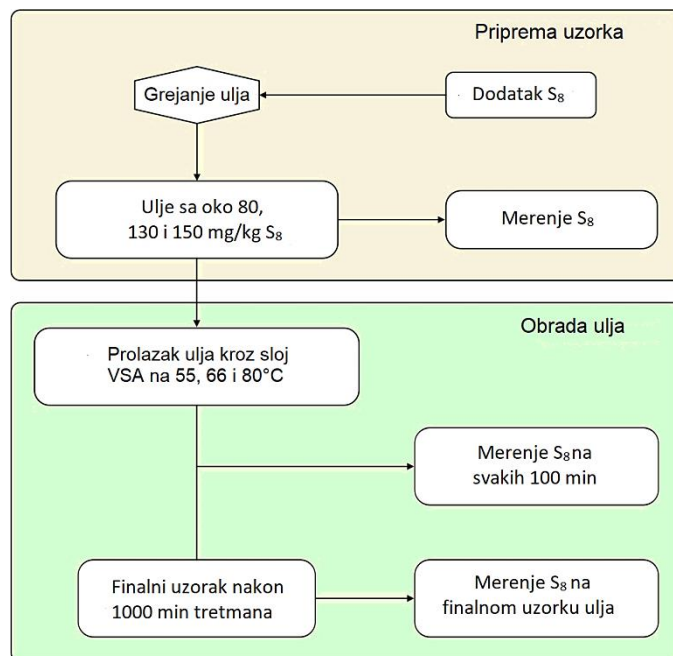
Određivanje kinetike, adsorpcionih izoterma kao i termodinamike procesa adsorpcije S<sub>8</sub> iz ulja primenom VSA, izvršeno je laboratorijskim eksperimentima na pilot postrojenju na različitim temperaturama procesa (55, 65 i 80°C), na uljima sa različitim visokim koncentracijama S<sub>8</sub> (79,7, 135,7 i 153,1 mg/kg) (Tabela 9).

**Tabela 9.** Procesni parametri laboratorijskih eksperimenata za kinetičku, ravnotežnu i termodinamičku studiju (*pilot-scale set up*).

Tretman	Početne koncentracije S <sub>8</sub> u ulju, mg/kg			Količina VSA u odnosu na masu ulja, mas. %	Temperatura procesa adsorpcije, °C	Vreme kontakta, min	Srednji protok ulja kroz VSA, ml/min
1	79,7	135,7	153,1	1x3 <sup>a</sup>	55	1000	200
2	79,7	135,7	153,1	1x3 <sup>a</sup>	65	1000	200
3	79,7	135,7	153,1	1x3 <sup>a</sup>	80	1000	200

<sup>a</sup>jednostepeni perkolacioni postupak: 3 mas% ads. (17.3 kg ulja tretirano je sa 523 gr adsorbenta);

U okviru kinetičke, ravnotežne i termodinamičke studije, ispitan je uticaj početne koncentracije  $S_8$ , vremena kontakta i temperature, na proces adsorpcije  $S_8$  iz ulja. Laboratorijski eksperimenti su izvršeni na pilot postrojenju (Slika 32), perkolacionim postupkom obrade ulja kroz kolonu od nerđajućeg čelika sa VSA (3 mas. % u odnosu na masu ulja) pri protoku od oko 200 ml/min. U cilju dostizanja ravnoteže na različitim temperaturama procesa, u svim eksperimentima je vreme kontakta bilo ograničeno na 1000 min. Tokom procesa, u definisanim vremenskim intervalima, ulje je uzorkovano i analiziran je sadržaj  $S_8$  (Slika 34).



**Slika 34.** Šematski dijagram eksperimenata na pilot postrojenju [117].

Adsorbovane količine  $S_8$  po jedinici mase VSA u različitim vremenskim intervalima,  $q_t$  (mg/g) i u stanju ravnoteže,  $q_e$  (mg/g) izračunate su prema jednačinama 21 i 22. U okviru ravnotežne studije korišćen je Lengmirov i Frojndlihov model adsorpcionih izoterma, dok je za određivanje kinetičkih parametara adsorpcije korišćen pseudo-prvi model, pseudo-drugi model i Veber-Moris-ov model unutarčestične difuzije. Mehanizam vezivanja molekula  $S_8$  za površinu VSA postuliran je određivanjem energije aktivacije ( $E_a$ ) procesa iz kinetičkih podataka korišćenjem Arenijusove jednačine (jednačina 49).

#### 2.4.6.4 Tretman ulja iz 35 kV energetskog transformatora na terenu (on-site)

Na osnovu adsorpcionih eksperimenata, izvedenih na manjoj laboratorijskoj koloni (*lab-scale set up*) i pilot postrojenju (*pilot-scale set up*), verifikacija postupka obrade ulja sa  $S_8$  primenom VSA, izvedena je na terenu, na ulju iz 35 kV energetskog transformatora na licu mesta (Slika 35).



**Slika 35.** Energetski transformator nominalnog napona 35 kV sa korozivnim uljem, tretiranim sa VSA na terenu [115].

Primenom perkolacionog procesa, izvršen je tretman ulja u količini od 1788 kg (sa 16,2 mg/kg  $S_8$ ), cirkulacijom kroz kolonu od nerđajućeg čelika, dimenzija 120x40 cm, napunjenju sa 38 kg VSA (2 mas. %), na temperaturama od 75-80°C i protokom ulja od 1200 l/h (Slika 36). Broj prolaza celokupne količine ulja kroz sloj adsorbenta iznosio je 9, u ukupnom vremenu kontakta od oko 1000 min.



**Slika 36.** Kolone za obradu korozivnog ulja na terenu, punjene VSA.

Efikasnost primenjenog procesa na terenu praćena je merenjem sadržaja  $S_8$  u ulju i ASTM D 1275-15 testom korozije srebra, tokom i nakon tretmana, kao i merenjem karakteristika ulja (faktor dielektričnih gubitaka ulja, električna otpornost ulja, međufazni napon ulje-voda, kiselinski broj, sadržaj vode rastvorene u ulju) pre i nakon tretmana i poređenjem sa graničnim vrednostima standarda IEC 60422, za ulja u eksploataciji.

Pored toga, kinetika procesa adsorpcije na terenu, analizirana je primenom kinetičkih modela pseudo-prvog reda (jednačina 33) i pseudo-drugog reda (jednačina 37). Dobijeni podaci su upoređeni sa podacima kinetičke studije na pilot postrojenju, na ulju sa približno istom početnom koncentracijom  $S_8$  u ulju (oko 15 mg/kg) i sa istom količinom upotrebljenog adsorbenta (2 mas. %, Tabela 8, Tretman br. 1).

#### 2.4.7 Razvoj nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih ulja prema srebru

Eksperimentalni postupak u okviru II faze istraživanja podrazumevao je razvoj nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih ulja prema srebru.

Istraživanje je bilo inicirano velikim brojem eksperimentalnih rezultata sa inhibiranim mineralnim uljima (sa visokim koncentracijama korozivnog sumpornog jedinjenja, DBDS-a), koja su nakon standardnog ASTM D 1275-15 testa korozije bila ocenjena kao *nekorozivna* prema srebru. Kako bi se razvila nova metoda korozije srebra, koja je dovoljno osetljiva na prisustvo DBDS-a, i adekvatno simulirali operativni uslovi rada transformatora, prvi korak u istraživanju predstavljala je analiza mehanizama degradacije DBDS-a, u zavisnosti od temperature i sadržaja kiseonika (detaljnije opisani u poglavlju 4).

Prethodna istraživanja u okviru CIGRE TB 625, pokazala su, da na višim temperaturama (blizu i jednakim 150°C) i u uslovima visokog sadržaja kiseonika u ulju (u rasponu od 1,0% do 2,5%, slično uslovima kod transformatora sa disanjem), degradacija DBDS-a postaje izraženija nego u uslovima sa niskim sadržajem kiseonika, i da naknadno povećanje kiseonika podstiče taloženje sulfida metala [10]. Pored toga, primećeno je da je, inhibiranim uljima koje sadrže DBDS, potrebno mnogo duže vreme grejanja da bi postala korozivna, kao i da kiseonik, rastvoren u ulju, može promeniti mehanizam degradacije DBDS-a.

U okviru eksperimentalnih istraživanja taloženja srebro(I)-sulfida na povišenoj temperaturi (150°C), u uslovima različitog sadržaja kiseonika i u različitim vremenima termičkog starenja, izvršena su tri različita seta ispitivanja korozivnosti ulja prema srebru. Testovi su izvršeni na inhibiranim uljima iz tri realna 375 MVA, 300/21 kV generatorska (*step-up*) transformatora u pogonu (sa disanjem), sa visokim koncentracijama DBDS-a (157, 210 i 195 mg/kg) i bez metal pasivatora (Irgamet 39®). Ulja su, prema standardnim DIN 51353 (na 100°C) i ASTM D 1275-15 (na 150°C) testovima korozije srebra bila ocenjena kao *nekorozivna*.

Eksperimenti su postavljeni tako da se varira sadržaj kiseonika: od niskog (u prvom setu), umerenog (u drugom setu) do visokog (u trećem setu eksperimenata):

- U okviru prvog seta eksperimenata, trajanje standardnog ASTM D 1275-15 testa je produženo (sa 48 sati na 72 i 144 sata) sa ciljem da se poveća reaktivnost DBDS-a (kao sekundarnog inhibitora) u uslovima niskog sadržaja kiseonika (0,1-1%), u ulju koje sadrži DBPC, kao primarni inhibitor. Istraživanja u okviru ovog seta izvršena su u ASTM bocama, sa PTFE navojem, koji onemogućava prodor gasova iz vazduha (oksidaciju ulja), tokom testa grejanja (Slika 37, levo). Za pripremu uzoraka korišćen je azot visoke čistoće (5.0). Srebrne trake (čistoće 99,9%) su pripremljene u skladu sa ASTM D 1275-15 standardom. Pre testa, trake su isečene, ispolirane i očišćene acetonom. Uzorci ulja zajedno sa srebrnim pločicama, su podvrgnuti grejanju u peći na 150°C tokom 72 i 144 sata.
- Eksperimenti u okviru drugog seta podrazumevali su „test srebrne trake u viali“ (TSTV), sa umerenim ali većim sadržajem rastvorenog kiseonika u ulju, u odnosu na produžene ASTM testove korozije srebra (u prvom setu). Testovi su izvršeni u vialama zapremine 50 ml sa silikonskom septom koja dozvoljava ograničeni dotok kiseonika (Slika 37, desno). Količina ulja i srebra je bila umanjena (1:2) u odnosu na standardni DIN 51353 test metodi, pri čemu je odnos ulje/srebro ostao nepromenjen u odnosu na standardni test, DIN 51353. Pre testa grejanja (tj. termičkog starenja ulja), otvorene viala sa uljem (50 ml) su ostavljene na vazduhu 30 min, kako bi se, na samom početku testa, obezbedila visoka koncentracija kiseonika, koja će promovisati degradaciju DBDS-a. Nakon toga, zatvorene viala sa uljem su podvrgnute grejanju u peći na 150°C tokom 48, 72, 96 i 120 sati.



**Slika 37.** Standardni ASTM D 1275-15 test korozije srebra u okviru prvog seta – levo i TSTV u okviru drugog seta – desno [118].

- Treći set eksperimenata podrazumevao je modifikovani ASTM D 1275-15 test korozije srebra u uslovima povišenog sadržaja kiseonika i dužeg trajanja, u odnosu na standardni ASTM D 1275-15 test korozije. Modifikovani ASTM D 1275-15 testovi su izvršeni u bocama od 250 ml, sa GL 45 poklopcima sa navojem i silikonskim zaptivkama (obloženim PTFE), maksimalne temperature do 200 °C. Čepovi su probušeni i tri igle su ostavljene u rupama, kako bi se omogućio kontinualan ulazak kiseonika i „disanje“ ulja tokom testa (Slika 38). Ovakvi uslovi testa predstavljaju simulaciju realnih uslova kod transformatora u pogonu sa konzervatorom (sistemi sa disanjem). 220 ml ulja je podvrgnuto grejanju na 150°C u peći tokom 48, 72 i 144 sata.



**Slika 38.** Modifikovani ASTM D 1275-15 testovi korozije srebra u okviru trećeg seta[118].



U produženim i modifikovanim ASTM D 1275-15 testovima korozije srebra, vreme termičkog starenja i sadržaj kiseonika su se razlikovali od onih u standardnom ASTM testu, dok je TSTV dizajnirana kao probna test metoda sa ciljem da se unapredi postojeća DIN 51353 metoda, primenom viših temperatura i dužeg vremena, zadržavajući isti odnos ulje/srebro ali uz blago povećanje sadržaja kiseonika, u odnosu na standardni DIN 51353 test.

Nakon svakog seta eksperimenata analiziran je sadržaj rastvorenog kiseonika u ulju i sadržaj DBDS-a metodom gasne hromatografije (poglavlje 8.3.1.) kao i sadržaj sumpora na srebrnoj pločici nakon testova grejanja, SEM-EDS metodom (poglavlje 8.3.6.).

Kako bi se ispitalo formiranje depozita srebro-sulfida u uslovima sa različitim sadržajem kiseonika: u standardnim (do 0,5%) i modifikovanim (od 1-2%) ASTM testovima korozije, dodatno je izvršeno ispitivanje dva ulja koja sadrže umerenu (88,7 mg/kg) i nižu (40,7 mg/kg) koncentraciju DBDS-a.

#### **2.4.8 Procena rizika transformatora od korozije srebra**

Rezultati modifikovanih ASTM D 1275-15 testova korozije srebra analizirani su sa aspekta procene rizika transformatora od korozije srebra, sa ciljem da se postojeća dijagnostika, procena korozivnosti mineralnih ulja prema srebru i procena rizika od havarije transformatora, izazvane korozijom srebra, unaprede.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1 ISPITIVANJE EFIKASNOSTI METAL PASIVATORA U ZAŠTITI SREBRA

Rezultati ispitivanja efikasnosti metal pasivatora (Irgamet 39<sup>®</sup>) u zaštiti srebra, u pasiviranim uljima koja sadrže S<sub>8</sub> (ulje A) i druge reaktivne disulfide, izuzev DBDS-a (ulje B), nakon standardnog ASTM D 1275-15 testa korozije srebra, prikazani su u Tabeli 10.

**Tabela 10.** Rezultati efikasnosti Irgamet 39<sup>®</sup> u zaštiti srebra u uljima sa različitim korozivnim jedinjenjima sumpora [118].

Karakteristika	Ulje A (sa S <sub>8</sub> )		Ulje B (sa drugim reaktivnim disulfidima) <sup>1</sup>	
	Početno	Nakon 48 sati	Početno	Nakon 48 sati
Korozivni sumpor, mg/kg	17,9	1,6	32,0	34,1
Irgamet 39 <sup>®</sup> , mg/kg	252	137	210	172
ASTM D1275-15 test korozije srebra, 150°C, 48 sati	Korozivno		Korozivno	
SEM-EDS (mas. % S <sup>2</sup> )	11,28 – 11,52		1,03 – 1,43	

<sup>1</sup>Izuzev DBDS-a; <sup>2</sup>Maseni procenat sumpora na srebrnoj pločici, SEM-EDS metodom (opseg od 6 mernih polja);

Na Slici 39. prikazan je izgled srebrnih pločica nakon standardnog ASTM D 1275-15 testa korozije.



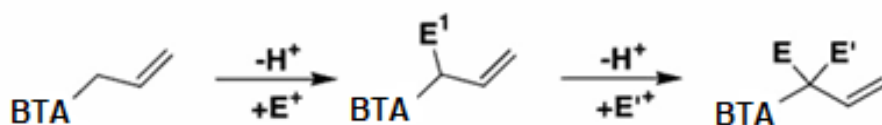
**Slika 39.** Izgled srebrnih pločica nakon ASTM D 1275-15 testa korozije: Ulje A – levo i Ulje B – desno [118].

Dobijeni rezultati su potvrdili nisku efikasnost Irgamet 39<sup>®</sup> u zaštiti srebra kod ulja sa S<sub>8</sub> (Ulje A) jer je ulje nakon testa ocenjeno kao *korozivno*. Veliki utrošak S<sub>8</sub> tokom testa (sa 17,9 na 1,6 mg/kg) je u korelaciji sa visokim masenim procentom sumpora na srebrnoj pločici (oko 11 mas. % S) usled formiranja depozita srebro(I)-sulfida.

Isti fenomen primećen je i kod ulja sa drugim reaktivnim disulfidima (Ulje B), ali sa nižim mas. % sumpora na srebrnoj pločici. Prema ASTM D 1275-15 standardu, ukoliko je sadržaj mas. % sumpora *iznad 1*, ulje se ocenjuje kao *korozivno*. Niska potrošnja disulfida tokom testa (na 150°C) može se objasniti njihovom regeneracijom iz tiola.

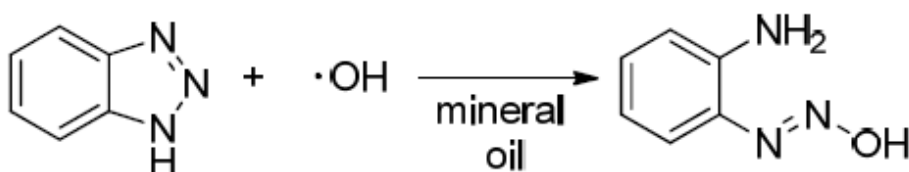
Utrošak metal pasivatora, Irgamet 39<sup>®</sup>, nakon starenja ulja u oba eksperimenta, može se objasniti njegovom ulogom da deaktivira uljno-rastvorna kompleksna jedinjenja metala i ugljovodonika, da reaguju sa metalnim površinama (bakra ili srebra). Sekundarna funkcija je antioksidativna u hemijskim reakcijama molekula benzo-triazola (BTA) sa karbonilnim jedinjenjima. Mehanizam oksidativne degradacije pasivatora je eliminacija vodonika iz molekula

BTA i supstitucija elektrofilnim grupama, odnosno karbonilnim jedinjenjima (aldehidi i ketoni) nastalim tokom oksidacije ulja (E) [119], [120] (Slika 40):



**Slika 40.** Generisanje vodonika eliminacijom vodonika iz molekula benzo-triazola (BTA) [119].

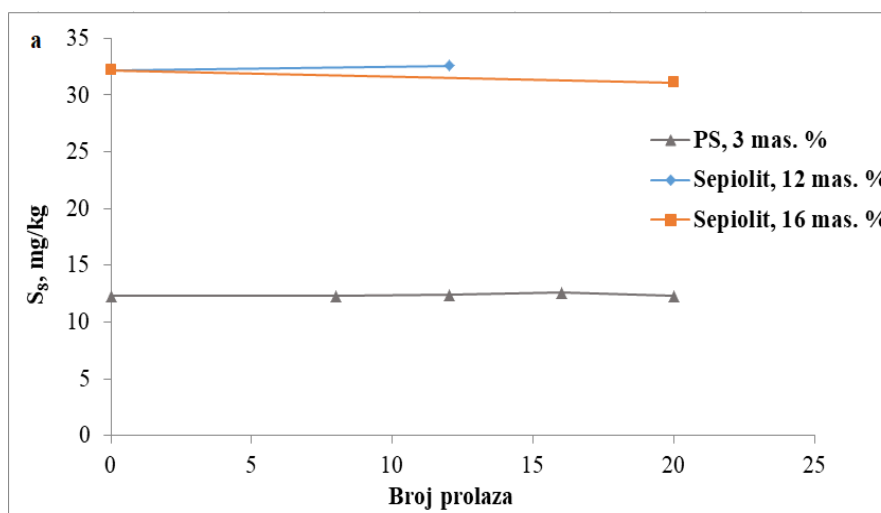
Drugi autori predlažu put degradacije koji zavisi od koncentracije nukleofilnih grupa u razgradnji hidroperoksida [121], koji može biti manje zastupljen u mehanizmu oksidacije ulja slobodnim radikalima (Slika 41).

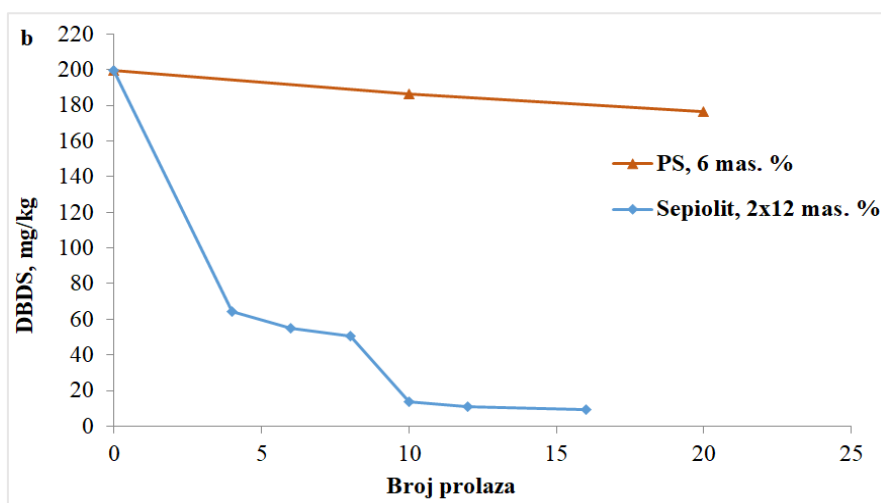


**Slika 41.** Mehanizam razgradnje BTA [121].

### 3.2 ISPITIVANJE EFIKASNOSTI PRIRODNIH ADSORBENATA U UKLANJANJU S<sub>8</sub> I DBDS IZ ULJA

Rezultati ispitivanja efikasnosti prirodnih adsorbenata (koji se efikasno primenjuju u procesima regeneracije ulja) na bazi silicijum-dioksida (PS) i magnezijum-silikata (Sepiolit, Ultrasorb) u uklanjanju S<sub>8</sub> i DBDS iz ulja, u okviru preliminarnih ispitivanja na malim staklenim kolonama (*lab-scale set up*), prikazani su na Slici 42.





**Slika 42.** Promena koncentracija  $S_8$  (a) i DBDS-a (b) u uljima tokom tretmana prirodnim adsorbentima (*lab-scale set up*).

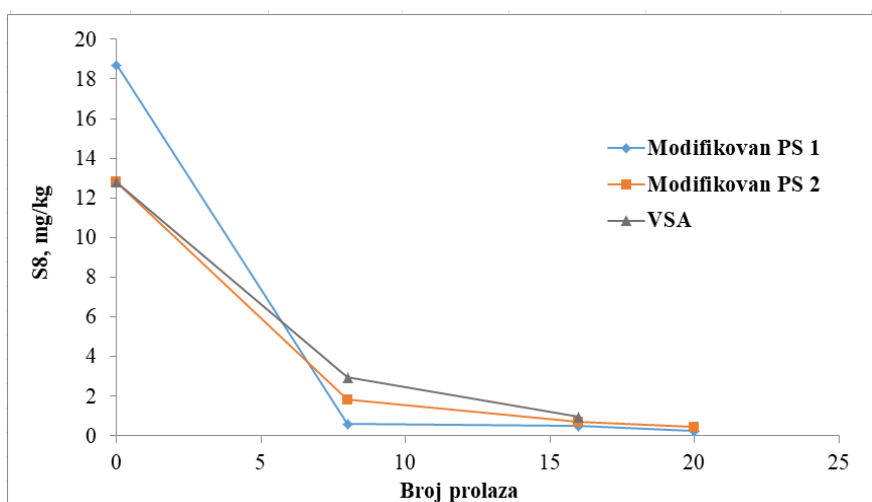
Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da su ispitani prirodni adsorbenti potpuno neefikasni u uklanjanju  $S_8$  iz ulja (Slika 42a).

Sa druge strane, prirodni adsorbent Sepiolit je efikasan u uklanjanju DBDS-a iz ulja, obzirom da je koncentracija DBDS-a u značajnoj meri snižena (sa 199,4 mg/kg na 9,2 mg/kg, Slika 42b) [115], dok je PS pokazao nisku efikasnost u uklanjanju visokih koncentracija DBDS-a (sa 199.8 mg/kg na 176,7 mg/kg).

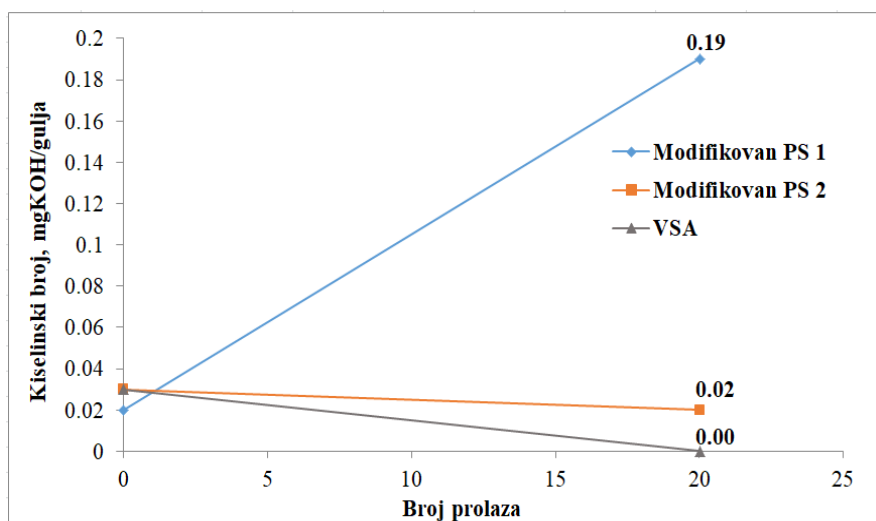
### 3.3 ISPITIVANJE EFIKASNOSTI MODIFIKOVANIH ADSORBENATA U UKLANJANJU $S_8$ IZ ULJA

Tokom razvoja metode za sintezu visoko selektivnog adsorbenta (VSA) za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora iz ulja, pre svega  $S_8$ , korozivna ulja su tretirana različitim, sintetisanim modifikovanim adsorbentima (modifikovani PS) radi utvrđivanja njihove efikasnosti. Načini modifikacije PS detaljnije su opisani u poglavlju 8.4.4. Maseni procenat adsorbenata u odnosu na masu ulja iznosio je 3 %, kod sva 3 eksperimenta.

Rezultati ispitivanja sadržaja  $S_8$  i kiselinskog broja ulja prikazani su na Slikama 43 i 44.



**Slika 43.** Promena koncentracije  $S_8$  tokom tretmana ulja sa modifikovanim adsorbentima (*lab-scale set up*).



**Slika 44.** Promena kiselinskog broja ulja tokom tretmana ulja sa modifikovanim adsorbentima (*lab-scale set up*).

Na osnovu rezultata ispitivanja efikasnosti 3 modifikovana adsorbenta (modifikovan PS 1, PS 2 i VSA) u uklanjanju  $S_8$  iz ulja (Slika 43), može se zaključiti da su sva 3 modifikovana adsorbenta pokazala visoku efikasnost u uklanjanju  $S_8$ , sa krajnjom koncentracijom  $S_8$  ispod 1 mg/kg. Uklanjanje  $S_8$  iz ulja je omogućeno zahvaljujući inkorporiranim jonima srebra, koji hemijski reaguju sa molekulima elementarnog sumpora iz ulja (jednačina 53), gradeći nerastvorno jedinjenje srebro(I)-sulfid ( $Ag_2S$ ). Na ovaj način se  $S_8$  trajno uklanja iz ulja hemijskom adsorpcijom.

Sa Slike 43 se uočava, da najveću efikasnost u uklanjanju  $S_8$  iz ulja pokazuje modifikovan PS 1 (izmerena koncentracija  $S_8$  nakon tretmana iznosila je 0.23 mg/kg), dok je, sa druge strane, nakon tretmana ulja ovim adsorbentom uočen najveći porast kiselih produkata starenja u ulju (od 0.19 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>u</sub>, Slika 44). To se objašnjava činjenicom da modifikovan PS 1 sadrži slobodne inkorporirane jone srebra, koji efikasno uklanjaju  $S_8$  iz ulja hemisorpcijom, ali bez amonijum jona koji bi neutralisali nastale kisele nus produkte hemijske reakcije.

Nešto niža efikasnost druga dva modifikovana adsorbenta (modifikovan PS 2 i VSA) u uklanjanju  $S_8$  iz ulja (0.46 i 0.97 mg/kg redom) se objašnjava prisustvom amonijaka, koji u određenoj meri inhibira hemijsku reakciju jona srebra i sumpora, vezujući jone srebra u kompleksno jedinjenje sa jedne strane, dok, sa druge strane, efikasno neutrališe nastale kisele nus produkte.

Kao što je objašnjeno u poglavlju 8.4.3, nus proizvod postupka uklanjanja  $S_8$  iz ulja (u reakciji srebra i sumpora) su kiseline. Kiselost ulja koja potiče od nitrata, nakon hemijske reakcije sumpora sa srebrom, efikasno se može neutralisati amonijakom.

Rezultati ispitivanja kiselinskog (neutralizacionog) broja ulja, pre i nakon tretmana sa 3 modifikovana adsorbenta, pokazala su da najveću efikasnost u uklanjanju kiselih produkata iz ulja ima VSA, kao i da je koncentracija amonijaka koju sadrži VSA optimalna i dovoljna za efikasnu neutralizaciju kiselih nus – produkata (Slika 44). Pored toga, koncentracija dodatog amonijaka nije u višku, kada može da smanji mobilnost jona srebra a samim tim i efikasnost uklanjanja  $S_8$ , usled formiranja kompleksnih soli sa srebrom.

Komparativna analiza primene 3 modifikovana adsorbenta na bazi silicijum-dioksida (modifikovan PS 1, PS 2 i VSA) pokazala je da najveću efikasnost u uklanjanju elementarnog sumpora i nus produkata (kiselina) ima VSA, što ga čini visoko – selektivnim za datu primenu. Stoga je, predmet daljeg istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bio VSA.

### 3.4 KARAKTERIZACIJA ADSORBENATA - PS I VSA

#### 3.4.1 Određivanje specifične površine i poroznosti (BET)

Rezultati ispitivanja teksturalnih karakteristika adsorbenata PS i VSA (specifične površine, zapremine pora kao i raspodele veličina pora), prikazani su u Tabeli 11.

**Tabela 11.** Teksturalne karakteristike adsorbenata PS i VSA [115].

Adsorbent	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{total}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{meso}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$D_{\text{sr}}, \text{nm}$	$D_{\text{max}}, \text{nm}$
PS	35,54	0,2222	0,2222	18,2	24,6
VSA	29,28	0,2026	0,2025	19,2	25,1

Legenda:  $S_{\text{BET}}$  - specifična površina;

$V_{\text{total}}$  - ukupna zapremina pora;

$V_{\text{meso}}$  - zapremina mezopora, pore između 1.7 – 300 nm;

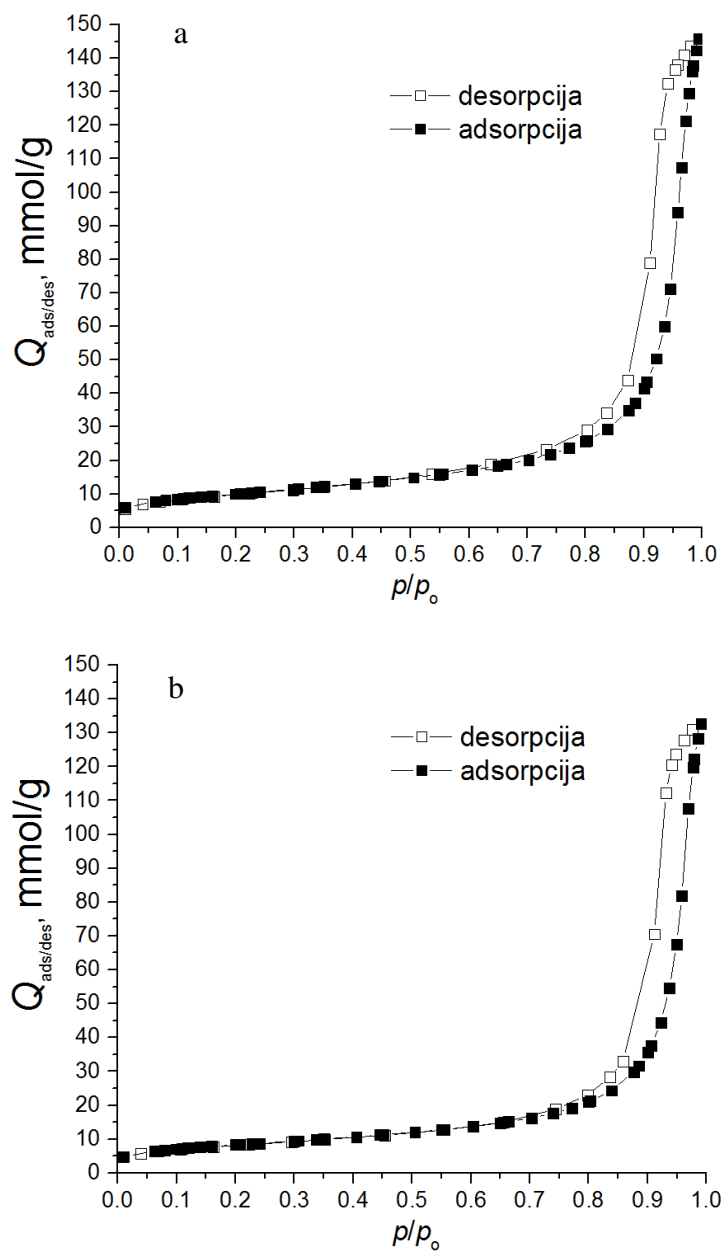
$D_{\text{sr}}$  - srednji prečnik pora;

$D_{\text{max}}$  - prečnik pora koje zauzimaju najveći deo zapremine;

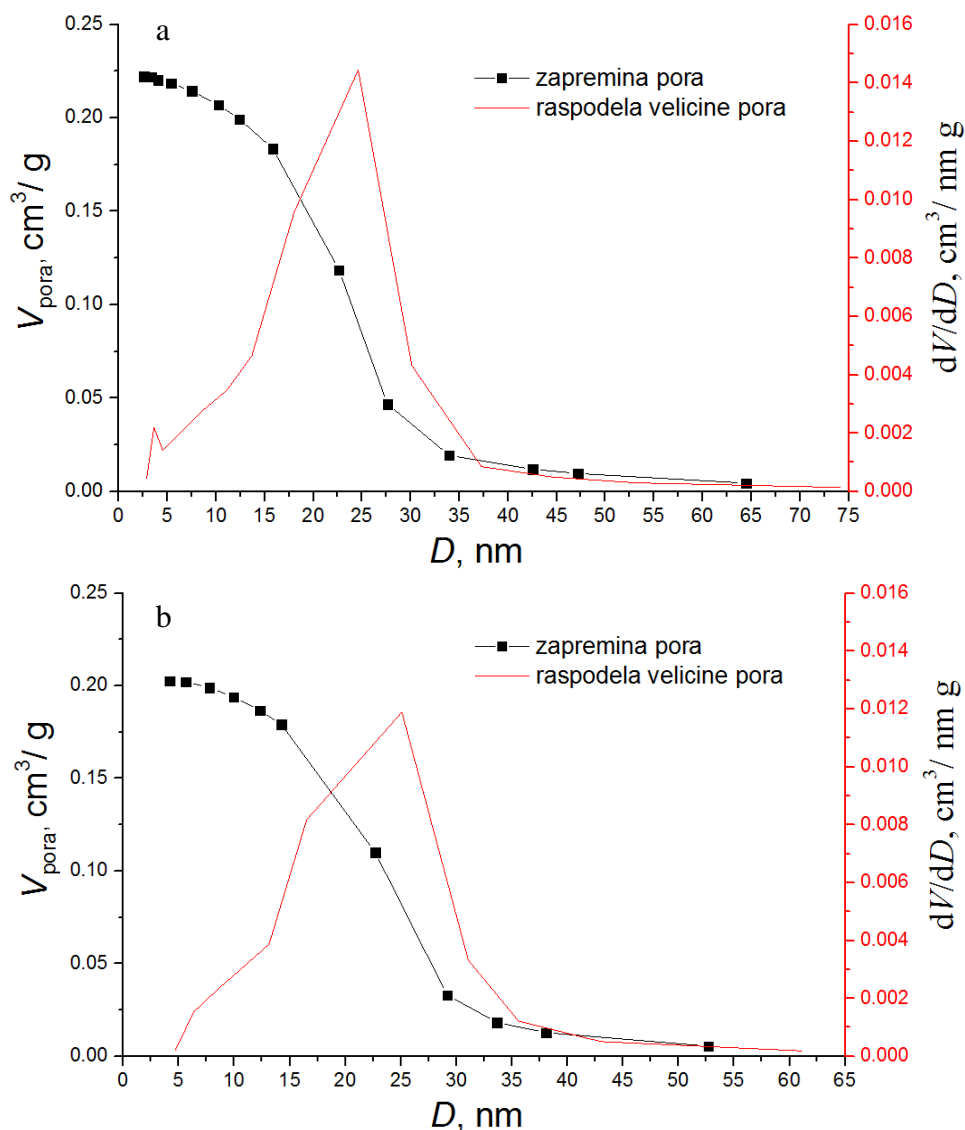
Na osnovu rezultata teksturalnih karakteristika PS i VSA, prikazanih u Tabeli 11, može se zaključiti da se specifična površina i ukupna zapremina pora smanjuju modifikacijom PS, obzirom da su kod VSA izmerene niže vrednosti navedenih parametara (29,28  $\text{m}^2/\text{g}$  i 0.2026  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) u odnosu na PS (35,54  $\text{m}^2/\text{g}$  i 0.2222  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Sa druge strane, veličina pora ostaje gotovo nepromenjena nakon modifikacije PS, jer su kod oba adsorbenta izmerene približno iste vrednosti  $D_{\text{max}}$ .

Iako površina VSA nije uvećana modifikacijom PS, njegov kapacitet da reaguje sa jonima srebra je visok. Deponovani joni srebra na površini adsorbenta su značajno uticali na performanse adsorbenta. Rezultati prikazani u poglavlju 9.3, su pokazali da modifikovane funkcionalne grupe silicijum-dioksida sa vezanim srebrom uklanjaju sumpor iz ulja hemijskom reakcijom (jednačina 53), a ne adsorpcijom koja zavisi od površine adsorbenta.

Adsorpciono-desorpciona izoterma azota i raspodela veličine pora, adsorbenata PS i VSA, prikazani su na Slikama 45 i 46. Tip IV sorpcione izoterme sa histerezisom pokazuje da oba adsorbenta imaju tipične mezostrukture (Slika 45a i 45b), što potvrđuju vrednosti ukupne zapremine pora ( $V_{\text{total}}$ ) i zapremine mezopora ( $V_{\text{meso}}$ , Tabela 11).



**Slika 45.** Adsorpciono-desorpciona izoterma azota: PS (a) i VSA (b) [115].



**Slika 46.** Ukupna zapremina pora i raspodela veličine pora po zapremini: PS (a) i VSA (b) [115].

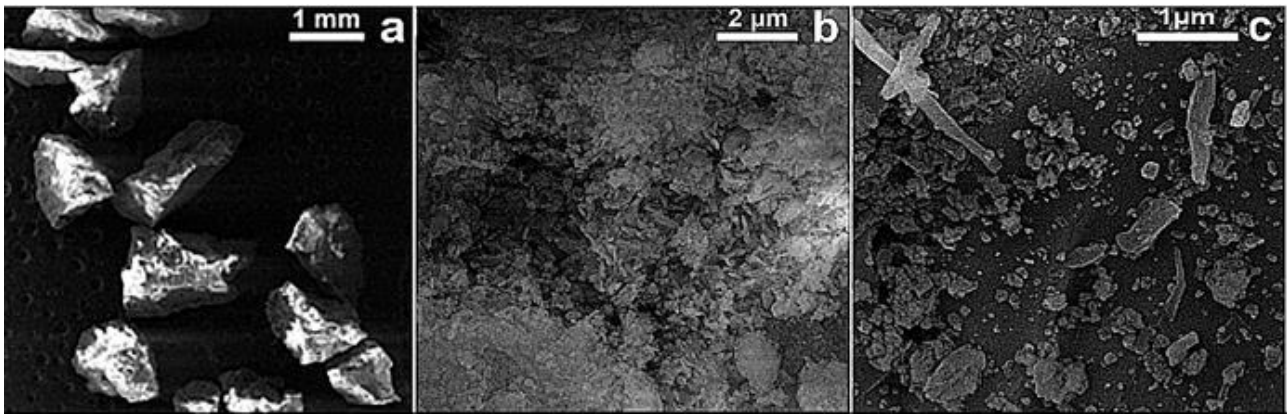
Raspodela veličine pora izračunata je primenom BJH metode ( $D_{\text{max}}$ ) iz desorpcione grane izoterme i pokazuje oštar pik na oko 25 nm, kod oba adsorbenta (Slika 46a i 46b).

Na osnovu izmerenih vrednosti površine i veličine pora, oba adsorbenta se mogu klasifikovati kao mezoporozni materijali.

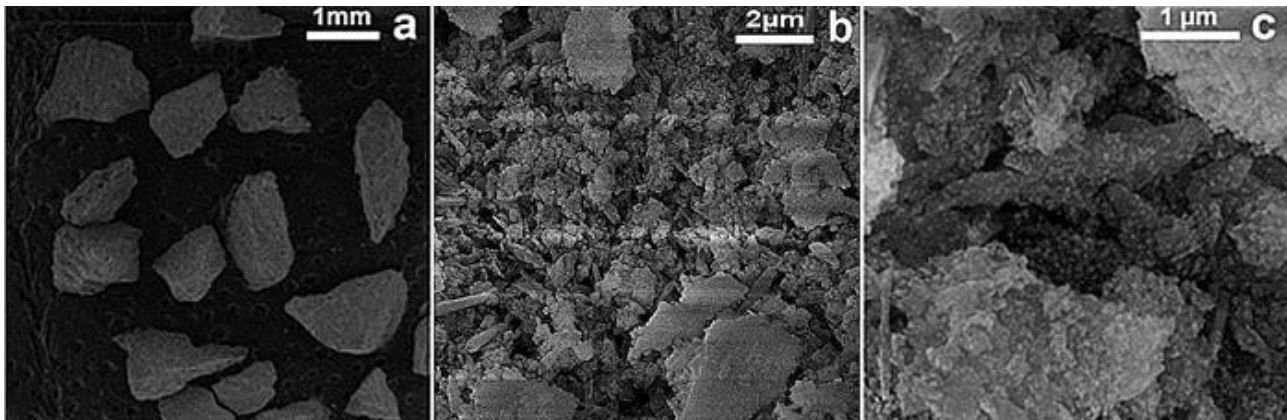
### 3.4.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM)

FESEM mikrografije adsorbentata PS (pre modifikacije) i VSA (nakon modifikacije), tj. impregnacije i sorpcije jona srebra, prikazane su na Slikama 47 i 48.





**Slika 47.** FESEM mikrografija adsorbenta PS (pre impregnacije jonima srebra) – na različitim uvećanjima: (a) 37x; (b) 20 kx and (c) 50 kx [117].



**Slika 48.** FESEM mikrografija VSA (nakon impregnacije jonima srebra) – na različitim uvećanjima: (a) 37x; (b) 20 kx and (c) 50 kx [117].

Na osnovu FESEM analize površine adsorbenata pre (PS) i nakon (VSA) sorpcije Ag jona pri manjim uvećanjima, uočeni su aglomerati nepravilnog oblika dimenzija većih od 1 mm (Slika 47a i 48a). Pri većim uvećanjima uočeno je da se i kod PS i VSA aglomerati sastoje od štapićastih čestica nepravilnog oblika (slike 47b i 48b). Kod VSA, primećeno je da su ove čestice znatno izduženije u odnosu na primarne čestice adsorbenta PS. Daljom analizom VSA, pri najvećim uvećanjima zapaža se postojanje sfernih klastera nano dimenzija na površini primarnih čestica (Slika 48c). Ovaj fenomen nije primećen u slučaju morfologije PS (Slika 47c). Stoga se može zaključiti da su ovi sferni klasteri, prečnika od približno 60 nm, nanočestice srebra nastale modifikacijom PS, tj. impregnacijom jona srebra vodenim rastvorom srebro nitrata [120].

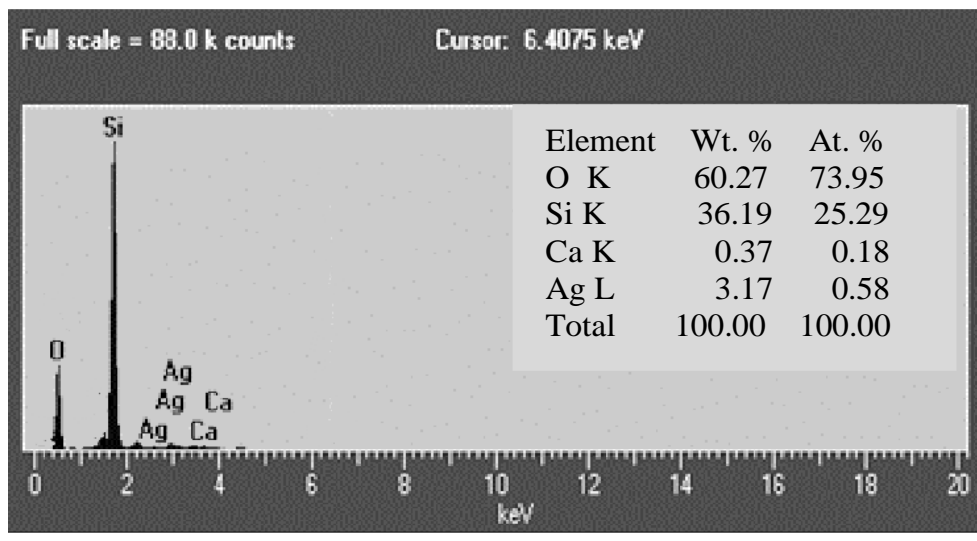
### 3.4.3 Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS)

EDS analiza hemijskog sastava VSA potvrdila je prisustvo inkorporiranih jona srebra (Tabela 12, Slika 49).

**Tabela 12.** EDS elementarna analiza hemijskog sastava VSA.

Adsorbent	mas. %			
	O	Si	Ag	Ca
VSA	60,27	36,19	3,17	0,37

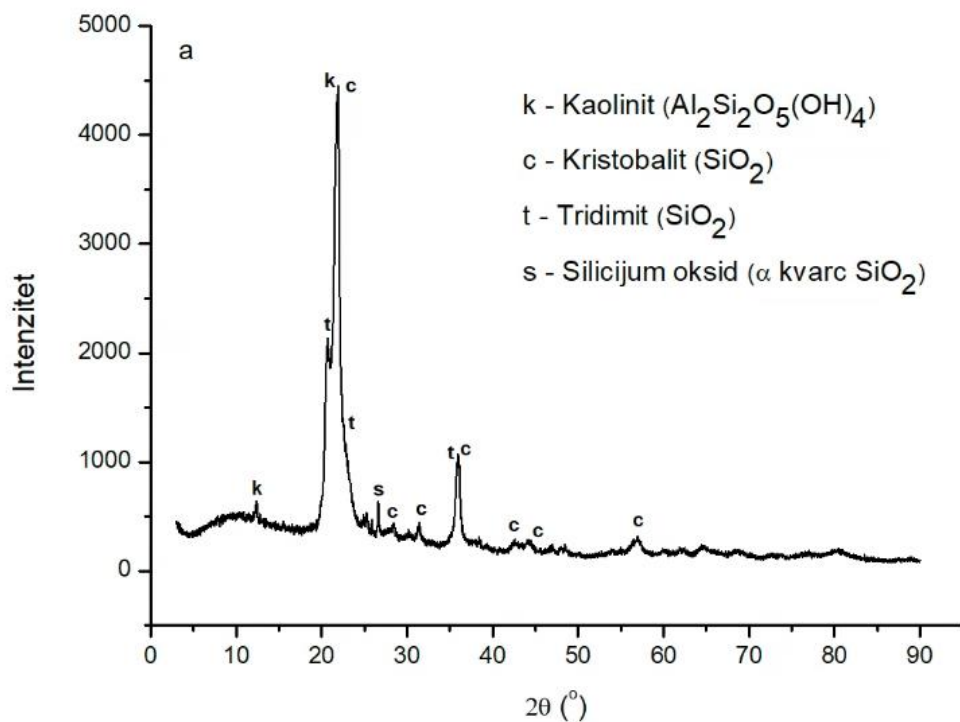
Glavne komponente VSA su silicijum (36,19 mas.%) i kiseonik (60,27 mas.%), što odgovara hemijskoj formuli ( $\text{SiO}_2$ ), sa 3,17 mas.% srebra i manjom količinom kalcijuma (0,37 mas.%).

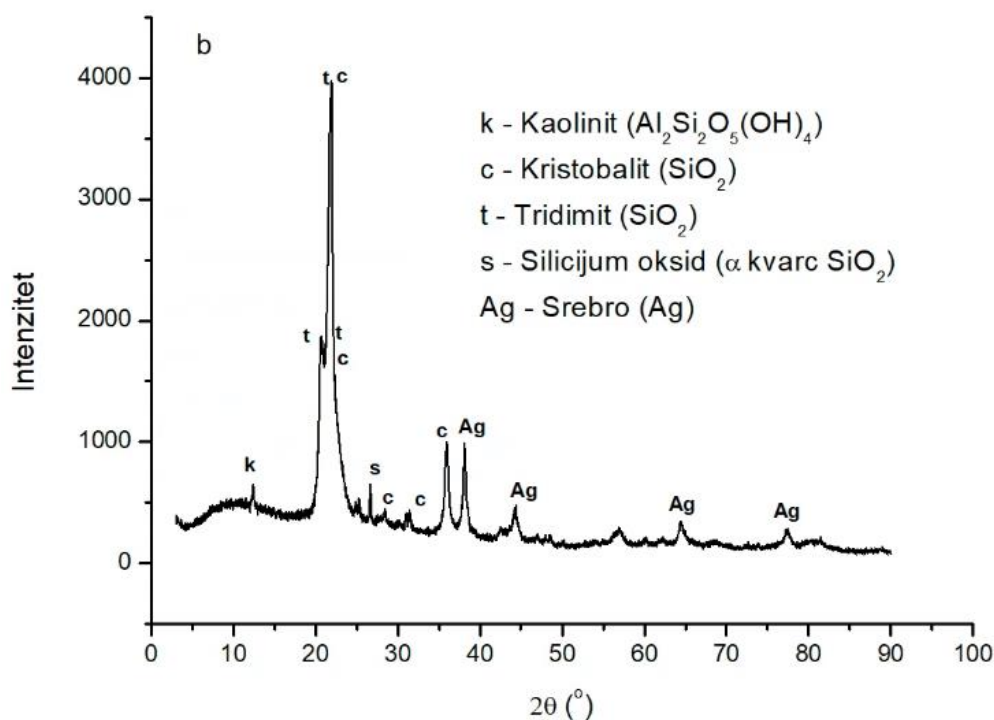


Slika 49. EDS spektar uzorka VSA [117].

### 3.4.4 Rendgenska difrakciona analiza XRD

Difrakcijom X zraka izvršena je fazna i strukturna analiza uzoraka PS i VSA. Rendgenski difrakcioni spektri PS i VSA prikazani su na Slici 50a i 50b.





**Slika 50.** XRD difraktogrami adsorbenata PS (a) i VSA (b) [117].

Kod oba uzorka identifikovane su refleksije tridimita,  $\text{SiO}_2$  (COD 901-3493), kaolinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  i kristobalita,  $\text{SiO}_2$  (COD 900-8230) u većim količinama i kvarca,  $\text{SiO}_2$  u veoma malim količinama. Pored toga, difraktogram VSA je pokazao veoma oštar pik na  $2\theta = 38,1^\circ$  i šire pikove niskog intenziteta na  $44, 64$  i  $77^\circ$  (slika 50b), u poređenju sa PS (slika 50a), što je dodatno potvrdilo prisustvo srebra kod VSA [117].

### 3.4.5 Fizičke karakteristike VSA

Fizička svojstva VSA kao što su: pH, tačka topljenja, tačka paljenja i nasipna gustina, prikazane su u Tabeli 12.

**Tabela 12.** Fizičke karakteristike VSA [117].

Osobina	Izmerena vrednost	Metoda
pH	6.94	EPA 9045D
Tačka topljenja ( $^\circ\text{C}$ )	>1600	VMK*
Tačka paljenja ( $^\circ\text{C}$ )	>500	VMK*
Nasipna gustina ( $\text{kg/m}^3$ )	730	ASTM C29

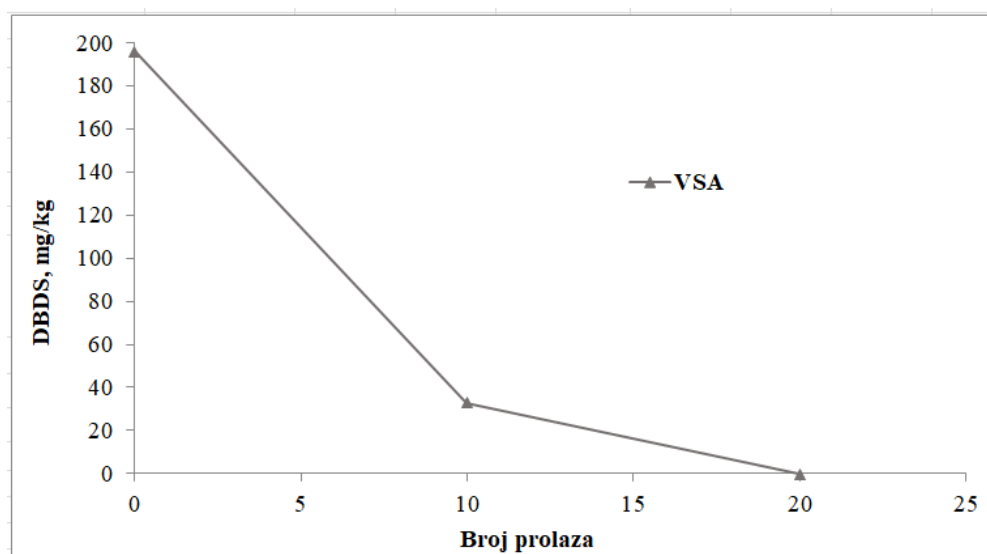
\*VMK - validna metoda kuće;

### 3.5 ADSORPCIONI PROCESI UKLANJANJA S<sub>8</sub> PRIMENOM VSA

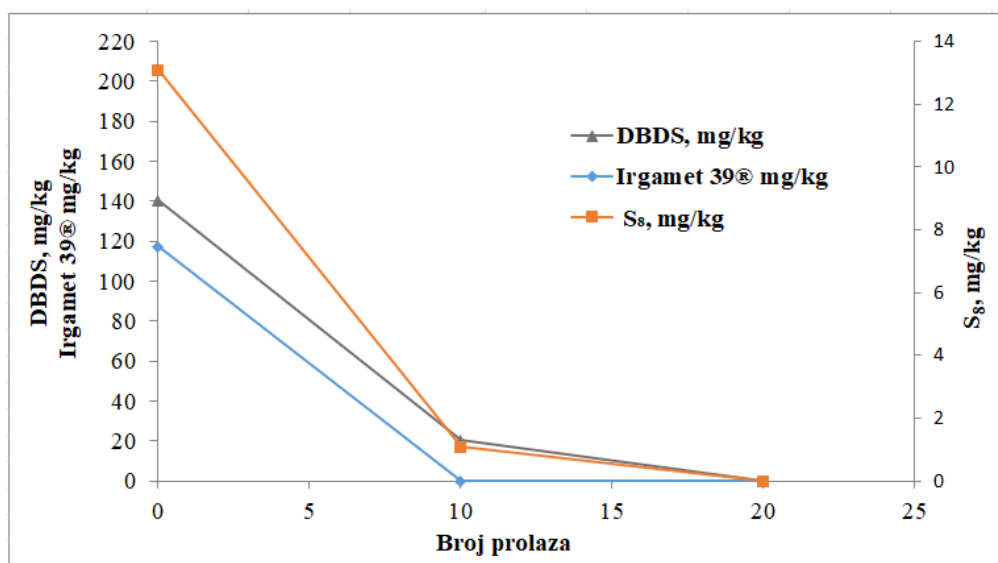
Rezultati ispitivanja efikasnosti VSA u uklanjanju korozivnih jedinjenja sumpora iz mineralnih ulja na maloj staklenoj koloni, pilot postrojenju i na terenu, obradom ulja iz 35 kV energetskog transformatora, prikazani su u narednim poglavljima.

#### 3.5.1 Adsorpcioni eksperimenti na maloj staklenoj koloni (*lab-scale set up*)

Efikasnost VSA u uklanjanju visokih koncentracija DBDS-a (195,7 mg/kg) kao i u simultanom uklanjanju S<sub>8</sub> (13,1 mg/kg), DBDS (140,6 mg/kg) i Irgamet 39<sup>®</sup> (117,5 mg/kg) iz ulja, ispitana je na malim staklenim kolonama, sa 6 % VSA u odnosu na masu ulja (Tabela 7). Rezultati su prikazani na Slikama 51 i 52.



Slika 51. Promena koncentracije DBDS-a u ulju tokom tretmana sa VSA (*lab-scale set up*).

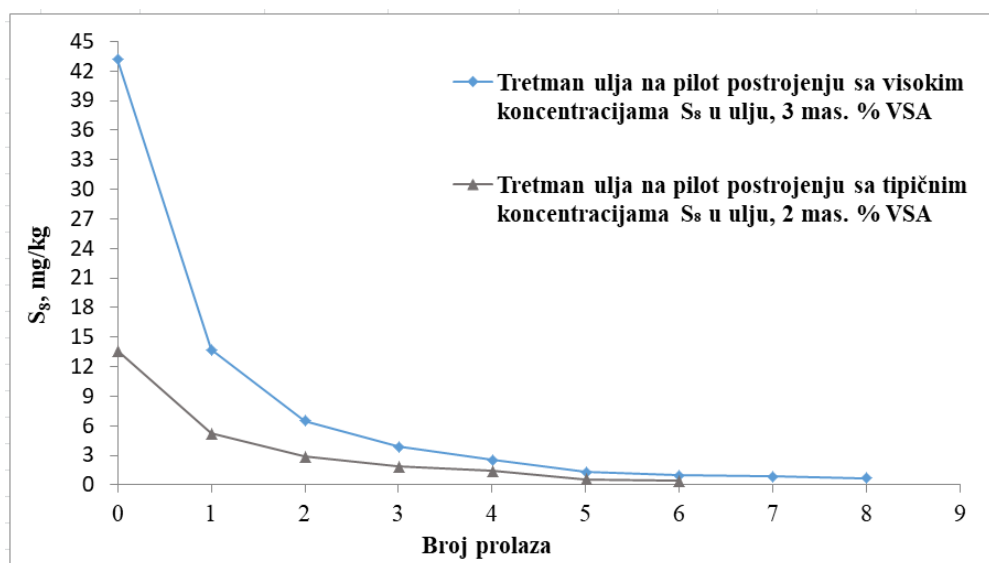


Slika 52. Promena koncentracije S<sub>8</sub>, DBDS-a i Irgamet 39<sup>®</sup> tokom simultanog uklanjanja sa VSA (*lab-scale set up*).

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je VSA, pokazao visoku efikasnost i u uklanjanju DBDS-a iz ulja (pored  $S_8$ ), kao i u simultanom (istovremenom) uklanjanju  $S_8$ , DBDS-a i Irgamet 39<sup>®</sup> iz ulja. Nakon 20 prolaza ulja kroz sloj adsorbenta, navedena jedinjenja su potpuno bila uklonjena iz ulja, tj. nisu bila detektovana u ulju [116].

### 3.5.2 Adsorpcioni eksperimenti na pilot postrojenju (*pilot-scale set up*)

Dalja optimizacija adsorpcionih procesa primene VSA u uklanjanju  $S_8$  iz ulja nastavljena je na pilot postrojenju (*pilot-scale set up*), tretmanom veće količine korozivnog ulja u odnosu na *lab-scale set up*. Izvršena su dva tretmana na uljima sa različitim početnim koncentracijama  $S_8$  u ulju: 13,6 mg/kg i 43,2 mg/kg, primenom 2 mas. % i 3 mas. % VSA redom (Tabela 8). Rezultati su prikazani na Slici 53.



**Slika 53.** Promena koncentracije  $S_8$  sa vremenom kontakta, tokom tretmana ulja sa VSA na pilot postrojenju (*pilot-scale set up*) [115].

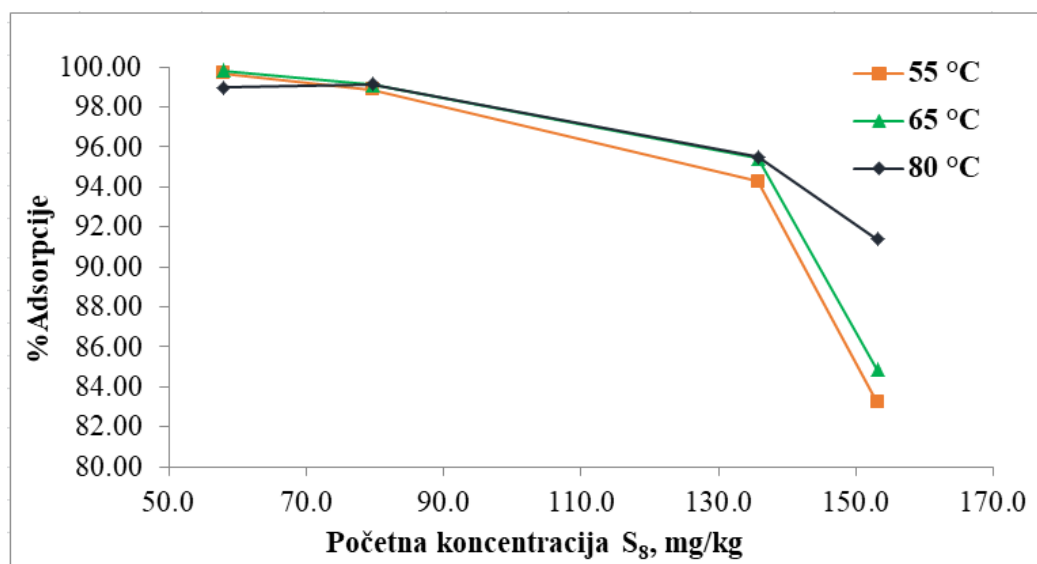
Rezultati dobijeni nakon tretmana ulja na pilot postrojenju, korišćenjem veće kolone od nerđajućeg čelika, potvrdili su visoku efikasnost VSA u uklanjanju  $S_8$  iz ulja, do finalnih koncentracija ispod 1 mg/kg (Slika 53). VSA u količini od 2 mas. % (u odnosu na masu obrađenog, tj. tretiranog ulja) efikasno je uklonio tipičnu koncentraciju  $S_8$  koja se može naći kod većine transformatorskih ulja u eksploataciji, do finalne koncentracije  $S_8$  od 0,47 mg/kg, nakon 6 ciklusa, tj. 600 minuta kontakta. Pored toga, potvrđena je i efikasnost VSA u uklanjanju visokih koncentracija  $S_8$  iz ulja, obzirom da je nakon samo 800 minuta kontakta ulja i VSA (u količini od 3 mas. %), finalna koncentracija  $S_8$  u ulju iznosila 0,71 mg/kg (Slika 53).

Usporedna analiza kinetike procesa adsorpcije  $S_8$  iz ulja, na pilot postrojenju (sa 13,6 mg/kg  $S_8$ ) i na terenu (sa 16,2 mg/kg  $S_8$ ), primenom kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, prikazana je u okviru poglavlja 9.5.4.

### 3.5.3 Adsorpcijski eksperimenti na pilot postrojenju u okviru kinetičke, ravnotežne i termodinamičke studije adsorpcije $S_8$ iz ulja

#### 3.5.3.1 Uticaj početne koncentracije $S_8$ u ulju

Efekat početne koncentracije  $S_8$  u ulju u opsegu od 79,7–153,1 mg/kg na adsorpciju, primenom VSA, ispitan je na tri različite temperature procesa: 55, 65 i 80 °C. Rezultati su prikazani na Slici 54.



Slika 54. Efekat početne koncentracije  $S_8$  [117].

Zbog iste količine adsorbenta koja je korišćena tokom ovog istraživanja u svim eksperimentima (3 mas. % u odnosu na masu ulja), sa Slike 54 se uočava da procenat adsorpcije opada sa povećanjem početne koncentracije  $S_8$  u ulju. Povećanje inicijalne koncentracije  $S_8$ , tj. prisustvo većeg broja molekula  $S_8$  u ulju po broju specifičnih „aktivnih mesta“ na površini adsorbenta (sa inkorporiranim jonima srebra) dovodi do zasićenja raspoloživih slobodnih mesta za adsorpciju.

Za početnu koncentraciju  $S_8$  od 79,7 mg/kg, procenat adsorpcije je iznosio približno 99,0% na svim temperaturama procesa, dok je za najvišu koncentraciju  $S_8$  od 153,1 mg/kg procenat adsorpcije iznosio 83,2%, 84,8% i 91,4% na 55, 65 i 80 °C redom.

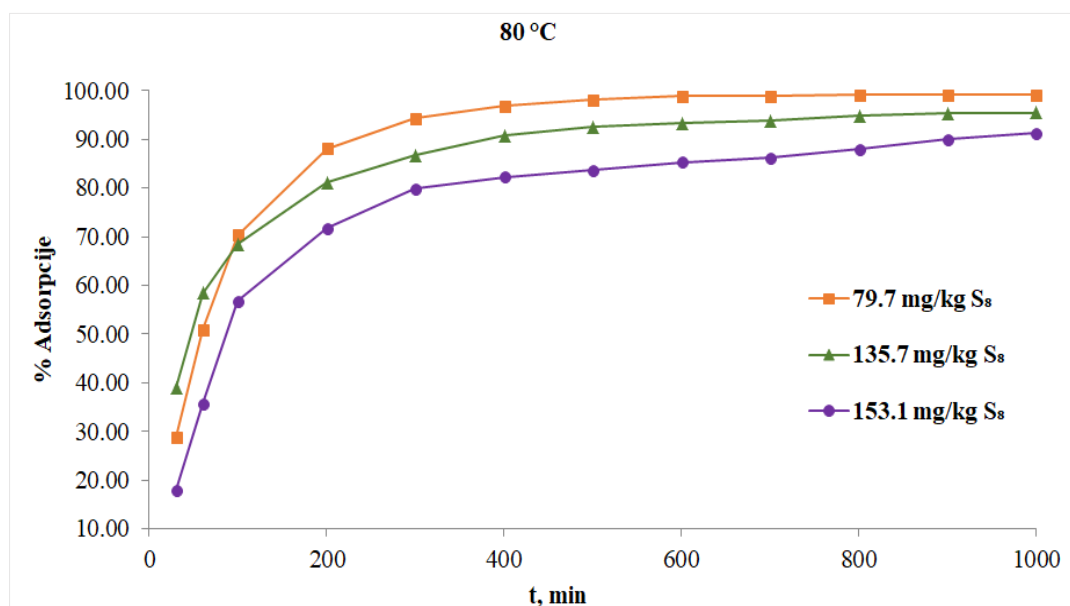
Pored toga, uočeno je da je veća količina  $S_8$  adsorbovana na VSA na ulju sa najvišim početnim koncentracijama  $S_8$  (153,1 mg/kg). Početna koncentracija  $S_8$  ima značajan uticaj na kapacitet adsorpcije jer gradijent koncentracije adsorbata obezbeđuje neophodnu pogonsku silu za adsorpciju  $S_8$  iz ulja na površinu VSA.

Porast početne koncentracije  $S_8$ , dovodi do poboljšanja interakcija inkorporiranih jona srebra (na VSA) i molekula  $S_8$  (u ulju) kao i adsorpcione sposobnosti VSA da ukloni  $S_8$  iz ulja, čak i ako je  $S_8$  prisutan u veoma visokim koncentracijama [117].

#### 3.5.3.2 Uticaj vremena kontakta

Na Slici 55. prikazana je zavisnost procenta adsorpcije  $S_8$  na VSA od vremena kontakta, pri različitim početnim koncentracijama  $S_8$ , na najvišoj temperaturi procesa (80 °C). Adsorpcija je bila veoma brza tokom prvih 300 min. Sa povećanjem vremena, brzina adsorpcije se smanjivala, a

adsorpciona ravnoteža je postignuta u roku od 600 min, odnosno u roku od 1000 min (za najveću koncentraciju  $S_8$ , 153,1 mg/kg).



**Slika 55.** Uticaj vremena kontakta na adsorpciju  $S_8$ , za različite koncentracije na 80 °C [117].

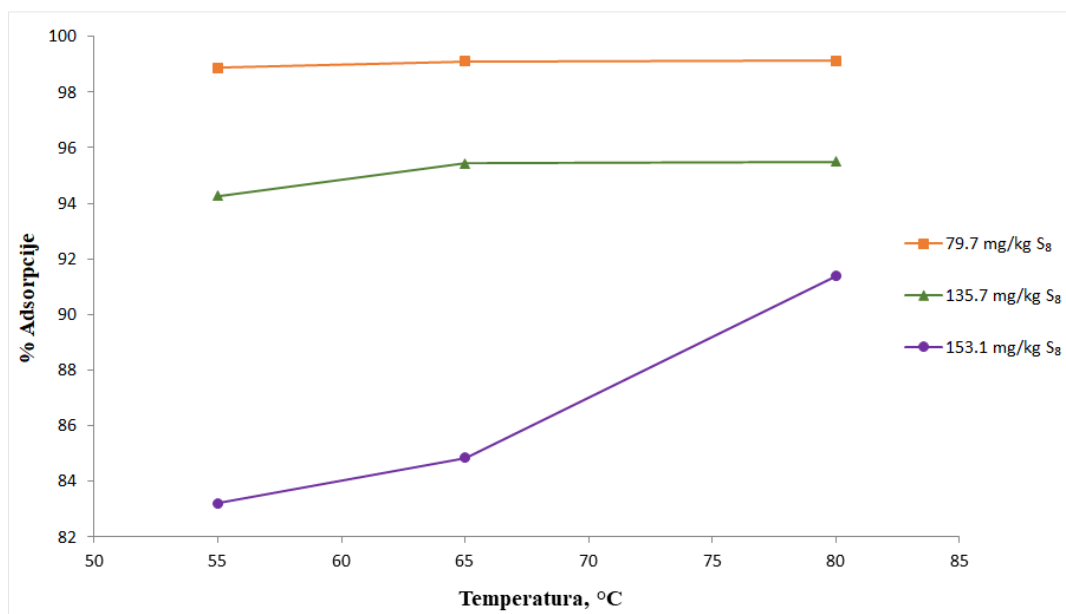
Nakon dostizanja ravnoteže, proces adsorpcije se zaustavlja i  $S_8$  se više ne uklanja iz ulja. Brza adsorpcija na početku procesa je posledica velikog gradijenta koncentracije (između  $S_8$  u ulju i inkorporiranih jona srebra na površini adsorbenta) kao i velikog broja raspoloživih „aktivnih slobodnih mesta“ za adsorpciju. Postizanje adsorpcione ravnoteže tokom vremena je posledica smanjenog broja dostupnih mesta za adsorpciju, tj. za reakciju sa molekulima  $S_8$  i niske koncentracije  $S_8$  u ulju. Na najvišoj temperaturi adsorpcije od 80 °C, procenat adsorpcije u stanju ravnoteže opada sa 99,1% na 91,4% sa povećanjem koncentracije  $S_8$  sa 79,7 na 153,1 mg/kg [117].

### 3.5.3.3 Uticaj temperature

Uticaj temperature na proces adsorpcije  $S_8$  primenom VSA, ispitan je na temperaturama 55, 65 i 80 °C, na uljima koja sadrže različite početne koncentracije  $S_8$  (od 79,7 do 153,1 mg/kg), korišćenjem iste količine VSA (3 mas. %) u odnosu na masu ulja (Slika 56).

Na najnižoj temperaturi (55 °C) uočena je značajna razlika u procentu adsorpcije, za različite početne koncentracije  $S_8$  (79,7, 135,7 i 153,1 mg/kg) u poređenju sa rezultatima dobijenim na najvišoj temperaturi (80 °C), gde je procenat uklanjanja  $S_8$  iznosio preko 90% (od 91,4% do 99,1%), za iste početne koncentracije  $S_8$ .

Rezultati su pokazali da više temperature povećavaju aktivnost inkorporiranih jona srebra na VSA da reaguju sa molekulima  $S_8$  u ulju, čime promovišu uklanjanje  $S_8$  iz ulja u širokom rasponu koncentracija.



**Slika 56.** Uticaj temperature na adsorpciju S<sub>8</sub> [117].

Na osnovu iznetog, može se zaključiti da temperatura adsorpcije od 80 °C predstavlja optimalnu temperaturu za uklanjanje S<sub>8</sub> iz ulja, u različitim opsezima koncentracija (od tipičnih 10-15 mg/kg do izuzetno visokih 150 mg/kg) [117]. Povećanje kapaciteta adsorpcije VSA sa porastom temperature ukazuje na endotermnu prirodu procesa adsorpcije S<sub>8</sub>.

#### 3.5.3.4 Adsorpcione izoterme adsorptivnog uklanjanja S<sub>8</sub> pomoću VSA

Eksperimentalni podaci uklanjanja S<sub>8</sub> iz ulja primenom VSA na pilot postrojenju su analizirani korišćenjem Lengmirove i Frojndlihove izoterme, kako bi se u potpunosti razumeo tip interakcije između adsorbata i adsorbenta.

Parametri adsorpcionih izotermi i vrednosti koeficijenata korelacije R<sup>2</sup>, na tri temperature, dati su u Tabeli 13. Maksimalni kapacitet adsorpcije (q<sub>m</sub>) S<sub>8</sub> na VSA dobijen je primenom Lengmirove izoterme na 80 °C, i iznosio je 4,84 mg/g (Tabela 13). Endotermna priroda adsorpcije S<sub>8</sub> na VSA, koja dovodi do porasta maksimalnog kapaciteta adsorpcije (q<sub>m</sub>) sa povećanjem temperature, dodatno je potvrđena analizom termodinamičkih parametara procesa.

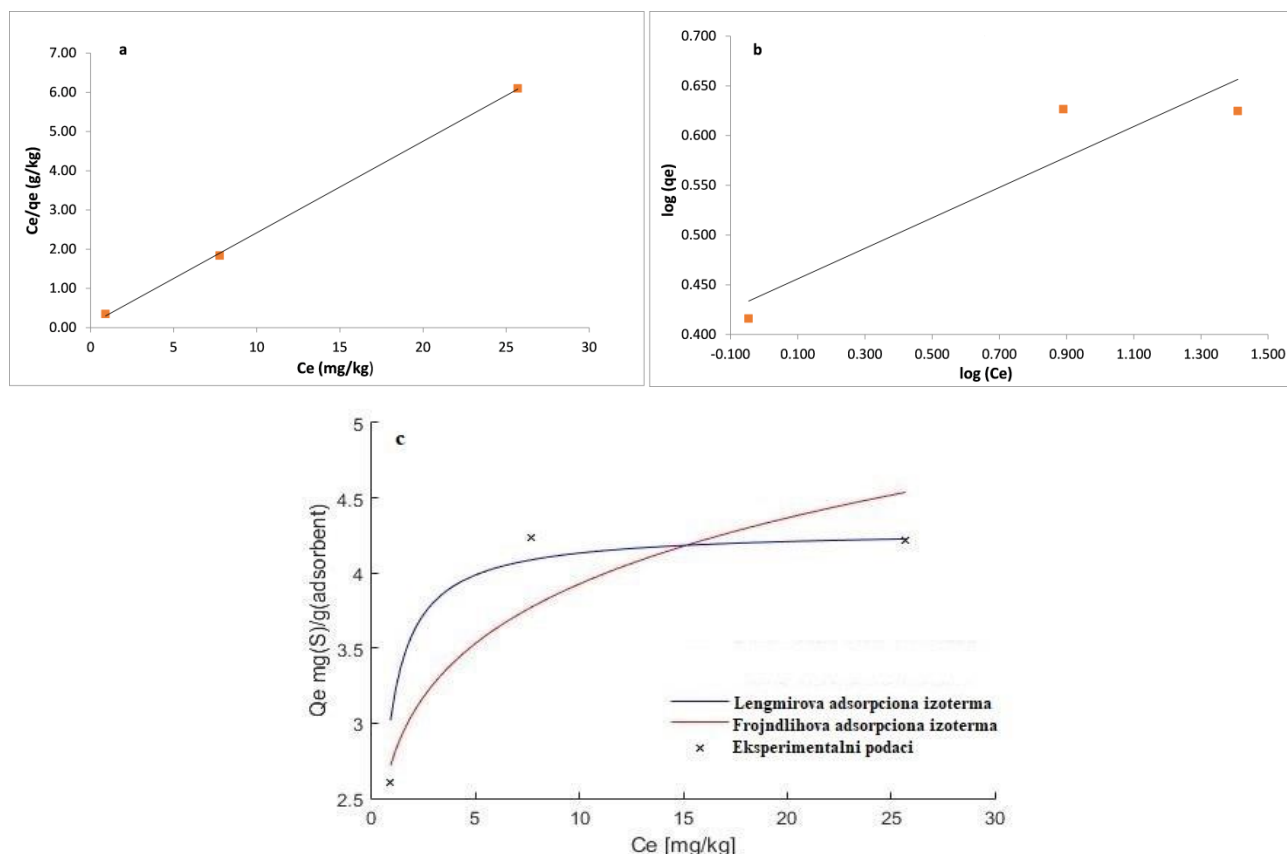
**Tabela 13.** Parametri adsorpcionih izotermi uklanjanja S<sub>8</sub> na VSA [117].

Model izoterme	Parametri modela	55 °C	65 °C	80 °C
Lengmirova	q <sub>m</sub> (mg/g)	4,29	4,37	4,84
	K <sub>L</sub> (kg/mg)	2,62	3,06	1,50
	R <sup>2</sup>	0,9996	0,9997	0,9997
	R <sub>L</sub>	0,0048	0,0041	0,0083
Frojndlihova	K <sub>F</sub> (mg/g) (kg/mg) <sup>1/n</sup>	2,76	2,88	2,84
	n	6,53	6,59	4,95
	R <sup>2</sup>	0,8711	0,8621	0,9825

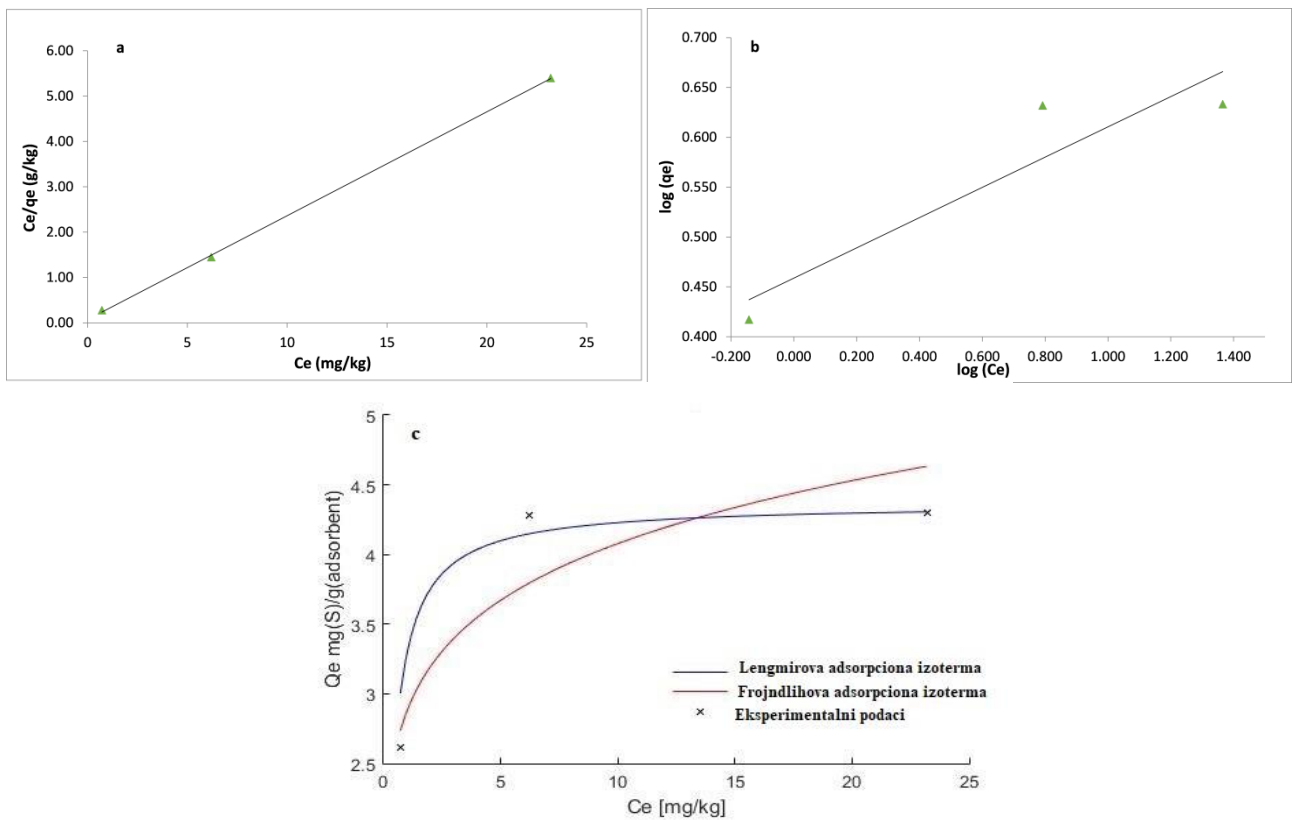


Vrednosti separacionog faktora ( $R_L$ ) u ovoj studiji bile su u opsegu od 0–1, čime je potvrđeno da je adsorpcija favorizovana i da je VSA pogodan adsorbent za adsorpciju  $S_8$ , u definisanim uslovima ispitivanja.

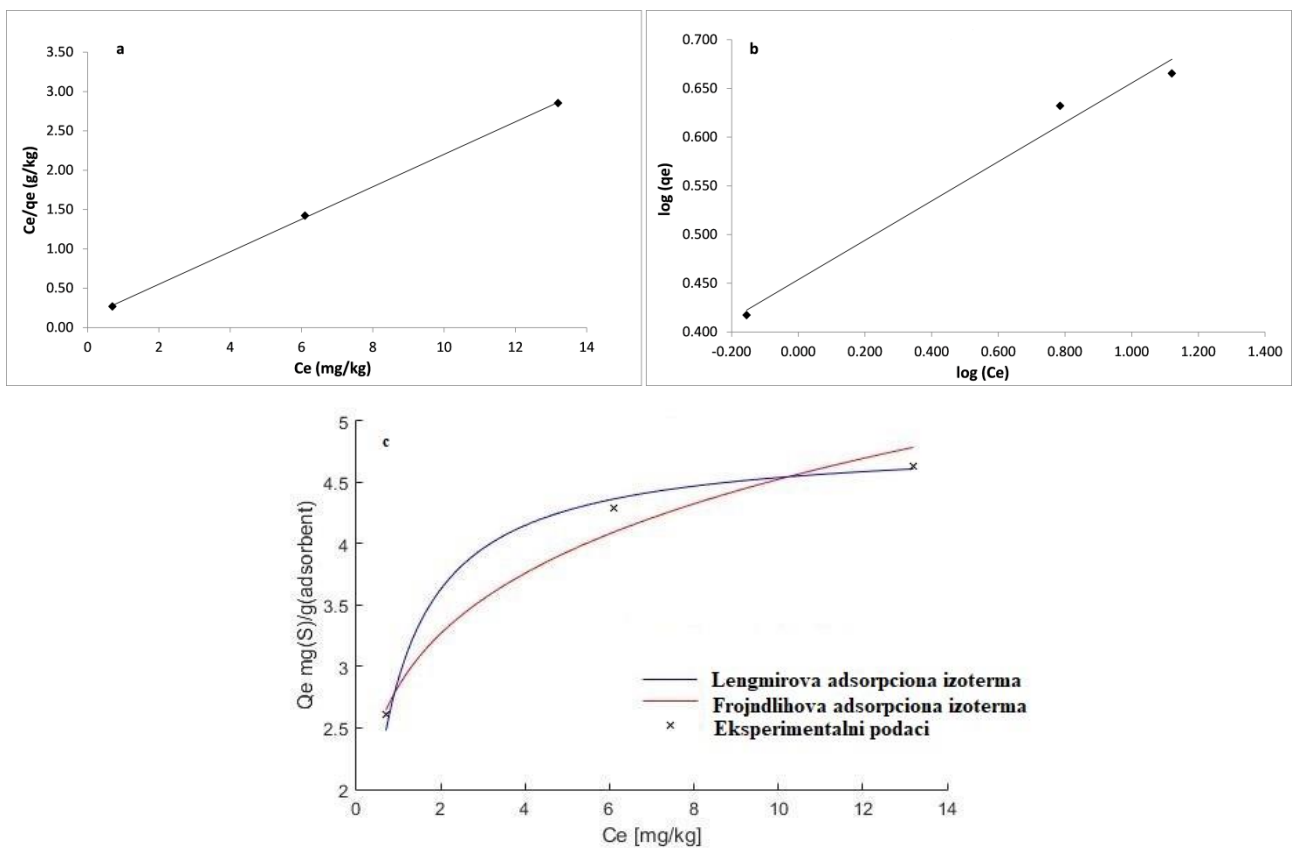
Za poređenje podobnosti korišćenih modela izotermi korišćeni su koeficijenti korelacije (vrednosti  $R^2$ ). S obzirom da su dobijene vrednosti  $R^2$  za model Lengmirove izoterme veće, u poređenju sa Frojndlihovom izotermom (Tabela 13), može se zaključiti da je Lengmirova izoterma pogodnija za opisivanje adsorpcije  $S_8$  na VSA. Lengmirove i Frojndlihove ravnotežne izoterme adsorpcije  $S_8$  na VSA (linearni i nelinearni modeli) na različitim temperaturama adsorpcije, prikazani su na Slikama 57, 58 i 59. Uočeno je da se eksperimentalni podaci, na linearnim i nelinearnim krivama izotermi, bolje slažu sa Lengmirovim modelom izoterme, koji bolje opisuje eksperimentalne podatke i ukazuje da na površini VSA dolazi do formiranja monosloja pri čemu nema interakcije između adsorbovanih molekula.



**Slika 57.** Linearni: (a) Lengmir-ov; (b) Frojndlih-ov model izoterme i (c) Nelinearni modeli za adsorpciju  $S_8$  na 55 °C (uslovi adsorpcije:  $C_0$ , 79,7–153,1 mg/kg; 3 mas. % VSA) [117].



**Slika 58.** Linearni: (a) Lengmir-ov; (b) Frojndlih-ov model izoterme i (c) Nelinearni modeli za adsorpciju  $S_8$  na 65 °C (uslovi adsorpcije:  $C_0$ , 79,7–153,1 mg/kg; 3 mas. % VSA) [117].



**Slika 59.** Linearni: (a) Lengmir-ov; (b) Frojndlih-ov model izoterme i (c) Nelinearni modeli za adsorpciju  $S_8$  na 80 °C (uslovi adsorpcije:  $C_0$ , 79,7–153,1 mg/kg; 3 mas. % VSA) [117].

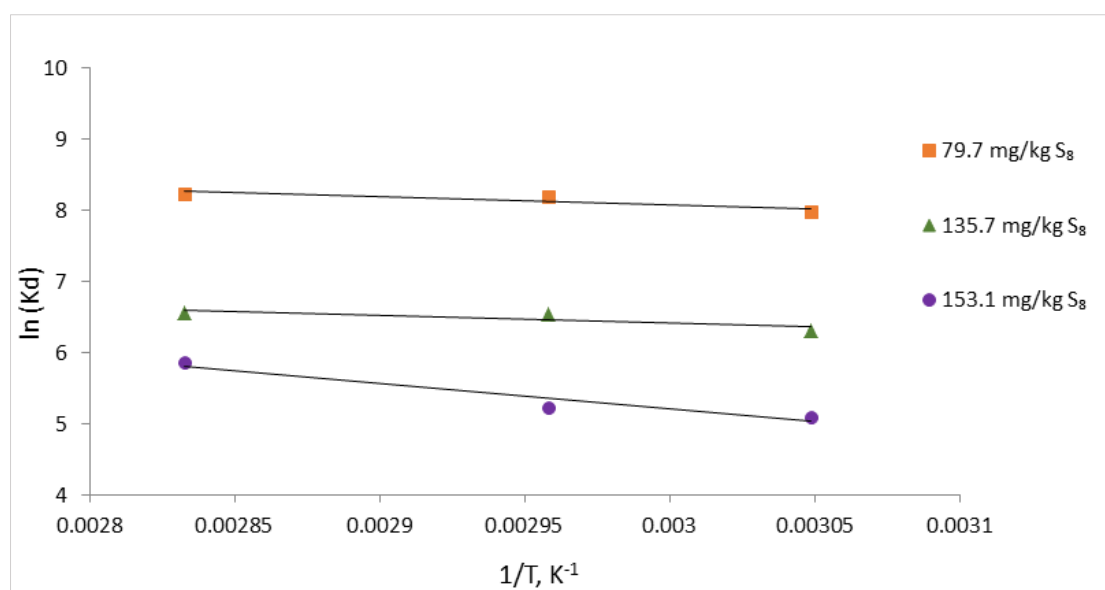
### 3.5.3.5 Termodinamika adsorpcije $S_8$ na VSA

Termodinamika procesa adsorpcije  $S_8$  na VSA ispitana je na tri različite temperature (328, 338 i 353 K). Vrednosti termodinamičkih parametara prikazani su u Tabeli 14.

**Tabela 14.** Termodinamički parametri adsorpcije  $S_8$  na VSA [117].

Koncentracija $S_8$ , mg/kg	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
			328 K	338 K	353 K
79,7	9,28	94,93	-21,7	-23,0	-24,1
135,7	9,27	81,05	-17,2	-18,4	-19,2
153,1	30,08	133,47	-13,9	-14,7	-17,2

Negativne vrednosti Gibsove slobodne energije ( $\Delta G^\circ$ ) za adsorpciju  $S_8$  ukazuju na to da je proces spontan, a smanjenje Gibsove energije na višim temperaturama ukazuje da je proces spontaniji i termodinamički povoljniji, za različite početne koncentracije  $S_8$  u ulju.



**Slika 60.** Termodinamički dijagrami adsorpcije  $S_8$  na VSA [117].

Izračunate vrednosti promene Gibsove energije ( $\Delta G^\circ$ ) prikazane u Tabeli 14 ukazuju da se proces uklanjanja  $S_8$  iz ulja odvija kombinovanim procesom fizičke adsorpcije i hemijske reakcije, odnosno hemisorpcijom [100].

Pozitivne vrednosti promene standardne entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) određene za sve početne koncentracije  $S_8$  su pokazale da je proces uklanjanja  $S_8$  iz ulja endotermne prirode. Stepem neuređenosti sistema, na graničnom sloju čvrsto-tečno, tokom adsorpcije može se opisati promenom standardne entropije, ( $\Delta S^\circ$ ). Vrednosti  $\Delta S$  su bile pozitivne za sve početne koncentracije  $S_8$ , što ukazuje na povećanje

stepena neuređenosti sistema čvrsto-tečno na graničnom sloju kao i na visok afinitet i verovatnoću reakcije između molekula  $S_8$  u mineralnom ulju i srebra na VSA.

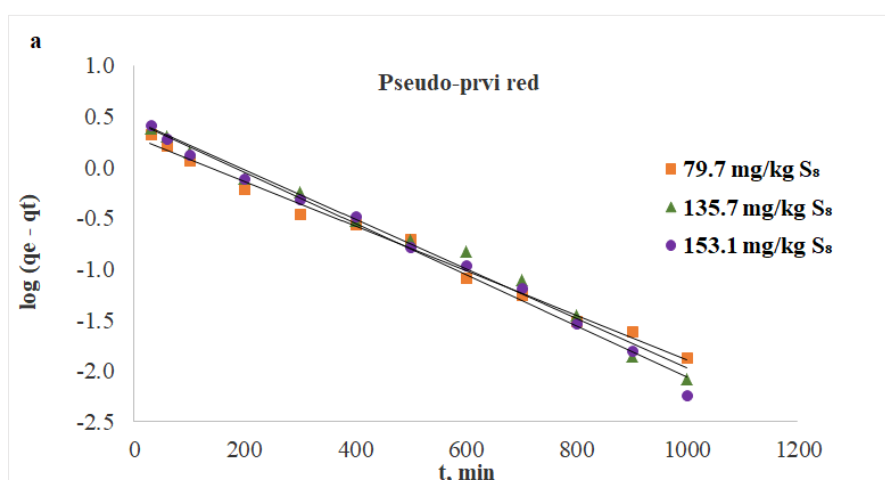
### 3.5.3.6 Kinetika adsorpcije $S_8$ na VSA

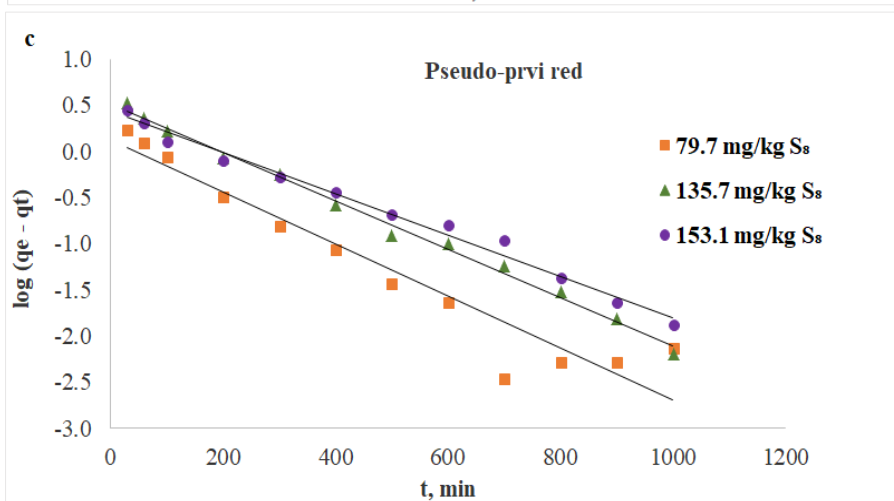
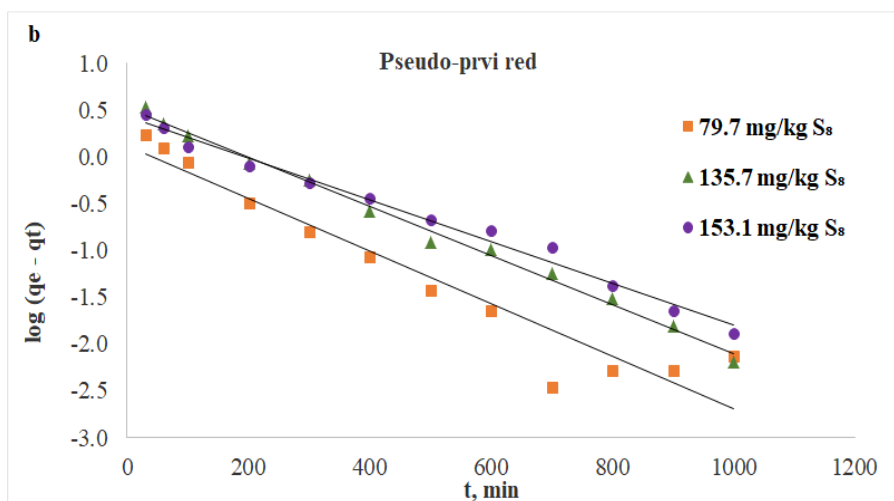
Rezultati kinetičkih parametara pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i unutar-čestične difuzije uklanjanja  $S_8$  iz ulja na VSA prikazani su u Tabeli 15 i na Slikama 61 – 63. Vrednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) za kinetički model pseudo-drugog reda (od 0,9972 do 0,9999), za različite početne koncentracije  $S_8$  na različitim temperaturama procesa, najbolje odgovaraju eksperimentalnim podacima u poređenju sa kinetičkim modelima pseudo-prvog reda i unutar-čestične difuzije. Pored toga, izračunate vrednosti ravnotežnih kapaciteta adsorpcije ( $q_e$ ) kinetičkog modela pseudo-drugog reda su bliži eksperimentalno dobijenim vrednostima ( $q_{e, \text{exp}}$ ) (Tabela 15). Ovo se takođe slaže sa izračunatim vrednostima maksimalnih adsorpcionih kapaciteta VSA ( $q_m$ ), na različitim temperaturama procesa, dobijenih primenom Lengmirove izoterme (Tabela 13). Dobijeni rezultati ukazuju da je da se uklanjanje  $S_8$  iz ulja primenom VSA odvija procesom hemisorpcije.

**Tabela 15.** Kinetički parametri adsorpcije  $S_8$  na VSA [117].

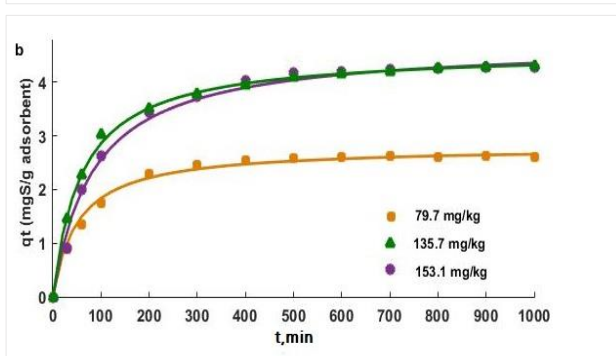
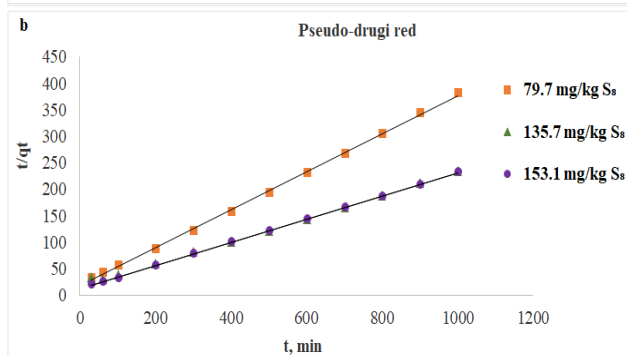
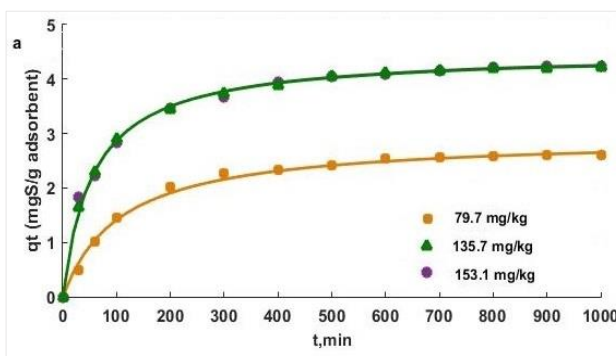
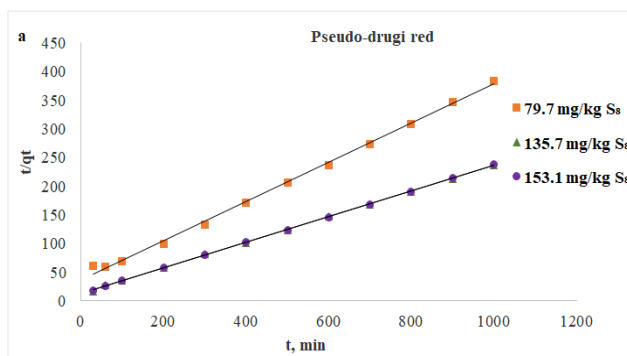
T, °C	$S_8$ (mg/kg)	Pseudo-prvi red				Pseudo-drugi red			Veber-Moris		
		$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{id}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	C (mg/g)	$R^2$
55	79.7	2.62	2.00	0.0051	0.9920	2.93	0.0032	0.9977	0.0729	0.6292	0.8430
	135.7	4.24	2.88	0.0055	0.9880	4.48	0.0040	0.9997	0.0875	1.8420	0.8710
	153.1	4.22	2.87	0.0058	0.9912	4.47	0.0040	0.9999	0.0883	1.8179	0.8466
65	79.7	2.62	1.33	0.0064	0.9224	2.78	0.0071	0.9990	0.0576	1.1024	0.7717
	135.7	4.29	3.29	0.0060	0.9939	4.57	0.0037	0.9999	0.1109	1.3124	0.8123
	153.1	4.31	2.73	0.0051	0.9873	4.57	0.0037	0.9999	0.0931	1.7611	0.8234
80	79.7	2.62	1.33	0.0064	0.9224	2.79	0.0069	0.9983	0.0586	1.0851	0.7291
	135.7	4.30	3.29	0.0060	0.9939	4.49	0.0050	0.9999	0.0817	2.0842	0.8077
	153.1	4.64	2.73	0.0051	0.9873	5.05	0.0020	0.9972	0.1206	1.2763	0.8110

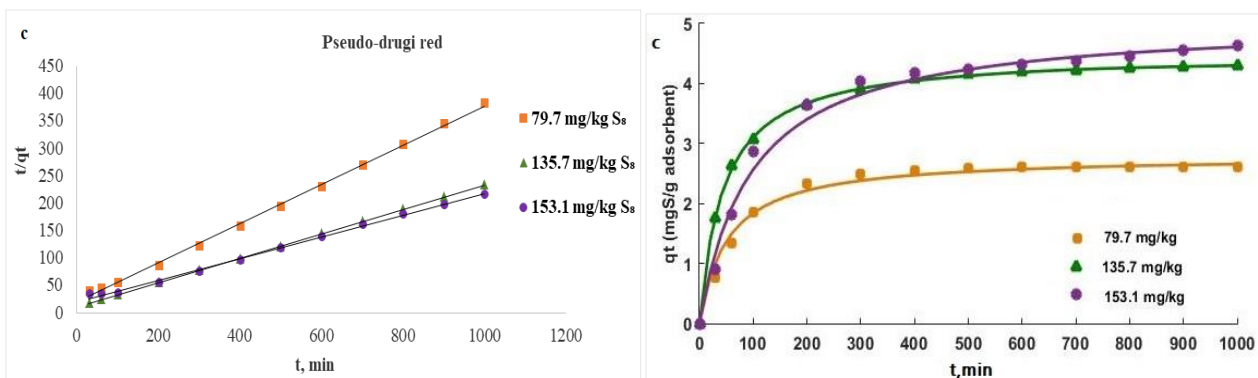
Grafički prikaz kinetičkih modela pseudo-prvog, pseudo-drugog reda (linearni i nelinearni) i unutar-čestične difuzije, na tri različite temperature, dat je na Slikama 61-63 redom.



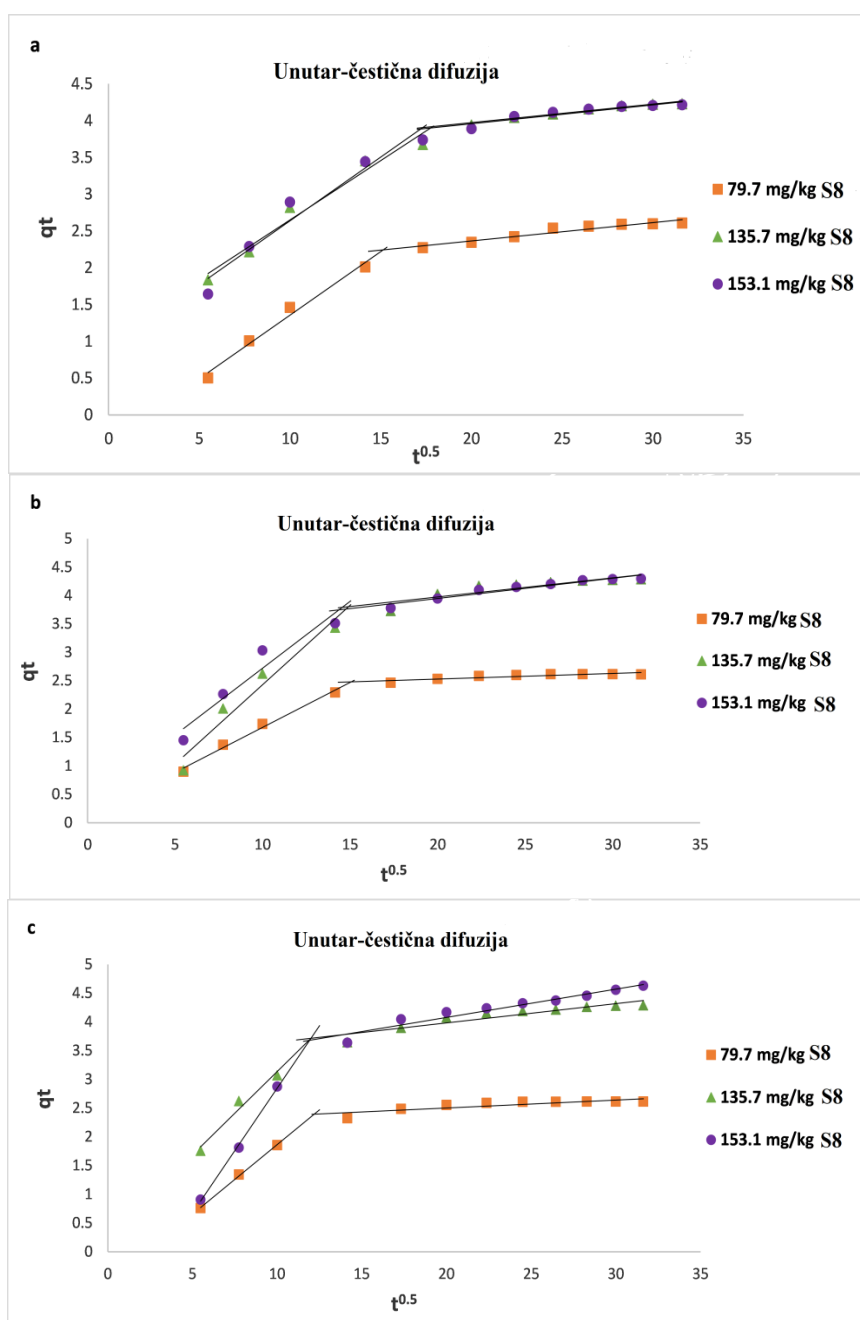


**Slika 61.** Linearne krive pseudo-prvog reda za adsorpciju  $S_8$  na: (a) 55 °C; (b) 65 °C; (c) 80°C [117].





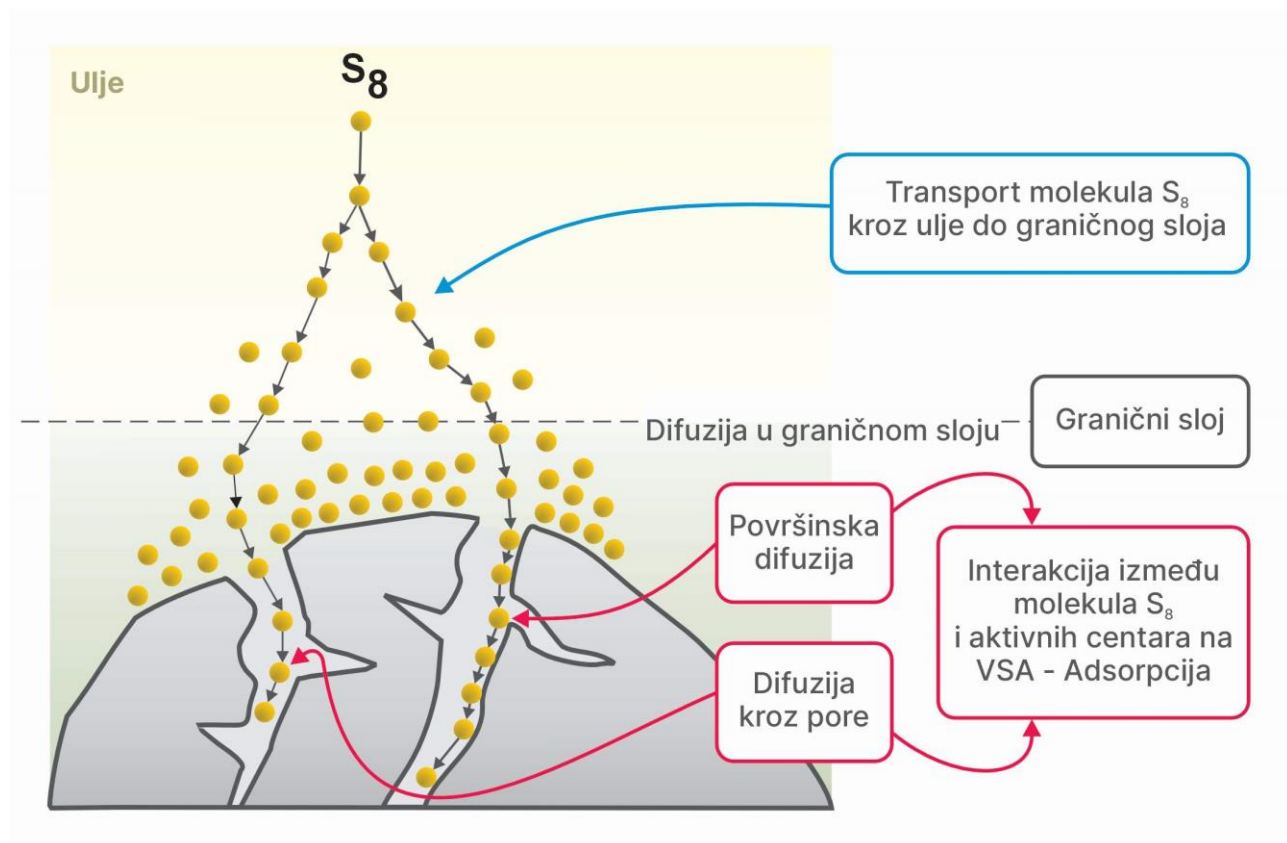
**Slika 62.** Linearne (levo) i nelinearne (desno) krive pseudo-drugog reda za adsorpciju  $S_8$  na: (a)  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $80\text{ }^\circ\text{C}$  [117].



**Slika 63.** Linearne krive unutar-čestične difuzije za adsorpciju  $S_8$  na: (a)  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $80\text{ }^\circ\text{C}$  [117].

Procesni parametri, kao što su temperatura i početna koncentracija  $S_8$ , utiču na vrednosti konstante brzine adsorpcije pseudo-drugog reda,  $k_2$ . Vrednost  $k_2$  se smanjuje sa povećanjem početne koncentracije  $S_8$ , jer je potrebno više vremena za postizanje ravnoteže (Tabela 15, Slika 62). Kod većih početnih koncentracija, procenat adsorpcije je niži zbog velike konkurencije za slobodna aktivna mesta na površini VSA.

Kako bi se odredio limitirajući korak koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije korišćen je Veber – Moris-ov model unutar-čestične difuzije. Sa Slike 63 se uočava da zavisnost  $q_t$  od  $t^{1/2}$  nije linearna u celokupnom vremenskom opsegu, već se sastoji od dva linearna segmenta, što ukazuje da unutrašnja difuzija (unutar čestica ili pora) nije jedini korak koji kontroliše brzinu već da na proces adsorpcije utiče i difuzija u graničnom sloju, tj. „spoljašnja difuzija” (Slika 64).

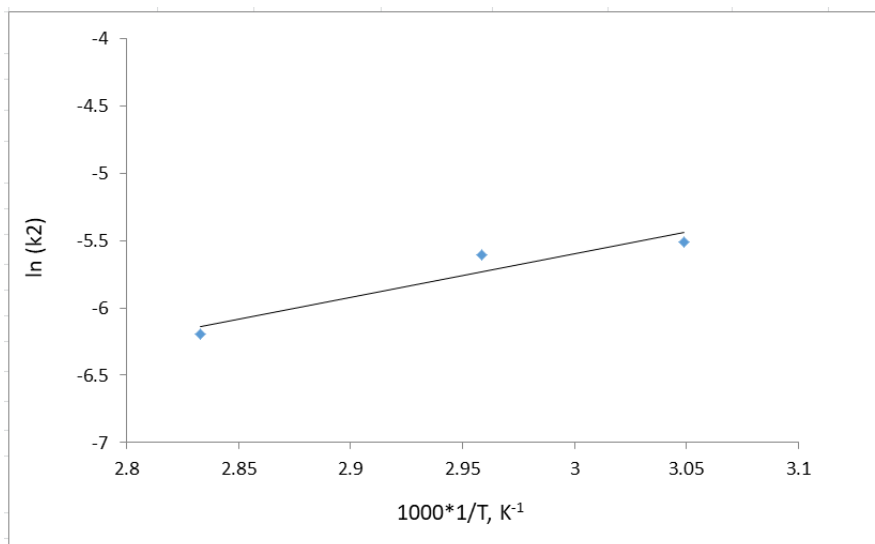


**Slika 64.** Šematski prikaz adsorpcije molekula  $S_8$  na VSA.

Sa Slike 63 se uočava da je na svim temperaturama, nagib prvog dela krive veći od nagiba drugog dela, što ukazuje da su molekuli  $S_8$  brže difundovali kroz granični sloj nego kroz pore adsorbenta. Prvi, linearni deo opisuje spoljašnju difuziju molekula  $S_8$  kroz ulje ka spoljašnjoj površini adsorbenta, odnosno kretanje molekula adsorbata kroz granični difuzioni sloj do najdostupnijih aktivnih mesta na spoljašnjoj površini VSA. Zbog velikog afiniteta molekula  $S_8$  da reaguju sa inkorporiranim jonima srebra na aktivnim mestima na površini adsorbenta kao i velikog gradijenta koncentracije u prvoj fazi, proces se odvija veoma brzo. Drugi deo grafika opisuje sporiju adsorpciju molekula  $S_8$ , do dostizanja zasićenja svih dostupnih adsorpcionih mesta na površini adsorbenta, pri čemu je limitirajući korak difuzija u unutrašnje pore čestica adsorbenta, do postepenog uspostavljanja ravnoteže.

### 3.5.3.7 Energija aktivacije procesa adsorpcije $S_8$ na VSA

Energija aktivacije,  $E_a$  za adsorpciju  $S_8$  određena je iz Arenijusove jednačine (jednačine 49), na tri različite temperature 328, 338 i 353 K. Dijagram linearne zavisnosti  $\ln k_2$  od  $1/T$  prikazan je na Slici 65. Utvrđeno je da energija aktivacije ( $E_a$ ) za adsorpciju najveće koncentracije  $S_8$  (153,1 mg/kg) iznosi 27,1 kJ/mol, što ukazuje da je adsorpcija  $S_8$  primenom VSA kontrolisana aktiviranom hemijskom adsorpcijom [101, 117].

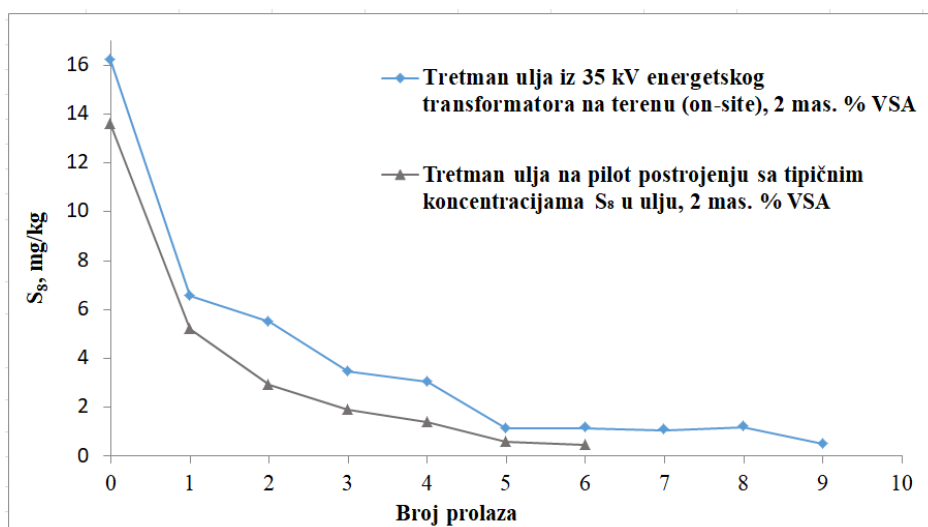


**Slika 65.** Dijagram energije aktivacije za adsorpciju  $S_8$  na VSA [117].

Dobijeni rezultat  $E_a$  je u dobroj korelaciji sa termodinamičkim parametrima, čime se potvrđuje postulirani mehanizam hemijske reakcije (jednačina 53) i visok afinitet molekula  $S_8$  da reaguju sa srebrom.

### 3.5.4 Tretman ulja iz 35 kV energetskog transformatora na terenu (*on-site*)

U cilju verifikacije adsorpcionih eksperimenata na pilot postrojenju, izvršen je tretman korozivnog ulja iz energetskog transformatora nominalnog napona 35 kV. Rezultati tretmana ulja na terenu, prikazani su na Slici 66. Na istom grafiku prikazani su i rezultati tretmana ulja na pilot postrojenju, sa približno istom početnom koncentracijom  $S_8$  (poglavlje 9.5.2.), radi poređenja.



**Slika 66.** Promena koncentracije  $S_8$  sa vremenom kontakta, tokom tretmana ulja sa VSA na terenu (*on-site*) i na pilot postrojenju (*pilot-scale set up*) [115].



Na Slike 66 se uočava smanjenje koncentracije  $S_8$  sa 16,2 mg/kg na 0,49 mg/kg nakon 9 ciklusa (1080 minuta) sa svega 2 mas. % VSA, čime je dokazana visoka efikasnost VSA i na terenu, na realnom transformatoru. Pored toga, sa slike se uočava da se, rezultati adsorpcionih eksperimenata na pilot postrojenju (sa približno istom početnom koncentracijom  $S_8$  - oko 15 mg/kg i primenom iste količine VSA u odnosu na masu ulja - 2 mas. %), dobro slažu sa rezultatima obrade ulja na terenu.

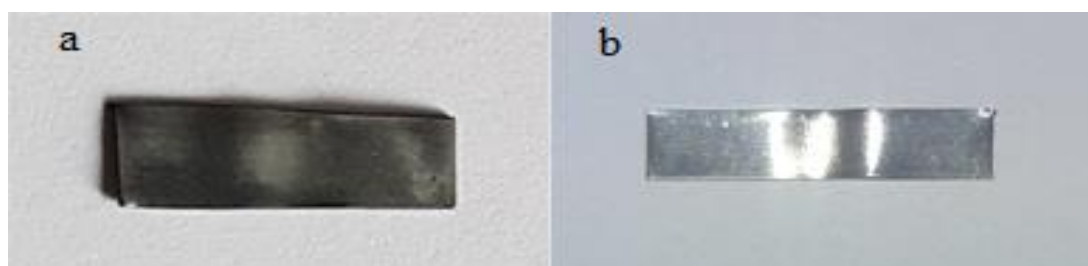
Naime, pilot postrojenje predstavlja veći sistem, sa većom količinom ulja i adsorbenta u koloni od nerđajućeg čelika, koji je bliži tretmanu ulja na terenu (za razliku od manjih staklenih kolona u okviru *lab-scale set up*) i može se koristiti za predviđanje i procenu performansi adsorbenta i vremena tretmana ulja, na licu mesta (*on-site*).

Uporednom analizom rezultata ispitivanja karakteristika ulja pre i nakon tretmana na terenu, ustanovljeno je da su karakteristike ulja poboljšane nakon obrade ulja na terenu i u skladu sa dozvoljenim graničnim vrednostima IEC 60422 standarda, za ulja u eksploataciji (Tabela 16).

**Tabela 16.** Karakteristike ulja pre i nakon tretmana na terenu (*on-site*) sa VSA [115].

Karakteristika	Pre tretmana	Nakon tretmana	Referentne vrednosti prema IEC 60422
Faktor dielektričnih gubitaka (90°C)	0,0128	0,0018	Max. 0,010
Električna otpornost (90°C), $G\Omega m$	34,4	109,3	Min. 60
Međufazni napon ulje-voda, mN/m	35	46	Min. 35
Kiselinski broj, $mg_{KOH}/g_{ulja}$	0,01	0,00	Max. 0,03
Sadržaj vode u ulju, mg/kg	13,5	13,3	<20
ASTM D1275-15 test korozije srebra	Korozivno	Nekorozivno	Nekorozivno

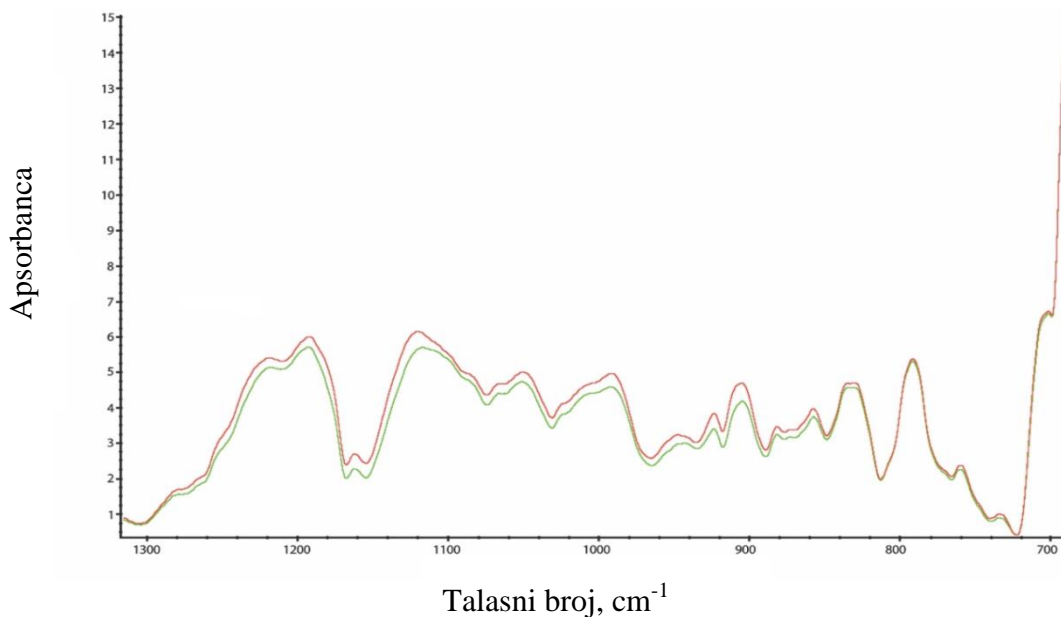
Rezultati ASTM D 1275-15 testa korozije srebra na ulju pre i nakon tretmana na terenu (Slika 67), potvrdili su da je ulje nakon tretmana nekorozivno (bez depozita srebro(I)-sulfida na srebrnoj pločici, Slika 67b).



**Slika 67.** ASTM D 1275-15 test korozije srebra, pre (a) i nakon (b) tretmana korozivnog ulja iz 35 kV energetskog transformatora na terenu [115].

Dodatno je, u ulju nakon tretmana na terenu, izvršena analiza prisustva srebra, metodom atomske emisije spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES), pri čemu je izmerena vrednost bila ispod limita kvantifikacije metode (ispod 2 mg/kg).

Izvršena je analiza „otiska prsta” ulja („fingerprint“) pre i nakon tretmana sa VSA na terenu, metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Preklapanjem IR spektara nisu uočene značajne razlike, što ukazuje na to da nije bilo promene u sastavu ulja pre i nakon tretmana (Slika 68).

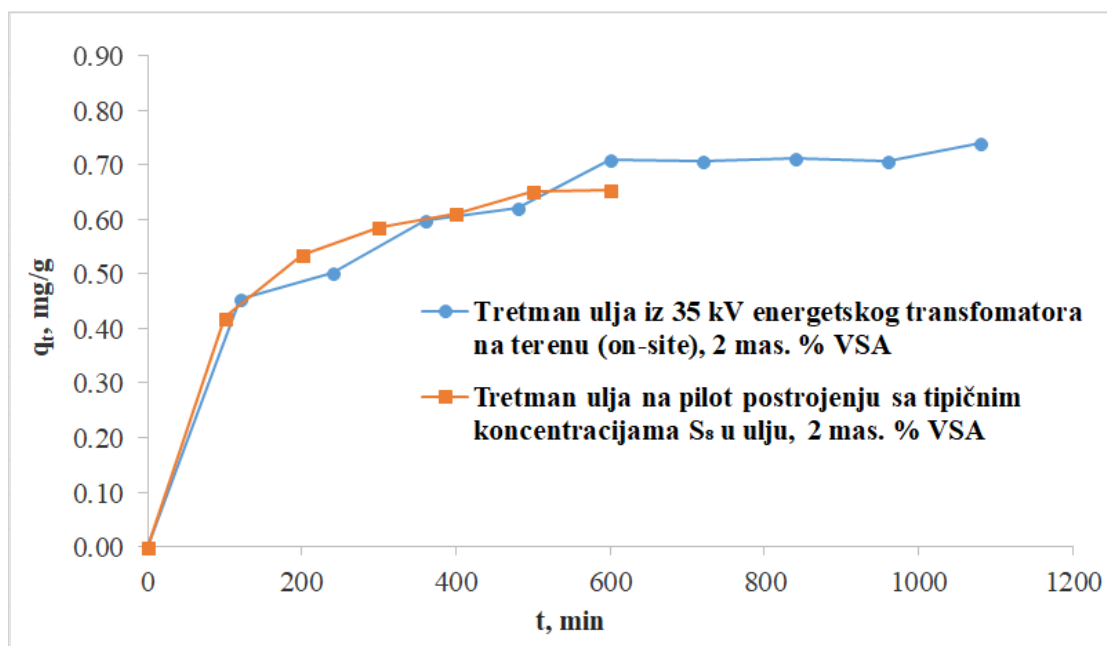


**Slika 68.** Oblast „otiska prsta” ulja od 1300 do 700 cm<sup>-1</sup>; preklopljeni IR spektar uzoraka ulja pre tretmana (zeleno) i nakon tretmana na terenu (crveno) [115].

Rezultati prikazani u poglavljima 9.5.2. (Slika 53) i 9.5.4. (Slika 66) pokazali su da je pogonska sila za odvijanje procesa adsorpcije gradijent koncentracije adsorbata, kao i da su male količine VSA (2-3 mas. %) efikasne u uklanjanju visokih koncentracija S<sub>8</sub> iz mineralnih izolacionih ulja (oko 45 mg/kg) do finalnih koncentracija ispod 1 mg/kg, u kratkom vremenskom periodu, za razliku od drugih konvencionalnih adsorbenata koji se za regeneraciju ulja koriste u mnogo većim količinama.

### 3.5.5 Uporedna analiza kinetike procesa adsorpcije S<sub>8</sub> na terenu i pilot postrojenju

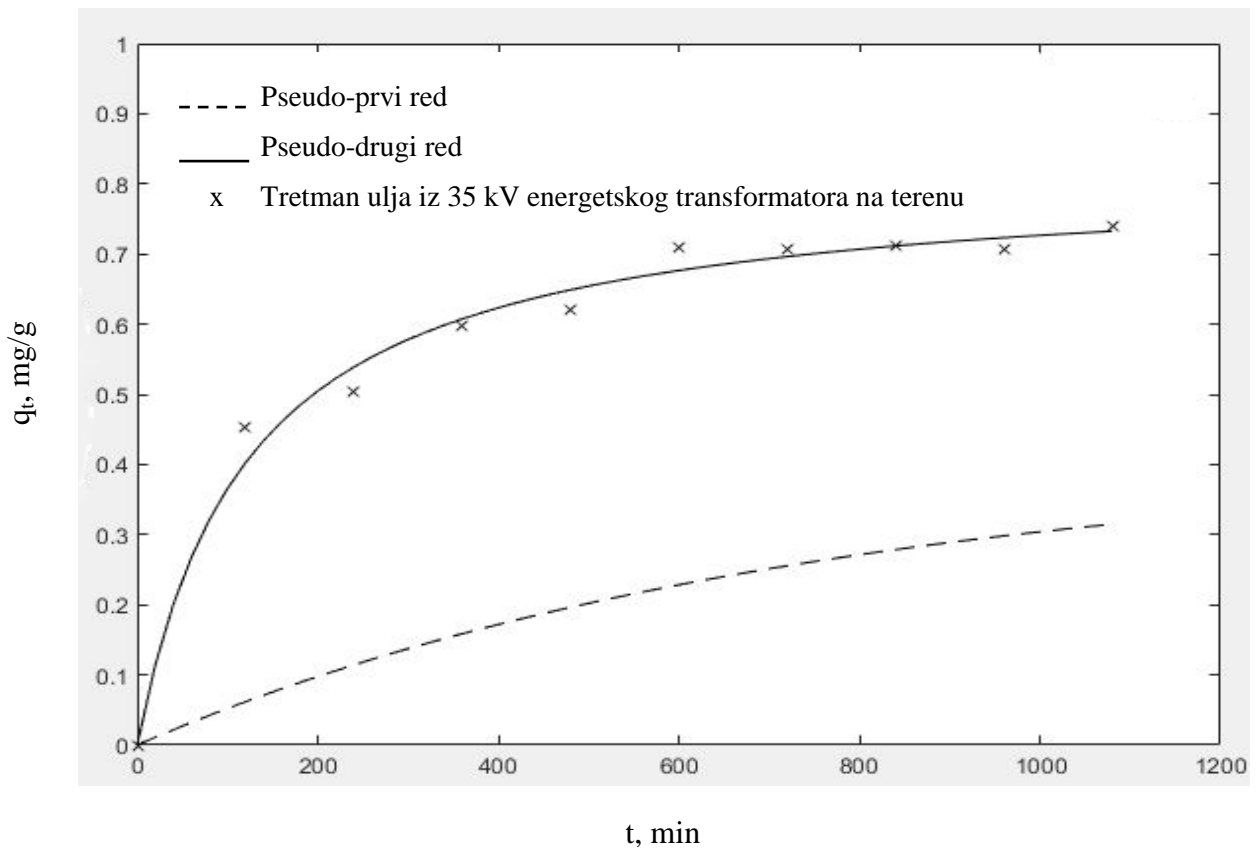
Adsorpcioni kapacitet (q<sub>t</sub>) VSA u uklanjanju približno istih početnih koncentracija S<sub>8</sub> iz ulja, na terenu i pilot postrojenju (poglavlje 9.5.2.), prikazan je na Slici 69.



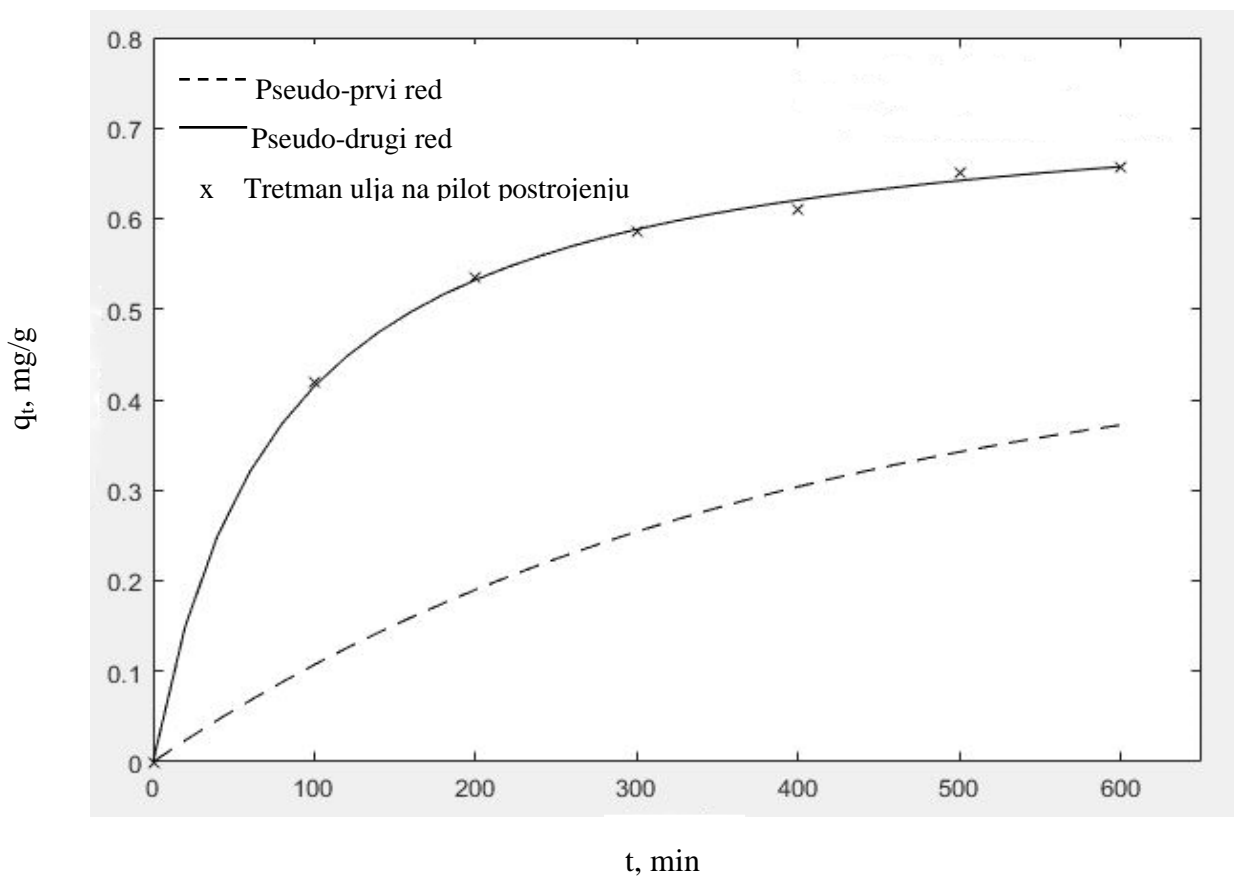
**Slika 69.** Adsorpcioni kapacitet VSA [115].

Na Slike 69 se uočava da je na početku procesa adsorpcije sa VSA, uklanjanje  $S_8$  bilo brzo, da bi se sa vremenom proces usporio, sve dok na kraju nije uspostavljena ravnoteža. Adsorpcioni kapacitet VSA u stanju ravnoteže postignut je u roku od 600 min (za tretman ulja na pilot postrojenju,  $q_e$  0,67 mg/g) i u roku od 1080 min (za tretman ulja na terenu,  $q_e$  0,75 mg/g) [115]. Ovi rezultati su u veoma dobroj korelaciji sa ravnotežnim adsorpcionim kapacitetom VSA na pilot postrojenju, nakon tretmana ulja sa različitim visokim početnim koncentracijama  $S_8$ , na 80°C.

Nelinearni dijagrami kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, za adsorpciju  $S_8$  primenom VSA, za tretmane ulja na terenu i na pilot postrojenju, predstavljeni su na Slikama 70 i 71, dok su u Tabeli 17 date vrednosti izračunatih kinetičkih parametara.



**Slika 70.** Nelinearni modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za adsorpciju  $S_8$  – tretman ulja iz 35 kV energetskog transformatora na terenu [115].



**Slika 71.** Nelinearni modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za adsorpciju  $S_8$  – tretman ulja na pilot postrojenju u laboratoriji [115].

**Tabela 17.** Kinetički parametri adsorpcije  $S_8$  iz ulja [115].

Kinetički model	Parametar	Pilot postrojenje	Tretman na terenu
Pseudo-prvi red	$q_e \text{ exp (mg/g)}$	0,67	0,75
	$q_e \text{ (mg/g)}$	0,46	0,45
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0058	0,0030
	$R^2$	0,9755	0,8927
Pseudo-drugi red	$q_e \text{ (mg/g)}$	0,74	0,82
	$k_2 \text{ (g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	0,0172	0,0100
	$R^2$	0,9992	0,9949

Vrednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) iz Tabele 17 još jednom potvrđuju da kinetički model pseudo-drugog reda bolje opisuje eksperimentalne podatke adsorpcije  $S_8$  na pilot postrojenju (0,9992) i na terenu (0,9949), za razliku od kinetičkog modela pseudo-prvog reda. Izračunate vrednosti adsorpcionih kapaciteta ( $q_e$ ) za model pseudo-drugog reda se veoma dobro slažu sa eksperimentalnim vrednostima (Slika 69), za tretman ulja na pilot postrojenju ( $q_e$ : 0,74 mg/g) i na terenu, na realnom transformatoru ( $q_e$ : 0,82 mg/g). Ovi rezultati su potvrdili da se proces adsorptivnog uklanjanja  $S_8$  iz ulja pomoću VSA odvija procesom hemisorpcije.

Uporedna analiza rezultata kinetičke studije adsorpcije  $S_8$  na pilot postrojenju i na terenu potvrđuju da pilot postrojenje predstavlja dobar alat za predviđanje performansi adsorbenata za tretman ulja na terenu.

### 3.6 RAZVOJ NOVE METODE ZA OCENU KOROZIVNOSTI MINERALNIH ULJA PREMA SREBRU

Rezultati ispitivanja karakteristika korozivnih ulja (sa visokim koncentracijama DBDS-a) iz tri realna energetska transformatora sa vazдушnim disanjem (375 MVA, 300/21 kV) prikazani su u Tabeli 18.

**Tabela 18.** Početne karakteristike ulja [118].

Karakteristika	Ulje 1	Ulje 2	Ulje 3	Referentne vrednosti prema IEC 60422
Sadržaj vode u ulju, mg/kg	12	11	9	<15
Faktor dielektričnih gubitaka (90°C)	0,0407	0,0323	0,0665	<0,10
Električna otpornost (90°C), GΩm	7,5	10,2	4,5	>10
Međufazni napon ulje-voda, mN/m	26	23	22	>28
Kiselinski broj, mgKOH/gulja	0,03	0,04	0,04	<0,10
Inhibitor (DBPC), % m	0,22	0,24	0,34	>60% od originalne vr.

Pasivator (Irgamet 39 <sup>®</sup> ), mg/kg	<5	<5	<5	>70
DBDS, mg/kg	157	210	195	<5
S <sub>8</sub> , mg/kg	n.d.	n.d.	n.d.	-
IEC 62535 test korozije	Korozivno	Korozivno	Korozivno	Nekorozivno
DIN 51353 test korozije	Nekorozivno	Nekorozivno	Nekorozivno	Nekorozivno
ASTM D 1275-15 test korozije srebra	Nekorozivno	Nekorozivno	Nekorozivno	Nekorozivno
SEM-EDS (mas. % S <sup>*</sup> )	1,01	0,86	0,48	-

n.d. – nije detektovano; \* maseni procenat sumpora na srebrnoj pločici, SEM-EDS metodom (srednja vrednost od 6 mernih polja);

Na osnovu rezultata iz Tabele 18, uočava se da su pogonski ostarela ulja niskog sadržaja kiselina (u opsegu od 0,03 – 0,04 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>oil</sub>), inhibirana fenolnim inhibitorom (di-tert-butil-pa-razkrezolom, DBPC) i bez metal pasivatora (Irgamet 39<sup>®</sup>) (<5 mg/kg). Ulja sadrže izuzetno visoke koncentracije DBDS-a (od 157 do 210 mg/kg).

Na osnovu rezultata ispitivanja korozivnosti ulja prema IEC 62535 standardu (sa bakarnim provodnikom obmotanim izolacionim papirom) ulja su klasifikovana kao *korozivna*, sa izraženim depozitima bakar(I)-sulfida na bakru, dok su depoziti na izolacionom papiru prisutni u tragovima (Slika 72).

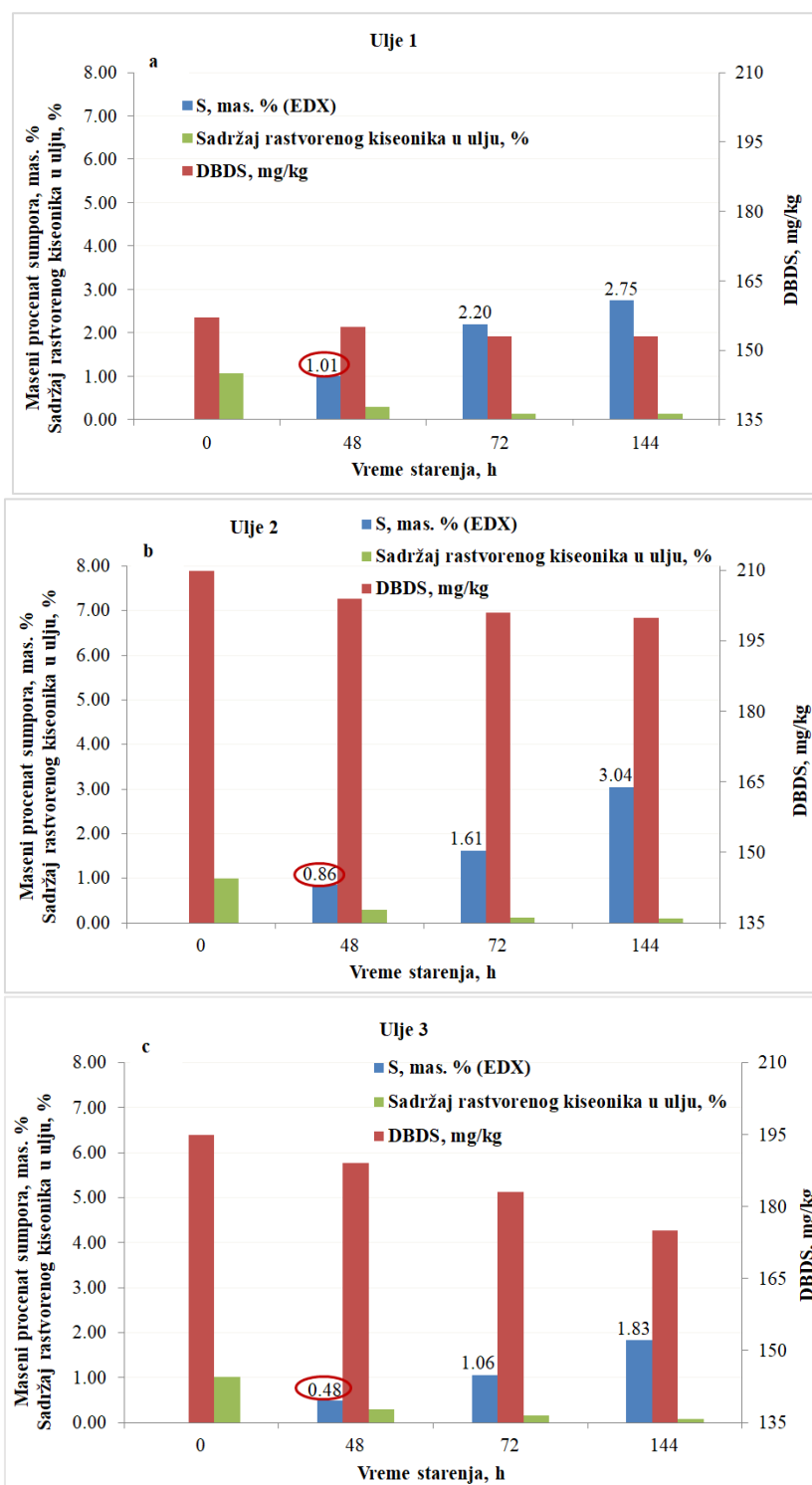


**Slika 72.** Izolacioni papir i bakar nakon IEC 62535 testa korozije: Ulje 1 – levo, Ulje 2 – sredina, Ulje 3 – desno [118].

Iako ulja sadrže visoke koncentracije DBDS-a, rezultati nakon standardnih DIN 51353 i ASTM D1275-15 testova korozije srebra pokazali su da su ulja *nekorozivna* prema srebru. Ovi rezultati su potvrđeni EDS merenjima koncentracije sumpora na srebrnoj pločici nakon ASTM D1275-15 testova korozije, gde je sadržaj težinskih, tj. masenih procenata (mas. %) sumpora bio manji ili jednak 1 (Slika 73, Tabela 18). Na osnovu ASTM D1275-15 standarda, ukoliko je koncentracija sumpora na srebrnoj pločici veća od 1 mas. %, ulje se klasifikuje kao korozivno [58]. Izuzetak je Ulje 1, sa masenim procentom sumpora na samoj granici (1,01 mas. %).

### 3.6.1 Produženi ASTM D 1275-15 test korozije srebra

Zbog neosetljivosti standardnog ASTM D1275-15 testa korozije srebra za ulja koja sadrže DBDS u visokim koncentracijama, u prvom setu eksperimenata, izvršeni su ASTM testovi srebrnih pločica sa dužim trajanjem od 72 i 144 sata (tzv. „produženi ASTM D 1275-15 testovi korozije srebra“) kako bi se ispitao uticaj produženog vremena zagrevanja na povećanje reaktivnosti DBDS-a. Rezultati standardnih i produženih ASTM D 1275-15 testova korozije srebra, kod sva tri ulja, prikazani su na Slici 73.



**Slika 73.** Maseni procenat sumpora, sadržaj rastvorenog kiseonika u ulju i DBDS nakon standardnih i produženih ASTM D 1275-15 testova korozije srebra: Ulje 1 (a), Ulje 2 (b) i Ulje 3 (c) [118].

Sa Slike 73 se uočava da se, sa povećanjem vremena trajanja testa, sadržaj mas. % sumpora na srebrnoj pločici povećava. Nakon 72 sata, procenat sumpora na srebrnoj pločici u Ulju 1 i Ulju 2 je bio iznad 1 mas. %, dok je u slučaju Ulja 3 (sa 195 mg/kg DBDS) mas. % sumpora bio nešto veći od granične vrednosti (1,06 mas. %).

Nakon 144 sata, mas. % sumpora na srebrnim pločicama, nakon testa u Ulju 1, 2 i 3 je iznosio 2,75, 3,04 i 1,83 tež. % redom. Smanjenje, tj. utrošak DBDS-a tokom testova nije bio značajan

(ukupno 5, 10 i 20 mg/kg DBDS za Ulja 1, 2 i 3 redom, nakon 144 sata). Ovo je u saglasnosti sa pretpostavljenim mehanizmom degradacije DBDS-a u uslovima niskog sadržaja kiseonika, obzirom da su procesi oksidacije ulja i proizvodnja hidroperoksida potisnuti, što je dalje uticalo na manju potrošnju DBDS-a kao sekundarnog antioksidansa u degradaciji hidroperoksida. Pored toga, tokom procesa starenja, nije primećen utrošak inhibitora oksidacije ulja (DBPC-a), kao primarnog antioksidansa, što potvrđuje nizak stepen oksidacije ulja u uslovima termičkog starenja sa niskim sadržajem kiseonika.

Nizak mas. % sumpora na srebrnoj pločici u Ulju 3, nakon 72 sata produženog ASTM D1275-15 testa, koji je blizu granične vrednosti od 1 mas. % (1,06 mas. %), ukazuje na to da se, produženi ASTM D 1275-15 test korozije srebra od 72 sata, ne može koristiti kao adekvatna i pouzdana metoda za procenu korozivnosti ulja. Potrebno je duže vreme testa (preko 144 sata ili više) da bi se precizno procenila korozivnost ulja prema srebru. Međutim, ovakav pristup da se značajno produži vreme trajanja testa, za svaki konkretan slučaj, ne bi bio praktičan i efikasan u pogledu dizajniranja ispitne metode koja bi bila ponovljiva.

### 3.6.2 Test srebrne trake u viali (TSTV)

Testovi srebrne trake u viali (TSTV) u okviru drugog seta eksperimenata dizajnirani su sa ciljem da se poboljša postojeći DIN 51353 test korozije srebra, povećanjem vremena trajanja, temperature i sadržaja kiseonika. Testovi su izvršeni na 150°C, u uslovima organičenog (umerenog) dotoka kiseonika (u staklenim vialama sa silikonskom septom) u različitim vremenskim periodima: od 48, 72, 96 i 120 sati. Rezultati testova prikazani su na Slici 74.

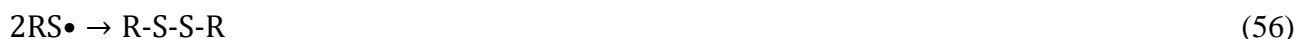
Nakon 96 i 120 sati starenja, mas. % sumpora je bio nešto veći od granične vrednosti za sva tri ulja. Maksimalna vrednost od 1,87 mas. % izmerena je kod Ulja 2, sa najvećom koncentracijom DBDS-a (210 mg/kg), nakon 120 sati testa. Utrošak DBDS-a tokom testova iznosio je oko 20 mg/kg ukupno, za sva ulja, nakon 120 sati starenja. Iako je potrošnja DBDS-a tokom TSTV bila veća nego u standardnom i produženom ASTM D 1275-15 testu korozije srebra, taloženje sumpora na srebru, tj. formiranje depozita srebro-sulfida je bilo manje.

Koncentracija DBDS-a je opadala u svim periodama starenja u odnosu na početnu vrednost. Varijacije u utrošku DBDS-a tokom starenja ulja, su rezultat moguće regeneracije disulfida (rekombinacijom radikala i izmenom tiol/disulfid u uslovima umerenog sadržaja kiseonika) [10].

Na povišenim temperaturama (od 150°C i više), postoji dovoljno energije za cepanje C-S veza u molekulu DBDS-a i za proizvodnju odgovarajućih merkaptana (tj. benzil merkaptana, jednačine 6-9). U uslovima organičenog, tj. umerenog ulaska kiseonika, kao u TSTV, formirani molekuli benzil merkaptana se dalje mogu oksidovati (blaga reakcija oksidacije) što potencijalno dovodi do regeneracije DBDS-a:



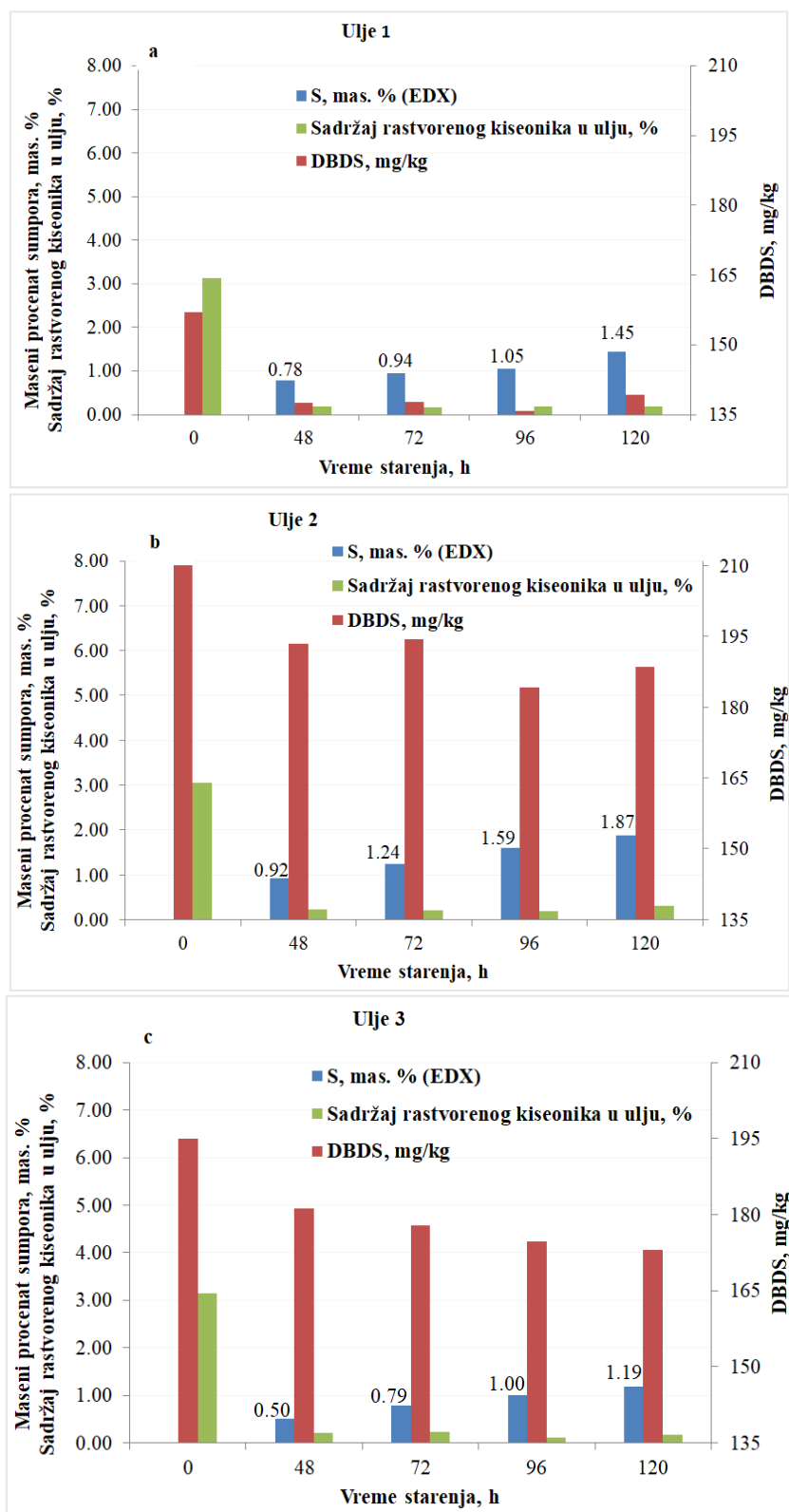
Pretpostavlja se da je mehanizam oksidacije tiola radikalski, gde u početku dolazi do homolitičkog raskidanja S-H veze i formiranja tiil radikala (RS•). Kombinacijom dva tiil radikala formira se disulfid [32]:



Pored temperature, blago, tj. umereno povećanje sadržaja kiseonika u TSTV, modifikovalo je mehanizam degradacije DBDS-a, pri čemu dolazi do oksigenovanja disulfidne veze u molekulu DBDS-a, čime ona postaje reaktivnija za formiranje sulfida metala, nego u uslovima standardnog DIN 51353 testa (sa nižim sadržajem kiseonika).



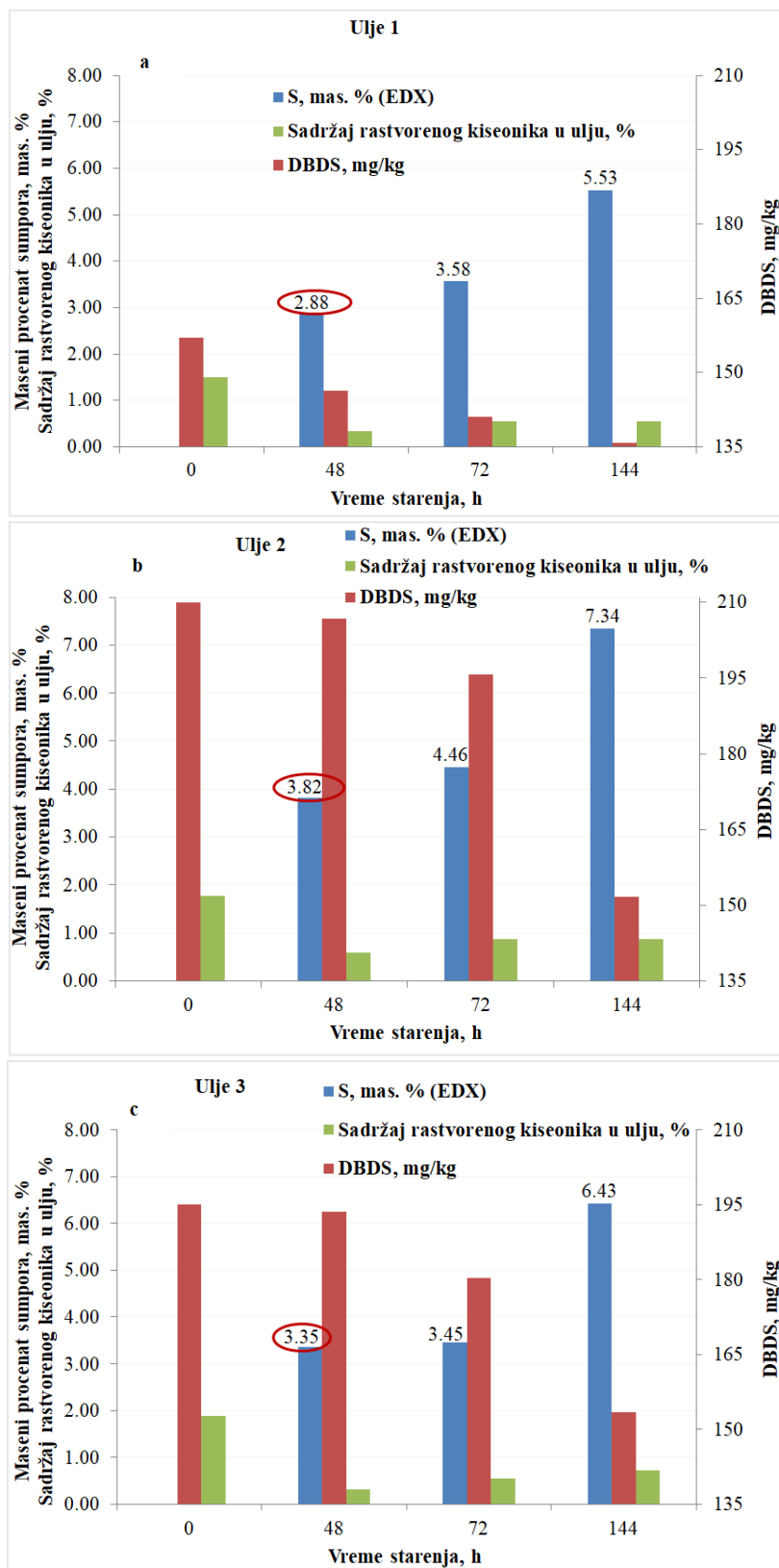
Na osnovu iznetog, može se zaključiti da je modifikacija uslova ispitivanja (viša temperatura, duže trajanje testa i blago povećanje sadržaja kiseonika u odnosu na standardni DIN 51353 test) poboljšala odziv TSTV, u manjoj meri, imajuću u vidu da je masa deponovanih sulfida na srebru bila oko granične vrednosti. Kako bi se poboljšala efikasnost testa, potrebno je dalje optimizovati metodu, povećanjem mase ulja u odnosu na površinu srebra.



**Slika 74.** Maseni procenat sumpora, sadržaj rastvorenog kiseonika u ulju i DBDS nakon TSTV: Ulje 1 (a), Ulje 2 (b) i Ulje 3 (c) [118].

### 3.6.3 Modifikovani ASTM D 1275-15 test korozije srebra

Rezultati modifikovanih ASTM D 1275-15 testova korozije srebra u uslovima povišenog sadržaja kiseonika prikazani su na Slici 75.



**Slika 75.** Maseni procenat sumpora, sadržaj rastvorenog kiseonika u ulju i DBDS nakon modifikovanih ASTM D 1275-15 testova korozije srebra: Ulje 1 (a), Ulje 2 (b) i Ulje 3 (c) [118].

U poređenju sa standardnim i produženim ASTM D 1275-15 testovima korozije srebra (Slika 73), rezultati modifikovanog ASTM D 1275-15 testa. nakon 48 h, su pokazali da su ulja korozivna prema srebru (Slika 75). Ovi rezultati su potvrđeni EDS merenjima. Izmerene vrednosti masenih procenata sumpora, za sva tri ulja, bile su iznad granične vrednosti (u opsegu od 2,88 do 3,82 mas. % S) nakon 48 sati.

Nakon 72 i 144 sata, izmerene količine mas. % sumpora su bile značajno veće (do 7,34 mas.% za Ulje 2, nakon 144 sata, Slika 75). Pored toga, primećen je značajno veći utrošak DBDS-a tokom testova (13%, 28% i 21% za Ulja 1, 2 i 3 redom, nakon 144 sata) u poređenju sa produženim ASTM D 1275-15 testovima. Dobijeni rezultati potvrđuju da prisustvo većeg sadržaja kiseonika u modifikovanim ASTM D 1275-15 testovima korozije srebra, promovise razgradnju DBDS-a, pri čemu je glavni proizvod degradacije srebro-sulfid.

Povećanjem sadržaja kiseonika, reaktivnost DBDS-a za formiranje sulfida srebra će biti promovisana oksidacijom disulfidne veze, pri čemu ona postaje reaktivnija, pa se može pretpostaviti da DBDS reaguje sa srebrom i kiseonikom istovremeno, što znači da se oksidacija disulfidne veze i formiranje srebro-sulfida dešava istovremeno (konkuretne reakcije). Uloga DBDS-a u razgradnji hidroperoksida (kao sporedna reakcija) je potisnuta zbog prisustva DBPC-a kao primarnog antioksidansa.

Na povišenim temperaturama (od 150°C i više), u uslovima standardnog ASTM D 1275-15 testa korozije, u inhibiranim uljima, koja su više rafinisana u odnosu na neinhibirana ulja, reaktivnost DBDS-a (kao antioksidansa) u razgradnji hidroperoksida je potisnuta. Razlog za to je niska koncentracija kiseonika i hidroperoksida u ulju, usled prisustva DBPC-a i njegove uloge da, kao primarni antioksidant, vrši dekompoziciju slobodnih radikala i zaustavlja formiranje hidroperoksida. Zbog toga će reaktivnost DBDS-a biti potisnuta u inhibiranim uljima u uslovima niskog sadržaja kiseonika.

Na osnovu dobijenih rezultata eksperimenata termičkog starenja ulja, potvrđeno je da pri visokoj temperaturi (150°C) na mehanizam razgradnje DBDS-a prvenstveno utiču različite količine kiseonika rastvorenog u ulju kao i trajanje testa grejanja.

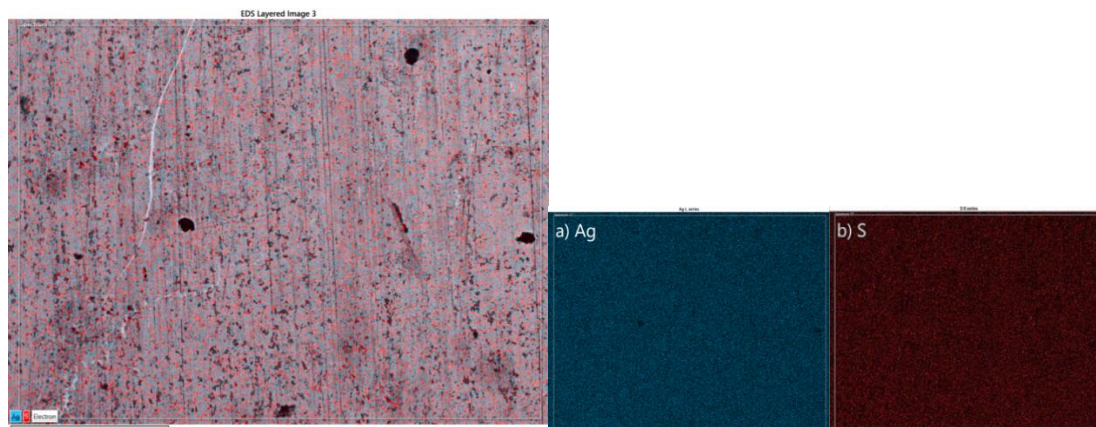
Na Slici 76. prikazan je izgled srebrne pločice nakon starenja Ulja 3, u standardnom ASTM D 1275-15 i modifikovanom ASTM D 1275-15 testu, nakon 48 sati.



**Slika 76.** Srebrne pločice nakon standardnog ASTM D 1275-15 - levo i modifikovanog ASTM D 1275-15 testa – desno, na Ulju 3 [118].

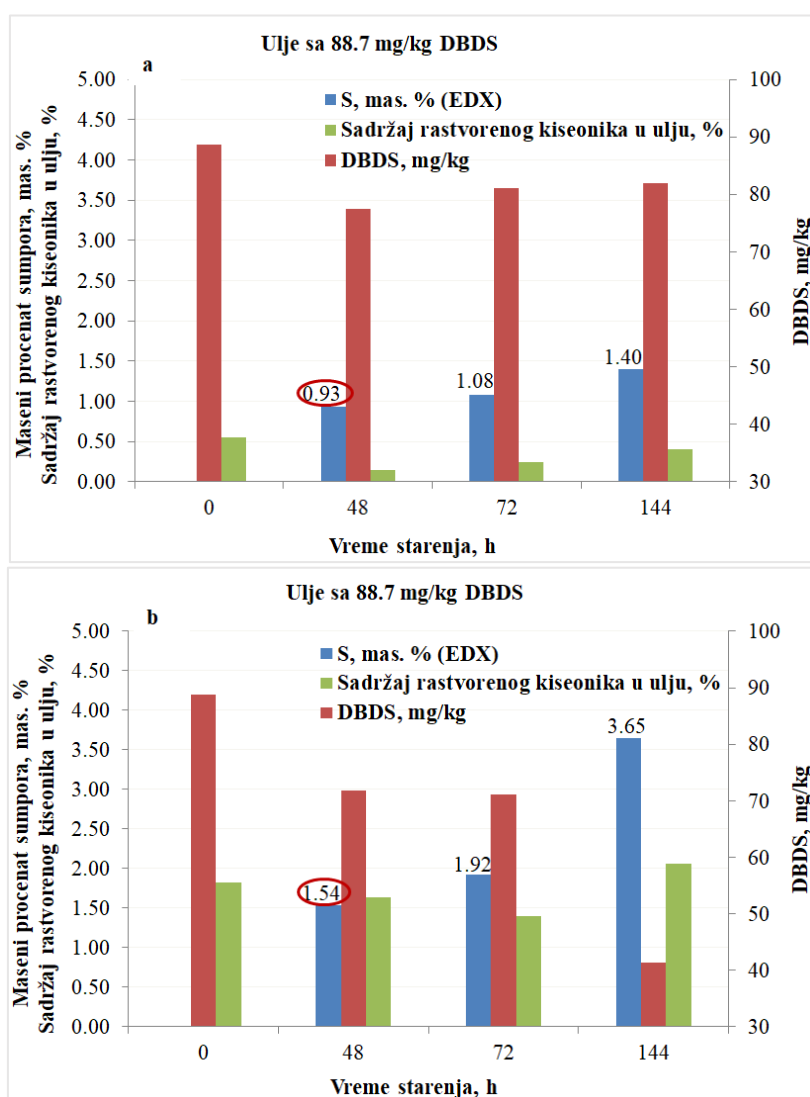
Vizuelnim pregledom srebrne pločice, nisu uočeni depoziti srebro(I)-sulfida nakon standardnog ASTM D 1275-15 testa (48 sati), dok su nakon modifikovanog ASTM D 1275-15 testa, u istom vremenskom periodu, jasno vidljivi crni i tamno sivi depoziti srebro(I)-sulfida (Slika 76). Maseni procenat sumpora na srebru, nakon standardnog i modifikovanog ASTM D 1275-15 testa iznosio je 0,48 mas. % i 3,35 mas. % redom, potvrđujući izraženu korozivnost ulja u novo-definisanim uslovima modifikovanog testa.

Na Slici 77. prikazana je mikrografija na osnovu povratno rasejanih elektrona (*eng. back-scattered electron image - BEI*) sa mapiranjem dela površine srebrne pločice nakon modifikovanog ASTM D 1275-15 testa korozije srebra, na Ulju 3. Plavi deo označava srebro, dok crveni deo označava sumpor, koji je ravnomerno raspoređen po površini.

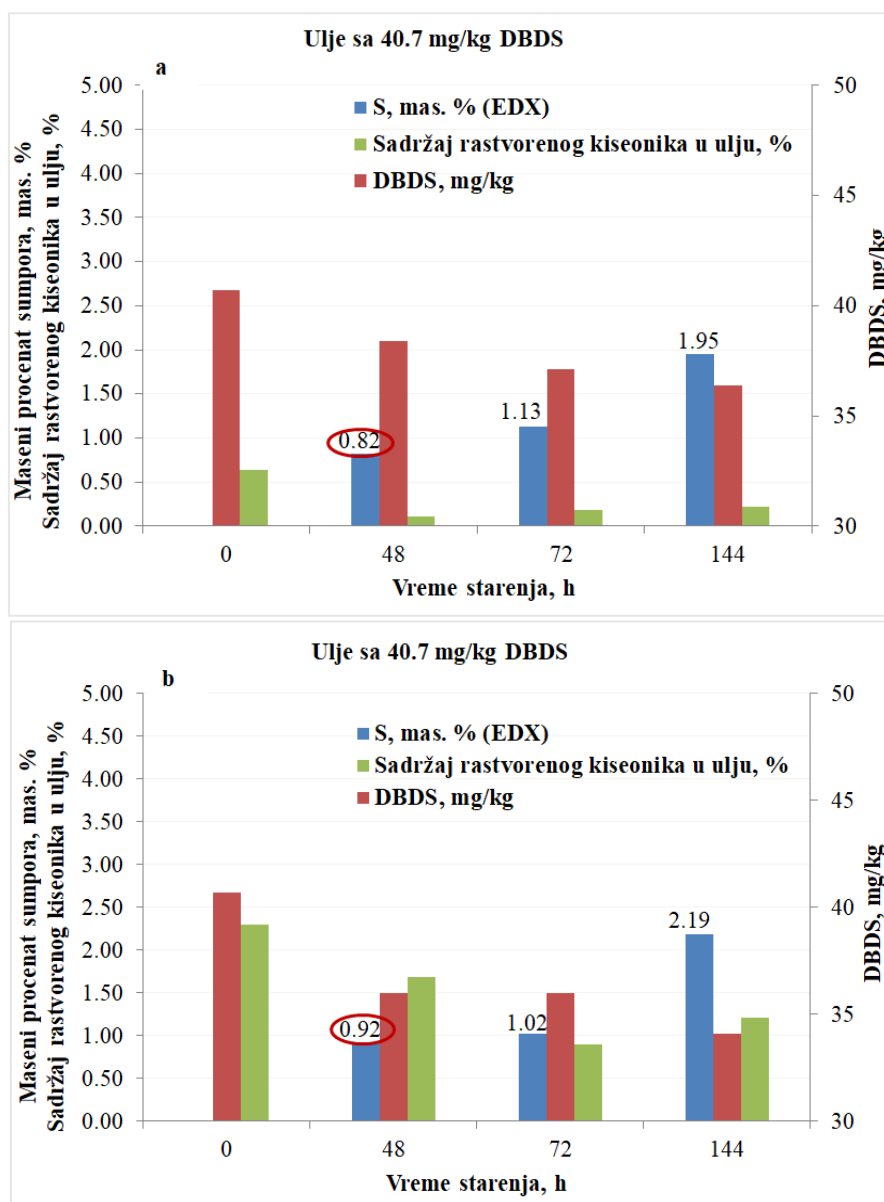


**Slika 77.** BEI mikrografija i EDS elementarna mapa površine srebrne pločice nakon modifikovanog ASTM D 1275-15 testa korozije srebra na Ulju 3 [118].

Rezultati ispitivanja formiranja depozita srebro-sulfida u uslovima sa različitim sadržajem kiseonika, na uljima sa umerenom (88,7 mg/kg) i niskom (40,7 mg/kg) koncentracijom DBDS-a, prikazani su na Slikama 78 i 79.



**Slika 78.** Maseni procenat sumpora, sadržaj rastvorenog kiseonika u ulju i DBDS nakon testova korozije srebra na ulju sa 88,7 mg/kg DBDS: Standardni i produženi ASTM D 1275-15 (a) i modifikovani ASTM D 1275-15 (b) [118].



**Slika 79.** Maseni procenat sumpora, sadržaj rastvorenog kiseonika u ulju i DBDS nakon testova korozije srebra na ulju sa 40,7 mg/kg DBDS: Standardni i produženi ASTM D 1275-15 (a) i modifikovani ASTM D 1275-15 (b) [118].

Rezultati su pokazali da veći sadržaj kiseonika, u modifikovanom ASTM testu, menja mehanizam degradacije DBDS-a, promovišući ga da reaguje sa srebrom i formira srebro-sulfid kada je DBDS prisutan u umerenim koncentracijama (oko 90 mg/kg, Slika 78b). Razlog povećane reaktivnosti DBDS-a za formiranje sulfida srebra se objašnjava oksidacijom disulfidne veze kao odgovor na povećanu oksidaciju i formiranje hidroperoksida. Oksidovana disulfidna veza postaje reaktivnija, što dalje dovodi do reakcije sa srebrom.

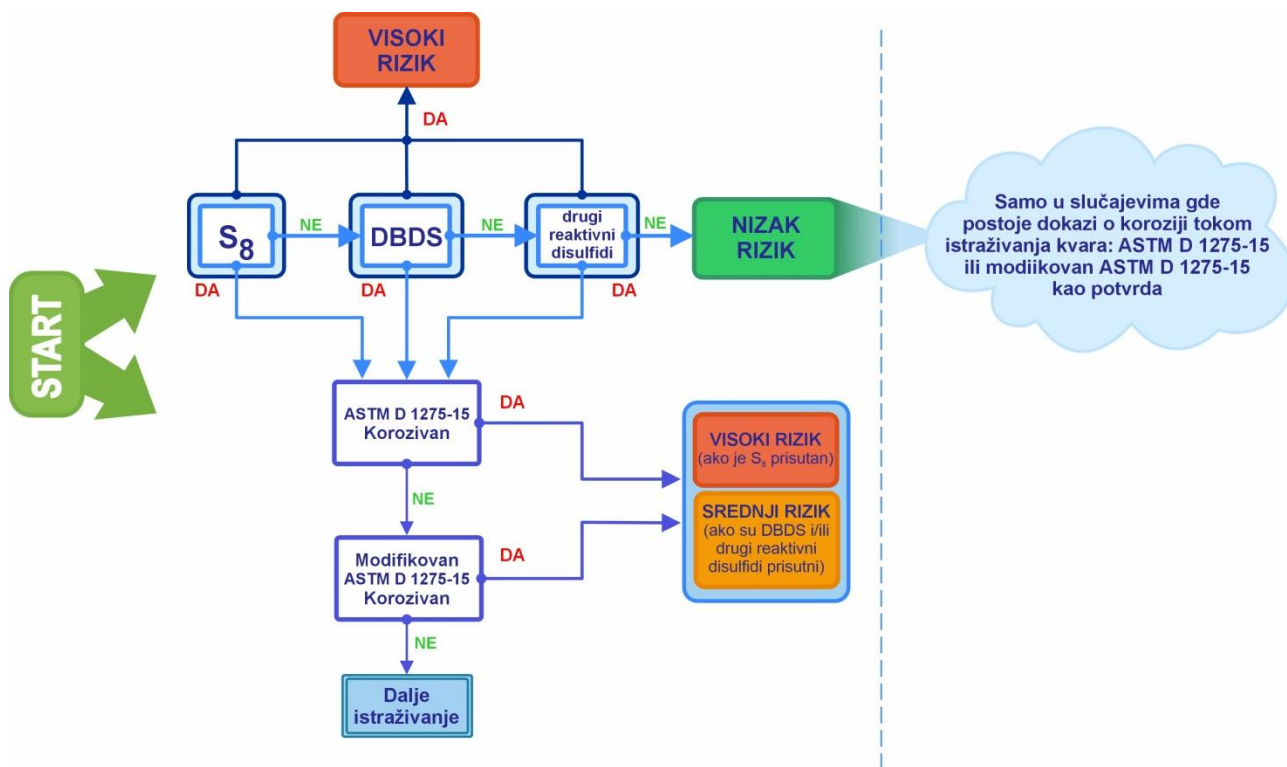
Ovaj efekat je manje izražen u ulju sa nižim koncentracijama DBDS-a (oko 40 mg/kg, Slika 79), obzirom da je navedena koncentracija blizu granične vrednosti DBDS-a za formiranje srebro-sulfida, uzimajući u obzir njegov dualni mehanizam degradacije (u oba testa, nakon 48 h izmerena koncentracija sumpora bila je ispod 1 mas. %).

Rezultati modifikovanih ASTM D 1275-15 testova korozije srebra, u uslovima većeg sadržaja kiseonika, ukazuju da su dobro definisani uslovi testa modifikovali mehanizam degradacije DBDS-a i promovisali DBDS da reaguje sa srebrom, kao i da se novi test može efikasno koristiti za procenu korozivnosti ulja prema srebrom. Rezultati predstavljeni u ovoj studiji jasno pokazuju

korozivni potencijal ulja u uslovima visokog sadržaja kiseonika, bez potencijalnih smetnji usled mogućeg stvaranja depozita oksida srebra.

### 3.6.4 Analiza procene rizika transformatora od korozije srebra

Novi test korozije srebra, razvijen modifikovanjem postojećeg standarda ASTM D 1275-15 u primeni za ispitivanje korozivnosti srebra u mineralnim uljima značajno će unaprediti procenu rizika eksploatacije transformatora sa korozivnim uljima (Slika 80).



Slika 80. Dijagram procene rizika transformatora od korozije srebra [118].

Rizik od taloženja sulfida srebra podeljen je u tri kategorije: nizak, srednji i visok. Polazna tačka je ispitivanje ulja, koje se može podeliti u dve grupe: detekcija i kvantifikacija sumpornih jedinjenja ( $S_8$ , DBDS, drugi reaktivni disulfidi) i kvalitativni testovi korozije srebra (standardni ASTM D1275-15 i novi test, modifikovani ASTM D 1275-15, u zavisnosti od rezultata standardnog ASTM testa i sumpornih jedinjenja prisutnih u ulju). Ukoliko ulje sadrži  $S_8$ , čak i u niskim koncentracijama (oko 1 mg/kg) to može predstavljati visok rizik od havarije transformatora, zavisno od konstrukcije, tj. ukupne količine ulja i površine posrebnih kontakata TRP.

Reaktivnost disulfida prema srebru je niža nego prema bakru, što je pokazano u okviru ove disertacije i u prethodnim publikacijama i iskustvima iz prakse [10, 13, 14]. Nizak rizik od formiranja sulfida srebra se procenjuje u slučajevima ulja koja ne sadrže specifična reaktivna jedinjenja sumpora, ili ih sadrže u veoma niskim koncentracijama. Međutim, pod specifičnim operativnim uslovima transformatora (visoko opterećenje, visoka radna temperatura, itd.) ili u slučaju ubrzane oksidacije ulja, druga jedinjenja sumpora, kao što su monosulfidi, mogu da stvore sulfide srebra [30, 31]. U takvim slučajevima, gde postoje dokazi o koroziji, tj. formiranju depozita

sulfida metala, uočeni tokom vizuelne inspekcije i/ili istraživanja mesta kvara, potrebna su dalja istraživanja i ispitivanja ulja, poput onih prikazanih u okviru ove doktorske disertacije.

#### 4. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza, karakterizacija i primena visoko selektivnog adsorbenta (VSA) za uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja iz mineralnih izolacionih ulja, pre svega elementarnog sumpora ( $S_8$ ), kao i razvoj nove metode za ocenu korozivnosti mineralnih ulja prema srebru.

Primena sintetisanog adsorbenta u tretmanu korozivnih ulja ispitana je u laboratorijskim uslovima, na malim staklenim kolonama i na pilot postrojenju na većim kolonama od nerđajućeg čelika. Proces adsorpcije  $S_8$  iz ulja na VSA je verifikovan tretmanom korozivnog ulja iz realnog transformatora nominalnog napona 35 kV, na terenu.

Analizom rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Prirodni adsorbenti na bazi silicijum-dioksida i magnezijum-silikata, koji se širom sveta efikasno primenjuju u procesima regeneracije mineralnih ulja (za uklanjanje produkata starenja i reaktivnih sumpornih jedinjenja, pre svega DBDS-a), imaju nisku efikasnost u uklanjanju tipičnih koncentracija  $S_8$  iz ulja kod transformatora u pogonu (oko 10-15 mg/kg) ili su potpuno neefikasni u slučaju visokih koncentracija  $S_8$ .
2. VSA predstavlja novi materijal, dobijen temperaturno indukovanom metodom impregnacije jona srebra, nanošenjem vodenog rastvora srebro-nitrata na nosač adsorbenta od silicijum-dioksida, uz dodatak amonijum jona za neutralizaciju kiselih nus-proizvoda, prema posebnom programu pritisaka i optimalnih temperatura.
3. Nanošenjem navedenih komponenti (jona srebra i amonijum jona) u definisanom opsegu koncentracija vodenog rastvora srebro-nitrata i amonijum-hidroksida dobija se visoko selektivni adsorbent za efikasno uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja prema srebru ( $S_8$  i DBDS) i kiselih nus produkata.
4. Na osnovu izmerenih vrednosti specifične površine ( $29.28 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i prečnika pora (19.2 nm) VSA je svrstan u mezoporozne materijale.
5. Rezultati elementarne analize hemijskog sastava i rendgenske difrakcione analize VSA, potvrdili su prisustvo inkorporiranog srebra na površini VSA koji predstavlja skoro čist silicijum-dioksid,  $\text{SiO}_2$  (94 – 98 mas. %), dok je analiza morfoloških karakteristika adsorbenta (FESEM) potvrdila prisustvo sfernih klastera nanočestica srebra, prečnika oko 60 nm.
6. Uklanjanje  $S_8$  iz ulja odvija se kombinovanim procesom fizičke adsorpcije i hemijske reakcije inkorporiranih jona srebra na aktivnim centrima na površini adsorbenta sa  $S_8$  iz ulja (hemisorpcijom).
7. Rezultati ispitivanja uticaja temperature na proces uklanjanja visokih koncentracija  $S_8$  iz ulja primenom VSA, na pilot postrojenju pokazali su da je  $80^\circ\text{C}$  optimalna temperatura za efikasno izvođenje procesa adsorpcije  $S_8$  iz ulja, u širokom opsegu koncentracija.
8. Rezultati ispitivanja efikasnosti adsorbenta u laboratorijskim uslovima i na terenu potvrdili su visoku efikasnost VSA u uklanjanju  $S_8$  iz ulja, dok su rezultati na pilot postrojenju pokazali visoku efikasnost u uklanjanju visokih koncentracija  $S_8$  (oko 50-80 mg/kg) do finalnih koncentracija ispod 1 mg/kg, sa samo 3 mas. % VSA u odnosu na masu ulja.

9. Nakon tretmana korozivnih ulja sa VSA, dobijaju se nekorozivna ulja (nepromenjenog hemijskog sastava) sa poboljšanim fizičkim, hemijskim i električnim karakteristikama, koje se dalje može koristiti u električnoj opremi.
10. Eksperimentalni rezultati se veoma dobro slažu sa Lengmirovim modelom adsorpcione izoterme. Adsorpcija  $S_8$  na VSA je favorizovana ( $R_L$  od 0-1), sa maksimalnim kapacitetom adsorpcije ( $q_m$ ) od 4,84 mg/g, na 80 °C.
11. Analizom termodinamičkih parametara adsorpcije u opsegu temperatura od 55 – 80°C, pokazano je da je adsorpcija  $S_8$  iz ulja spontan ( $\Delta G^\circ < 0$ ) i endoterman proces ( $\Delta H^\circ > 0$ ), dok su vrednosti promene standardne entropije ( $\Delta S^\circ > 0$ ) ukazale na povećanje stepena neuređenosti sistema na graničnom sloju VSA-ulje, kao i na visok afinitet i verovatnoću reakcije između molekula  $S_8$  u mineralnom ulju i inkorporiranog srebra na VSA.
12. Rezultati kinetičkih parametara procesa adsorpcije  $S_8$  na VSA, pokazali su da je Ho-ov model pseudo-drugog reda najbolji za opisivanje kinetike adsorpcije, sa izuzetno visokim koeficijentom korelacije ( $R^2 > 0.99$ ) za različite visoke početne koncentracije  $S_8$  (u opsegu od 79,7 do 153,1 mg/kg) i na različitim temperaturama procesa (55, 65 i 80°C). Rezultati su potvrdili da se adsorptivno uklanjanje  $S_8$  iz ulja primenom VSA odvija procesom hemisorpcije. Adsorpcija molekula  $S_8$  na površini VSA je u početku veoma brza, nakon čega se smanjuje ka uspostavljanju ravnoteže, usled zasićenja adsorbenta, tj. smanjenja raspoloživih „aktivnih“ slobodnih mesta za reakciju na površini adsorbenta.
13. Rezultati Veber – Moris-ovog kinetičkog modela unutar-čestične difuzije pokazali su da se proces adsorpcije može podeliti u dve faze. Brza adsorpcija u prvoj fazi posledica je difuzije kroz granični sloj, dok se spora adsorpcija u drugoj fazi pripisuje difuziji unutar čestica adsorbenta, gde je postignuta ravnotežna adsorpcija.
14. Niska vrednost energije aktivacije ( $E_a$ ) od 27,1 kJ/mol, za uklanjanje najveće koncentracije  $S_8$  iz ulja (153,1 mg/kg), ukazuje da je proces adsorpcije  $S_8$  na VSA kontrolisan aktiviranom hemijskom adsorpcijom, čime se potvrđuje postulirani mehanizam hemijske reakcije i visok afinitet, odnosno reaktivnost molekula  $S_8$  i srebra.
15. Upporedna analiza rezultata kinetičke studije uklanjanja  $S_8$  sa VSA, na pilot postrojenju i na terenu, pokazala je da je pilot postrojenje dobar model koji se može koristiti za predviđanje adsorptivnih performansi adsorbenata na terenu.
16. Niske količine VSA (do 3 mas. %), visoka efikasnost i sposobnost uklanjanja  $S_8$  u kratkom vremenskom periodu tretmana, čine VSA ekonomski opravdanim za procese obrade ulja.

Procesi regeneracije ulja novo-sintetisanim VSA predstavljaju efikasnu tehniku za rešavanje problema korozivnosti mineralnih ulja usled prisustva korozivnih jedinjenja prema srebru (pre svega  $S_8$  i DBDS) u kratkom vremenskom periodu, smanjenje rizika eksploatacije transformatora sa korozivnim uljem i produženje životnog veka transformatora.

Drugi deo disertacije predstavljao je razvoj nove metode za ocenu korozivnosti ulja prema srebru, u uslovima povišenog sadržaja kiseonika. Na osnovu eksperimentalnih rezultata došlo se do sledećih zaključaka:

1. Ulja koja sadrže DBDS, u širokom opsegu koncentracija (od oko 40 - 200) mg/kg su, nakon postojećeg standardnog ASTM D 1275-15 testa za ocenu korozivnosti mineralnih izolacionih ulja prema srebru (u uslovima niskog sadržaja kiseonika), bila nekorozivna, te se zaključuje da ovaj test nije dovoljno osetljiv, te da ne pruža adekvatan uvid u korozivni potencijal ulja prema srebru.
2. Rezultati produženog ASTM D 1275-15 testa korozije srebra, na istoj temperaturi (150°C) i u identičnim uslovima niskog sadržaja kiseonika, ali sa dužim trajanjem od



standardizovanog ASTM testa (72 i 144 sata), pokazali su da se dužina testa od 72 sata ne može koristiti kao pouzdana metoda za procenu korozivnosti ulja, obzirom da je kod pojedinih uzoraka ulja izmeren mas.% sumpora blizu granične vrednosti od 1 mas. %. Standardni ASTM test sa dužim vremenom (144 sata) bi mogao da se koristi za precizniju procenu korozivnosti ulja, ali ne bi bio praktičan za primenu i verovatno ne toliko efikasan u pogledu ponovljivosti. U nekim slučajevima, ukoliko ulje sadrži druge reaktivne disulfide (izuzev DBDS-a), može se očekivati da će trajanje testa možda biti duže (duže od 144 sata).

3. TSTV je razvijen sa ciljem da se postojeći DIN 51353 test korozije srebra unapredi povećanjem temperatura (sa 100 °C na 150 °C), vremena trajanja (sa 18 sati na 48, 72, 96 i 120 sati) i sadržaja kiseonika u manjoj meri. Rezultati testova srebrne trake u viali (TSTV), sprovedenog u uslovima ograničenog dotoka kiseonika, u vialama sa silikonskom septom (umereni sadržaj O<sub>2</sub>, vrednost između niskog sadržaja – u standardnom ASTM testu i visokog sadržaja - u modifikovanom ASTM testu), pokazali su niži mas. % sumpora u poređenju sa produženim i modifikovanim ASTM D 1275-15 testovima, u svim vremenima ispitivanja (48, 72, 96 i 120 sati). Dalja optimizacija metode u pogledu povećanja mase ulja u odnosu na površinu srebra je potrebna, kako bi se povećala osetljivost i efikasnost metode na prisustvo DBDS-a.
4. Rezultati termičkog starenja ulja sa koncentracijama DBDS-a u opsegu od oko 90-200 mg/kg, iz realnih transformatora u pogonu „sa slobodnim disanjem“, u modifikovanim uslovima ASTM testa, na 150°C i u prisustvu povišenog sadržaja kiseonika (sa 3 igle u čepu), pokazali su da uslovi većeg sadržaja kiseonika u testu promovišu degradaciju DBDS-a jer su ulja nakon testa ocenjena kao korozivna, sa mas. % sumpora iznad 1, u svim periodima ispitivanja.
5. U slučaju nižih koncentracija DBDS-a (oko 40 mg/kg), rezultati sadržaja sumpora nakon modifikovanog ASTM D 1275-15 testa korozije srebra (u uslovima višeg sadržaja kiseonika) su bili nešto viši u odnosu na uslove sa niskim sadržajem kiseonika. Međutim, u opsegu nižih koncentracija DBDS-a ( $\leq$  40 mg/kg) se uočava da visok sadržaj kiseonika nema značajan uticaj na povećano taloženje srebro-sulfida, ali je produženo trajanje testa (od 144 sata) doprinelo povećanju sadržaja sumpora na srebrnoj pločici.
6. Novi test nastao je modifikacijom uslova ispitivanja korozije srebra prema ASTM D1275-15 testu, kako bi se dostigli i simulirali što realniji pogonski uslovi energetskih transformatora (sa konzervatorom, tj. disanjem), predstavlja ključni korak u adekvatnoj proceni korozivnosti ulja prema srebru i potencijalu ulja da formira srebro-sulfid. Pokazano je da predloženi uslovi testa (visoka temperatura i veći sadržaj kiseonika) stimulišu dualni mehanizam degradacije DBDS-a, čime se obezbeđuje pravi odgovor DBDS-a prema srebru, u definisanim uslovima testa.
7. Nakon svega 48 sati, u uslovima modifikovanog testa, potvrđeno je da su ulja korozivna prema srebru, sa oko 3-4 mas. % sumpora, što je značajno iznad granične vrednosti od 1 mas. % kao i iznad mas. % sumpora, dobijenih prema trenutno važećem standardnom ASTM D 1275-15 testu.
8. U kombinaciji sa standardnim metodama ispitivanja ulja, tj. kvalitativnim testovima korozije srebra i kvantifikacije korozivnih jedinjenja sumpora (DBDS, S<sub>8</sub>, drugi reaktivni disulfidi i merkaptani), novo-razvijeni modifikovani ASTM D 1275-15 test korozije srebra sa većim sadržajem kiseonika u trajanju od 48 sati, može se koristiti kao adekvatnija metoda za procenu korozivnosti ulja prema srebru u odnosu na postojeće standardne metode i poslužiti u boljoj proceni rizika eksploatacije transformatora.

Nova metoda ima potencijal da postane standardizovana metoda (revizijom trenutno važećeg ASTM D 1275-15 standarda) koja bi značajno unapredila dijagnostiku i procenu rizika od havarije

energetskih transformatora usled korozije srebra. Ovim bi bilo omogućeno adekvatno i pravovremeno planiranje primene efikasnih tehnika za rešavanje problema, uklanjanjem korozivnih sumpornih jedinjenja prema srebru (pre svega S<sub>8</sub>).

## 5. LITERATURA

- [1] Analiza rizika eksploatacije ulja koja sadrže korozivni sumpor, studija za Elektroprivredu Srbije, 2014.
- [2] Lance R. Lewand, "The Role of Corrosive Sulfur in Transformers and Transformer Oil", 69<sup>th</sup> Annual International Conference of Doble Clients, Boston, USA, 2002.
- [3] M. Foata, K.H. Lindl, M. Da Costa, J. Lukic, J. Jankovic, D. Mihajlovic, "Risk Assessment and Mitigation of Corrosive Sulphur Other Than DBDS," Cigre Workspot X, Brazil, 2022.
- [4] V. Pejović, „Hemija u elektroenergetici – transformatorska ulja“, Elektrotehnički institut „Nikola Tesla“, Beograd, 2005, ISBN 86-83349-05-5
- [5] Bruzzoniti, M.C., et al.: Stability and reactivity of sulphur compounds against copper in insulating mineral oil: definition of a corrosiveness ranking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(21), 8675–8684 (2014)
- [6] Arias Velasquez, R.M., Mejia Lara, J.V.: Corrosive sulphur effect in power and distribution transformers failures and treatments. *Eng Fail Anal.* 92, 240–267 (2018)
- [7] Scatiggio, F., et al.: Corrosive sulphur induced failures in oil-filled electrical power transformers and shunt reactors. *IEEE Trans. Power Deliv.* 24(3), 1240–1248 (2009)
- [8] Bruzzoniti, M.C., et al.: Stability and reactivity of sulphur compounds against copper in insulating mineral oil: definition of a corrosiveness ranking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(21), 8675–8684 (2014)
- [9] G.D. Hobson, *Modern Petroleum Technology*, 5th Ed. 1982 John Wiley & Sons
- [10] CIGRE Technical Brochure 625; Copper Sulphide Long-term mitigation and Risk Assessment; CIGRE: Paris, France, 2015. ISBN 978-2-85873-328-6
- [11] A. Holt, M. Faccioli, P. Amaro, C. Brown, P. Lewin, A. Pilgrim, G. Wilson and P. Jarman, "Silver Corrosion in Transformers," in Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Chenzhen, China, 2013
- [12] C.G. Gonzales, "Geracao de Enxofre Corrosivo Em Oleo Isolante Em Processos Convencionais De Regeneracao Que Podem Causar Falhas Catastroficas Em Transfromadores de Potencia," presented at the CIGRE Workspot IX (regional colloquium), Brazil, 2018.
- [13] J. Lukic, J. Jankovic, J. Planojevic, V. Ivancevic, S. Milosavljevic, M. Foata, W. Fleischmann and R. Frotscher, "Sulphur Corrosion Mitigation in Power Transformer Life Extension," IX WORKSPOT - International workshop on power transformers, equipment, substations and materials, Foz de Iguacu, Brazil, 2018.
- [14] J. Lukic et al, "Silver Sulphide in OLTCs – Root Causes and Proactive Mitigation Strategies," presented at the TechCon Aus-NZ, Australia, 2019.
- [15] M. Dahlund, P. Lorin and P. Werle, "Effects of On-Line Reclaiming on the Corrosive Sulphur Content," in CIGRE 6th Southern Africa Regional Conference, Cape Town, 2009
- [16] M. Dahlund, H. Johansson, U. Lager and G. Wilson, "Understanding the Presence of Corrosive Sulfur in Previously Non-Corrosive Oils Following Regeneration," 77<sup>th</sup> International Doble Client Conference, Boston, USA, 2010.
- [17] R. Martinez, C. Nieto Fares and D. Vidal, "Investigating the Cause of Failure in a 500 kV Transmission Transformer," in My Transfo 2012, Turin, Italy, 2012.

- [18] M. Dahlund, H. Lohmeyer and K. Gustafsson, "Update on copper sulfide mitigation techniques," in Transformer Life Management Symposium, Halle, Germany, 2012.
- [19] C. D. Duarte Pessoa, M. L. Pereira Alves and V. G. Macedo Cruz, "Mineral Oil Regeneration Mobile Unit Upgrade Made by Furnas Due to the Conversion of Inert Compounds into Corrosive Sulfur Compounds," in XIII SNPTE, Foz de Iguacu, Brazil, 2015.
- [20] M. Martins, R. Martins and A. Peixoto, "Fuller's Earth as the Cause of Oil Corrosiveness after the Oil Reclaiming Process," in CIREQ 23rd International Conference on Electricity Distribution, Lyon, France, 2015.
- [21] C. Clark, B. Di Marco and M. Lau, "An Investigation of Sulphides in Transformer Oil," in International Conference of Doble Clients, Boston, USA, 2019.
- [22] J. Lukic, et. al. "Silver Corrosion Mitigation - Solutions for Extension of Transformer Life," TechCon South East Asia, Malaysia, 2017.
- [23] B. Diggin, "Elemental Sulphur in Transformer Oil," in International Conference of Doble Clients, Boston, USA, 2016.
- [24] M.Dahlund, et.al., Effects of on-line reclaiming on the corrosive sulphur content of transformer oil, CIGRE 2010, GCC Regional Conference
- [25] J.Lukić, Đ.Jovanović, S.Milosavljević, Z.Radaković, Z.Božović, S.Spremić, „Post-Mortem Analysis and In Service Diagnostics of Three Different Case Studies of Transformers with Extreme Hydrogen Gassing“, CIGRE A2&D1 Colloquium, PS1-P-12, Kyoto 2011.
- [26] L. Lewand, S. Red, "Destruction of dibenzyl disulfide in transformer oil", 75<sup>th</sup> Annual International Doble Client Conference, Boston, USA, 2008.
- [27] P.Griffin, J.Lapworth and S.Ryder, Links between transformer design and sulphur corrosion"; ISH Conference, 2009.
- [28] CIGRE Technical Brochure 378, "Copper Sulphide in Transformer Insulation," 2009.
- [29] R.Maina, V.Tumiatti, M.Pompili, R.Bartnikas, Corrosive Sulfur Effects in Transformer Oils and Remedial Procedures, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No.6, December 2009 DOI: 10.1109/TDEI.2009.5361586
- [30] S.Kamishima, T.Ito and Y.Morishima, "Change in Corrosivity of Insulating Oil Caused by Oxidative Deterioration of the Oil", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 2, p.p. 505-509, April 2012.
- [31] I.A.Hoehlein, U.Sundermann, J.Steidtner, "Assessment of Oil Corrosivity," CIGRE A2&C4 Colloquium, PS3- id036, Zurich, September 2013
- [32] Veselin Maslak, „Hemija organosumpornih jedinjenja“, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd 2016. ISBN: 978-86-7220-072-0
- [33] Scatiggio, F.; Tumiatti, V.; Maina, R.; Pompili, M.; Bartnikas, R. Corrosive Sulfur in Insulating Oils: Its Detection and Correlated Power Apparatus Failures. *IEEE Trans. Power Deliv.* 2007, 23, 508–509. <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2007.911121>
- [34] Wilson, G. National Grid Experiences with Corrosive Sulphur: update mkII. Euro. TechCon. Glasg. 2012.

- [35] Holt, A.F.; Facciotti, M.; Amaro, P.; Brown, R.C.D.; Lewin, P.L.; Pilgrim, J.A.; Wilson, G.; Jarman, P. An initial study into silver corrosion in transformers following oil reclamation. In Proceedings of the 2013 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Ottawa, ON, Canada, 29 August 2013; IEEE: Manhattan, NY, USA, 2013; pp. 469–472. <https://doi.org/10.1109/EIC.2013.6554290>
- [36] CIGRE Technical Brochure 526: Oxidation stability of Insulating Fluids, February 2013.
- [37] J.Lukic, Oxidation Phenomena and Role of Oil Inhibitors, My Transfo Do Brasil, September 2009.
- [38] Smith&March, Advanced Organic Chemistry, 5th Ed 2001.
- [39] Kalantar, A.; Levin, M. Factors affecting the dissolution of copper in transformer oils. *Lubr. Sci.* 2008, 20, 223.
- [40] Plaza, S.; Gruzilíski, R. Homogenous and hetrogenous thermal decomposition of diphenyl disulfide. *Wear* 1996, 194, 212.
- [41] Plaza, S.; Mazurkiewicz, B.; Gruzinski, R. Thermal decomposition of dibenzyl disulphide and its load-carrying mechanism. *Wear* (1994), vol. 174, pp. 209-213
- [42] Bovington, C. H.; Dacre, B. Thermal decomposition of dibenzyl disulfide in hexadecane. *ASLE Trans.* 1982, 258, 267.
- [43] Smith, J. R.; Sen, P. K. Corrosive sulfur in transformer oil. Industry Applications Society Annual Meeting (IAS); Houston, TX, October 3–7, 2010; IEEE. DOI: 10.1109/IAS.2010.5616912.
- [44] Amimoto, T.; Hosokawa, N.; Nagao, E.; Tanimura, J.; Toyama, S. Concentration dependence of corrosive sulfur on copper-sulfide deposition on insulating paper used for power transformer insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009, 16, 1489.
- [45] Assaf, A. G.; Balsbaugh, J. C. Mineral insulating oil - Effect of additives on electrical and chemical stability. *Ind. Eng. Chem.* 1943, 35, 909.
- [46] Kawarai, H.; Fujita, Y.; Tanimura, J.; Toyama, S.; Yamada, N.; Nagao, E. Development of quantitative evaluation of copper sulfide deposition on insulating paper. Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena 2008, 313.
- [47] Lakshmi, R. A. V.; Murthy, T. S. R. Studies on effect of copper corrosion passivators on the paper insulated copper conductor by XRD, SEM and EDX analysis. *Int. J. Eng. Res. Appl.* 2012, 2, 1295.
- [48] G.A. Oweimreen, A.M.Y.Jaber, A.M.Abulkibash, The Depletion of Dibenzyl Disulfide from a Mineral Transformer Oil, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 19, Issue 6. pp.1962-1970, December 2012.
- [49] Han, Q.; Zhu, J.; Zhu, W.; Jang, X.; Lu, L.; Wang, X. Spontaneous growth of Copper sulphide nanowires from elemental sulphur in carbon-coated Cu grids. *Mater. Lett.* 2009, 63, 2358.
- [50] M.Facciotti, et.al., Contact-based corrosion mechanism leading to copper sulphide deposition on insulating paper used in oil-immersed electrical equipment, *Corrosion Science* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.crs.2014.03.024>
- [51] Toyama, S.; Tanimura, J.; Yamada, N.; Nagao E.; Amimoto, T. Highly Sensitive Detection Method of Dibenzyl Disulphide and the Elucidation of the Mechanism of Copper Sulphide Generation in Insulating Oil. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2009, 16, 509.

- [52] K.Tezuka, W.C.Sheets, R.Kurihara, Y.J. Shan, H.Imoto, T.J.Marks, K.R. Poeppelmeier, Synthesis of covellite (CuS) from the elements, *Solid State Sciences* 9 (2007) 95-99.
- [53] S. Samarasinghe, H. Ma, D. Martin, and T. Saha, "Investigations of silver sulphide formation on transformer OLTC tap selectors and its influence on oil properties," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 26, no. 6, pp. 1926–1934, Dec. 2019.
- [54] S.Samarasinghe, C. Ekanayake, H. Ma, T. Saha, J. Baniya D.Allan and G.Russel, "A Risk Assessment for Utilities to Prevent Transformer OLTC Failures Caused by Silver Sulphide Corrosion," *IEEE Trans. Power Del.*, vol. 37, no. 3, pp. 2394-2402, June 2022.
- [55] Witt, D.; Klajn, R.; Barski, P.; Grzybowski, B.A. Applications, Properties and Synthesis of w-Functionalized n-Alkanethiols and Disulphides - the Building Blocks of Self-Assembled Monolayers. *Curr. Org. Chem.* 2004, 8, 1763.
- [56] IEC 62535: Insulating Liquids – Test Method for Detection of Potentially Corrosive Sulphur in Used and Unused Insulating Oil, October 2008.
- [57] DIN 51353: Testing of insulating oils - Detection of corrosive sulfur - Silver strip test, 2021-06.
- [58] ASTM D1275-15: Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Liquids, 2015.
- [59] ASTM D 130-19: Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test
- [60] IEC 62697 - Part 1: Test method for quantitative determination of dibenzyl disulfide (DBDS), 2012.
- [61] IEC 60296 Ed. 5: Fluids for electrotechnical applications – Mineral insulating oils for electrical equipment, 2020-06.
- [62] IEC TR 62697 - Part 2: Test method for quantitative determination of total corrosive sulfur (TCS), 2018.
- [63] CIGRE Working Group A2.32, TF03, "Method for quantification of total reactive disulphides, mercaptans and elemental sulphur," 2009.
- [64] IEC TR 62697 – Part 3: Test method for quantitative determination of elemental sulfur, 2018.
- [65] IEC 60422: Mineral Insulating Oils in Electrical Equipment – Supervision and Maintenance Guidance, January 2013.
- [66] H.F.A. Verhaart, G.P.Krikke, A.Sharma, New Insights into the Corrosive Sulfur issue with Transformers, 7th GCC CIGRE International Conference, Kuwait, 22-24 November, 2011.
- [67] CIGRE TB 642: Transformer reliability survey, December 2015, ISBN:978-2-85873-346-0
- [68] J.Janković, J.Lukić, V.Vasović, J.Planojević, B.Pejović, V.Ostraćanin, R.Todorović, „Unapređenje dijagnostike stanja energetskih transformatora uvođenjem novih ispitnih metoda i problemi eksploatacije transformatora sa uljem koje sadrži korozivni sumpor“, 34. savetovanje CIGRE Srbija, 2 – 6.06.2019, Vrnjačka Banja
- [69] EPS Interni standard: "Ispitivanje izolacionih ulja", EPS IS 26-1, mart 2014.
- [70] B.Đurić, S.Teslić, J.Janković, D.Teslić, „Condition based assessment of transformers with on load tap changer“, CG CO CIGRE, 13 - 16.05.2013, Pržno, P A2-02.

- [71] S. Samarasinghe, H. Ma, C. Ekanayake, D. Martin and T. Saha, "Investigating Passivator Effectiveness for Preventing Silver Sulfide Corrosion in Power Transformer On-load Tap Changers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, pp. 1761-1768, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2020.008996>, October 2020.
- [72] H. Rahmani and E. I. Meletis, "Corrosion study of brazing Cu-Ag alloy in the presence of benzotriazole inhibitor," *J. Appl. Surface Sci.*, vol. 497, pp. 143759 (1-8), 2019.
- [73] F. Scatiggio, M. Pompili, R. Bratnikas, Effects of Metal Deactivator Concentration upon the Gassing Characteristics of Transformer Oils, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 18, No.3, June 2011.
- [74] I. Atanasova-Höhlein, "Influence of copper on gassing properties of transformer insulating liquids," in *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 35, no. 6, pp. 15-22, Nov.-Dec. 2019, doi: 10.1109/MEI.2019.8878256.
- [75] S. Rehman, L. Alhems, R. Jadim, B. Al Faraj, K. Balasubramanian, K. Al Mutair, A. Al-Yemni, D. Shinde and S. Al-Hsaien, "Maximum Acceptable Concentrations of DBDS, Sulphur Mercaptan and Optimal Concentration of Passivators for Safe and Prolonged Operation of Power Transformers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, pp. 2438-2442, August 2016.
- [76] Králik, M., Petrazzuoli, F., Szwamel, K., et.al, „Adsorption, chemisorption and catalysis”, *Chem. Pap.* 2014, 68, pp. 1625–1638, DOI: 10.2478/s11696-014-0624-9
- [77] Tumiatti, V.; Maina, R.; Scatiggio, F.; Pompili, M.; Bartnikas, R. In service reduction of corrosive sulfur compounds in insulating mineral oils. In *Proceedings of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation (ISEI)*, Vancouver, CO, Canada, 9–12 June 2008; pp. 284—286. <https://doi.org/10.1109/ELINSL.2008.4570330>
- [78] Rang, H.; Kann, J.; Oja, V. *Advances in Desulfurization Research of Liquid Fuels*. In *Oil Shale*; Estonian Academy Publishers: Tallinn, Estonia, 2006; Volume 23, pp.164–176.
- [79] Abdul-Halim, A.M.; Kheder, M.J.Y. Effect of extraction temperature and solvent to oil ratio on viscosity index of mixed me-dium lubricating oil fraction by using solvent extraction. *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.* 2009, 10, 35–42.
- [80] Lukić, J.M.; Nikolić, D.; Mandić, V.; Glisić, S.B.; Antonović, D.; Orlović, A.M. Removal of Sulfur Compounds from Mineral Insulating Oils by Extractive Refining with N-Methyl-2-Pyrrolodone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 4472–4477. <https://doi.org/10.1021/ie300450e>
- [81] Matejkova, M.; Kastanek, F.; Maletrova, Y.; Kuzilek, V.; Kosanova, L.; Solcova, O. Removal of Corrosive Sulfur from Insulating Oils by Natural Sorbent and Liquid-Liquid Extraction. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2017, 24, 2383–2389. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006660>
- [82] R. Maina, V. Tumiatti, F. Scatiggio, M. Pompili, R. Bartnikas *Transformers Surveillance Following Corrosive Sulfur Remedial Procedures*, *IEEE Transactions on Power Delivery*, Vol. 26, No.4, October 2011.
- [83] Jelena M. Lukić, „Proces za simultano uklanjanje tragova polihlorovanih bifenila, antikoroziivnu desulfurizaciju i regeneraciju mineralnih izolacionih ulja”, RS Patent 53510, 2014.
- [84] Ding, D.; Yang, L.; Li, W.; He, Y.; Deng, B.; Zhang, H.; Wu, Z. Removal of Dibenzyl Disulfide (DBDS) by Polyethylene Glycol Sodium and Its Effects on Mineral Insulating Oil. *IEEE Access* 2019, 7, 121530–121539. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2937393>

- [85] U.S. Patent 9,828,558.
- [86] A.Guša, M. Đolić, B.Lekić, V.R.Ognjanović, Komparativna sorpcija jona teških metala na različitim tipovima sorbenata, *Vodoprivreda*, 0350-0519, Vol. 47 (2015) No. 273-275 p. 67-77, UDK: 628.16
- [87] Poots, V. J. P., G. McKay, J.J. Healy (1976). "The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents - II Wood." *Water Research* 10(12): 1067-1070.
- [88] B.Jovanović, D.Ljubisavljević, Lj.Rajaković, Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na nekonvencionalnim materijalima, *Vodoprivreda* 0350-0519, Vol. 43 (2011) 252-254 p. 127-150, UDK: 628.16
- [89] Langmuir, I. The adsorption of gasses on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1916, 40, 1361–1368.
- [90] A.Iravani, „Adsorptive Removal of Refractory Sulphur and Nitrogen Compounds from Transportation Fuels“, PhD thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2011.
- [91] Freundlich, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 1906, 57, 385–470.
- [92] Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*. 1898, 24, 1–39.
- [93] Ho, Y.S.; McKay, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* 1998, 76, 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- [94] Weber, W.J., Jr.; Morriss, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 1963, 89, 31–60.
- [95] K.Sharma, R.K. Vyas, A.K. Dalai, Thermodynamic and Kinetic Studies of Methylene Blue Degradation Using Reactive Adsorption and Its Comparison with Adsorption *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017 62 (11), 3651-3662, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00379
- [96] Hong, S.; Wen, C.; He, J.; Gan, F.; Ho, Y. S. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *J. Hazard. Mater.* 2009, 167, 630–633.
- [97] Karagoz, S.; Tay, T.; Ucar, S.; Erdem, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 6214–6222.
- [98] Xiyili, H., Çetintaş, S., Bingöl, D., 2017. Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. *Process Saf. Environ. Prot.* 109, 288-300.
- [99] Din MI, Hussain Z, Mirza ML, Shah AT, Athar MM (2014) Adsorption optimization of lead(II) using *Saccharum bengalense* as non-conventional low cost biosorbent: isotherm and thermodynamic modeling. *Int J Phytoremediat* 16:889–908. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.803025>
- [100] Lin, K.; Pan, J.; Chen, Y.; Cheng, R.; Xu, X. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Hydroxyapatite Nanopowders. Part II: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, Shanghai, China, 16–18 May 2008. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2008.1109>
- [101] Song, S.; Peng, W.; Li, H. Surface Chemistry of Mineral Adsorbents. In *Adsorption at Natural Minerals/Water Interfaces*; Song, S., Li, B., Eds.; Engineering Materials; Springer: Cham, Switzerland, 2021; pp. 55–91. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-54451-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-54451-5_2)



- [102] V. Jokanovic, Instrumentalne metode ključ razumevanja nanotehnologije I nanomedicine, Inženjerska akademija Srbije I Institut za nuklearne nauke „Vinča”, (2014) 61-64.
- [103] Arief, V.O., Trilestari, K., Indraswati, N., Ismadji, S., Recent progress on biosorption of heavy metals from liquid using low cost adsorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies, CLEAN – Soil, Air, Water 36 (12) (2008) 937–962.
- [104] S. Mentus, U. Mioč, Odabrane metode fizičko-hemijske analize, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (1993) 119-120.
- [105] Andersson, M., Experimental evaluation of implant surface chemistry, u Wennerberg, A., Albrektsson, T., Jimbo, R.: Implant surfaces and their biological and clinical impact, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015
- [106] M. Dragojević, M. Popović, S. Stević, V. Šćepanović, 1994. Opšta hemija, prvi deo. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [107] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pp. 309-319, 1938, DOI: 10.1021/ja01269a023
- [108] Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Pérez-Ramírez, J., Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, Microporous and Mesoporous Materials 60 (2003) 1–17.
- [109] Slobodan M. Milosavljević, „Strukturne instrumentalne metode“, Hemijski fakultet, Beograd, 2004.
- [110] IEC 60567, Ed. 4: Oil-filled electrical equipment - Sampling of gases and analysis of free and dissolved gases – Guidance, 2011-10
- [111] J. Lukić, V. Pejović, K. Drakić, S. Teslić, „Hemijske instrumentalne metode u dijagnostici energetskih i mernih transformatora“, Elektroenergetski sistemi, Beograd, 2006.
- [112] IEC 60666 Ed. 2: Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils, 2010-04
- [113] V. Jokanovic, Instrumentalne metode ključ razumevanja nanotehnologije i nanomedicine, Inženjerska akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke „Vinča”, (2014) 61-64.
- [114] J. Janković, S. Teslić, J. Lukić, Elektrotehnički Institut „Nikola Tesla”, Beograd, Srbija, „Primena instrumentalnih metoda analitičke hemije u životnom ciklusu transformatora“, 31. Savetovanje CIGRE Srbija, 2013. Zlatibor, R A2-06.
- [115] J. Jankovic, J. Lukic, J. Planojevic, D. Kolarski, Dj. Janackovic, „Application of Highly Selective Adsorbent in the Removal of Elemental Sulfur and other Corrosive Sulfur Compounds from Mineral Insulating Oils“, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 29, no. 1, pp. 54-61, Feb. 2022. DOI: 10.1109/TDEI.2022.3148479, ISSN 1070-9878
- [116] J. Lukić, J. Janković, „Postupak za dobijanje i korišćenje visoko-selektivnog adsorbenta za simultano uklanjanje aminskog derivata toluil triazola i sumpornih jedinjenja korozivnih prema srebru iz mineralnih transformatorskih ulja“, RegistarSKI broj 59335, Broj i datum rešenja o priznanju prava: 2019/17100-P-2017/0373 od 11.10.2019 („Glasnik intelektualne svojine“ broj 2019/10 od 31.10.2019.)
- [117] Jankovic, J.; Lukic, J.; Kolarski, D.; Veljović, D.; Radovanović, Ž.; Dimitrijević, S. Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Studies of Elemental Sulfur Removal from Mineral Insulating Oils Using Highly Selective Adsorbent. Materials 2023, 16, 3522. <https://doi.org/10.3390/ma16093522>

- [118] J. Jankovic, J. Lukic, D. Mihajlovic, M. Foata, B. Myburgh, „Development of a New Method for the Assessment of Mineral Insulating Oil Corrosivity Against Silver“, accepted for publication in IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., March 2024, DOI: 10.1109/TDEI.2024.3382641
- [119] J.M. Lukic, D.P. Mihajlovic, J.U. Jankovic, V.M. Mandic, "Recent Findings Related to Copper Sulphide Formation Mechanism and Mitigation Techniques", CIGRE A2/C4 Colloquium, PS3-id097, Zurich, September 2013.
- [120] Kratzky, A.R.; Lan, X.; Yang, J.Z.; Denisko, O.V. Properties and Synthetic Utility of N-Substituted Benzotriazoles. Chem. Rev. 1998, 98, 409
- [121] X Y. Zhao, Y. Qian, W. Su, Y. Li, L. Zhong and Q. Yu, "Inhibition effectiveness and depletion characteristic of Irgamet 39 in transformer oil," IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 23, no. 6, pp. 3382-3388, December 2016.

## **Prilog 1 Skraćenice i oznake:**

**DBDS** – dibenzil-disulfid

**S<sub>8</sub>** – elementarni sumpor

**TRP** – teretna regulaciona preklopka

**Ag<sub>2</sub>S** – srebro(I)-sulfid

**Cu<sub>2</sub>S** - bakar(I)-sulfid

**PCA** – policiklični aromati

**BT** – benzotiofen

**DBT** – dibenzotiofen

**DBS** – dibenzil-sulfid

**EDS** - *eng. energy dispersive spectrometer* – energetska disperzivna rendgenska spektroskopija

**SEM** – *eng. scanning electron microscopy* - skenirajuća elektronska mikroskopija

**FESEM** - *eng. field emission scanning electron microscopy* - skenirajuća elektronska mikroskopija pod uticajem jakih električnih polja

**XRD** – *eng. X-ray diffraction* - difrakcija X zraka

**BET** - *eng. Brunauer, Emmett, Teller*

**BJH** – *eng. Barret, Joyner i Halenda*

**GC-ECD** – *eng. gas chromatography with electron capture detector* – gasni hromatograf sa detektorom zahvata elektrona

**DPDS** – difenil-disulfid

**TCS** – *eng. total corrosive sulphur* – ukupni korozivni sumpor

**GH** – gasna hromatografija

**TTA** – amino derivat toluil triazola

**BTA**– benzo-triazol

**PEG** – polietilen glikol

**PCB** – *eng. polychlorinated biphenyl* – polihlorovani bifenili

**ΔG°** - promena Gibsove slobodne energije

**ΔH°** - promena standardne entalpije

**ΔS°** - promena standardne entropije

**E<sub>a</sub>** - energija aktivacije

**PS** – polazna sirovina

**VSA** – visoko selektivni adsorbent

**FTIR** - *eng. Fourier transform infrared spectroscopy* - infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

**DBPC** – 2,6-diterc-butil-p-krezol

## BIOGRAFSKI PODACI O KANDIDATU

**Jelena Janković**, dipl. inž.tehnologije, rođena je 13.12.1982. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i Devetu beogradsku gimnaziju, prirodno-matematički smer. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Biohemijско inženjerstvo i biotehnologija, upisala je školske 2001/2002. godine. Diplomirala je 2008. godine na Katedri za Neorgansku hemijsku tehnologiju sa prosečnom ocenom 8,86 kod mentora dr. Đorđa Janačkovića.

Od 2009. godine, zaposlena je na Elektrotehničkom institutu „Nikola Tesla“ u Laboratoriji za ispitivanje izolacionih ulja i papira, najpre kao pripravnik, a danas kao viši stručni saradnik.

Doktorske akademske studije je upisala školske 2010/2011. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijско inženjerstvo, pod rukovodstvom mentora dr. Đorđa Janačkovića.

Specijalizovana je u oblasti ispitivanja mineralnih izolacionih ulja i dijagnostici stanja energetskih i mernih transformatora u proizvodnji, prenosu i distribuciji električne energije, primenom analitičkih metoda za ispitivanje mineralnih izolacionih ulja.

Bavi se istraživanjem u oblasti primene postupaka za dobijanje i obradu ulja visoko-selektivnim adsorbentima, u cilju uklanjanja korozivnih sumpornih jedinjenja i produkata starenja iz ulja, kao i razvojem metoda za ocenu korozivnosti mineralnih izolacionih ulja prema srebru.

Član je nacionalnog komiteta CIGRE Srbija, Studijski komitet A2 - Transformatori.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јелена У. Јанковић

Број индекса 4040/2021

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ВИСОКО СЕЛЕКТИВНОГ АДСОРБЕНТА ЗА УКЛАЊАЊЕ КОРОЗИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА СУМПОРА ИЗ МИНЕРАЛНИХ ИЗОЛАЦИОНИХ УЉА И НОВЕ МЕТОДЕ ЗА ОЦЕНУ КОРОЗИВНОСТИ УЉА ПРЕМА СРЕБРУ

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 26.03.2024.

J. Janović

### Prilog 3

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јелена У. Јанковић

Број индекса 4040/2021

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ВИСОКО СЕЛЕКТИВНОГ АДСОРБЕНТА ЗА УКЛАЊАЊЕ КОРОЗИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА СУМПОРА ИЗ МИНЕРАЛНИХ ИЗОЛАЦИОНИХ УЉА И НОВЕ МЕТОДЕ ЗА ОЦЕНУ КОРОЗИВНОСТИ УЉА ПРЕМА СРЕБРУ

Ментор проф др Ђорђе Јанаћковић и др Јелена Лукић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 26.03.2024.

J. Janović

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ВИСОКО СЕЛЕКТИВНОГ АДСОРБЕНТА ЗА УКЛАЊАЊЕ КОРОЗИВНИХ ЈЕДИЊЕЊА СУМПОРА ИЗ МИНЕРАЛНИХ ИЗОЛАЦИОНИХ УЉА И НОВЕ МЕТОДЕ ЗА ОЦЕНУ КОРОЗИВНОСТИ УЉА ПРЕМА СРЕБРУ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

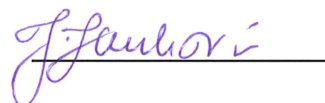
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 26.03.2024.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.