

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Драгиња П. Михајловић

**КОНТАМИНАЦИЈА ПОЛИХЛОРОВАНИМ  
БИФЕНИЛИМА И ХЕМИЈСКИ ПРОЦЕСИ  
ДЕГРАДАЦИЈЕ ИЗОЛАЦИОНОГ СИСТЕМА  
ЕНЕРГЕТСКИХ ТРАНСФОРМАТОРА**

Докторска Дисертација

Београд, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Draginja P. Mihajlović

**CONTAMINATION WITH POLYCHLORINATED  
BIPHENYLS AND CHEMICAL PROCESSES OF  
POWER TRANSFORMERS INSULATION  
SYSTEM DEGRADATION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

**Ментор:**

др Александар Орловић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

**Чланови комисије:**

др Сандра Глишић, доцент  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Марко Стаменић, доцент  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Јелена Лукић, виши научни сарадник  
Електротехнички института Никола Тесла акционарско друштво Београд

**Датум одбране:**

## Захвалница

Захваљујем се,

Ментору професору др Александару Орловићу на помоћи током научно-истраживачког рада и писања дисертације.

Др Сандри Глишић на корисним саветима, сугестијама и помоћи током истраживачког рада и писања дисертације.

Директору Електротехничког института Никола Тесла др Драгану Ковачевићу и директору Центра за Електромерења мр Срђану Милосављевићу на указаној могућности за стручним усавршавањем и подршци у току научно-истраживачког рада.

Руководиоцу Специјализоване лабораторије за испитивање изолационих уља и папира Института Никола Тесла, др Јелени Лукић на несебичној подршци и преношењу знања.

Колегама из Специјализоване лабораторије за испитивање изолационих уља и папира захваљујем на подршци и помоћи.

Највећу захвалност на стрпљењу, помоћи, подршци и разумевању, дугујем породици.

## **Контаминација полихлорованим бифенилима и хемијски процеси деградације изолационог система енергетских трансформатора**

### **Сажетак**

У овој докторској дисертацији приказана је примена аутокаталитичке реакције и модела неидеалног проточног реактора за процену нивоа контаминације полихлорованим бифенилима (ПХБ) у електроенергетском систему. Развијени модели (очекиване тачности +/- 20%) су намењени за процену почетних нивоа контаминације у случајевима када нису доступни комплетни инвентари, за потребе планирања одлагања/третмана контаминираних опреме.

Истраживан је и поступак дехлоринације уља контаминираних ПХБ-ом у индустријском реактору мобилног постројења Електротехничког института Никола Тесла. Третман уља се вршио на три различите температуре реакције: 125 °С, 135 °С и 145 °С, а садржај ПХБ-а праћен квантитативно гасном хроматографијом са ECD детектором. Предложен је кинетички модел реакције дехлоринације ПХБ у процесу базно-катализоване реакције. Кинетички параметри реакције дехлоринације су одређени коришћењем генетичког алгоритма. Поређењем концентрација интермедијара/ПХБ конгенера добијених експериментално и симулацијом добијена су мала одступања. Оптимизација експерименталних података омогућиће боље предвиђање концентрација интермедијера и тока реакције дехлоринације.

Изведени тестови вештачког старења су имали за циљ боље разумевање механизма деградације изолационог система трансформатора под утицајем температуре и влаге, за различите системе изолационих течности (минерелно уље, природни естар) и чврстих изолационих материјала (крафт папир, термички побољшан папир, пресборд). Концентрација метанола и етанола је квантификована новом интегрисаном аналитичком методом, помоћу TOGA GC FID, у циљу откривања кварова у целулозној изолацији. Развијена је нова метода за утврђивање квалитета чврсте изолације на бази целулозе, која је дала обећавајуће резултате.

**Кључне речи:** полихлоровани бифенили, ПХБ, трансформатор, дехлоринација, кинетички параметри, модел, оптимизација, изолационе течности, изолациони папир

**Научна област:** Технолошко инжењерство

**Ужа научна област:** Хемијско инжењерство

# **Contamination with polychlorinated biphenyls and chemical processes of power transformers insulation system degradation**

## **Abstract**

Application of autocatalytic reaction and non-ideal flow chemical reactor models, for estimation of polychlorinated biphenyls (PCB) transformers contamination level in power systems, are illustrated in this PhD thesis. The models (with accuracy of +/- 20%) could be used when disposal or treatment of contaminated equipment needs to be planned, in cases where complete inventory data are not available. The process of dechlorination of PCB contaminated oil in the industrial reactor of the Nikola Tesla Institute of Electrical Engineering mobile plant was also investigated. Oil treatment was performed at three different reaction temperatures: 125 °C, 135 °C and 145 °C, while the PCB concentration was measured by gas chromatography with ECD detector. Kinetic model of PCB dechlorination reaction in the process of base-catalyzed reaction is proposed. The kinetic parameters of the dechlorination reaction were determined using the Genetic Algorithm. Small deviations were obtained, comparing concentrations of intermediates/PCB congeners obtained experimentally and by simulation. Optimization of experimental data will enable better prediction of intermediate concentrations and the course of the dechlorination reaction.

Aim of performed artificial aging tests were better understanding of transformer insulation system degradation under the influence of temperature and humidity, in various set up of insulating liquids (mineral oil, natural ester) and solid insulation (kraft paper, thermally upgraded paper, pressboard). Concentration of methanol and ethanol was quantified by innovative integral method, TOGA GC FID, in order to detect failures in transformer cellulose insulation. Developed method for determining quality of new papers gave promising results.

**Keywords:** polychlorinated biphenyls, PCB, transformer, dechlorination, kinetic parameters, model, optimization, insulating liquids, insulating paper

**Scientific field:** Technological engineering

**Scientific subfield:** Chemical engineering

# Садржај

<b>1. Увод.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Теоријски део.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Минерална изолациона уља и њихова примена у електричној опреми.....</b>	<b>5</b>
2.1.1 Намена .....	5
2.1.2 Врсте изолационих уља.....	5
<b>2.2 Контаминација ПХБ-ом трансформатора електроенергетског сектора .....</b>	<b>6</b>
2.2.1 Полихлоровани бифенили.....	6
2.2.2 Ширење контаминације ПХБ-ом.....	9
2.2.3 Одређивање степена раширености контаминације .....	10
2.2.4 Поступање са ПХБ контаминираним уљима и уређајима .....	11
2.2.5 Методе за узорковање и одређивање концентрације ПХБ-а у изолационим уљима... ..	12
<b>2.3 Преглед постојећих поступака дехлоринације уља и опреме контаминиране ПХБ-ом</b>	<b>13</b>
2.3.1 Физичко хемијски третмани .....	13
2.3.2 Каталитичка хидрогенација уља.....	13
2.3.3 Дехлоринација уља металним натријумом.....	14
2.3.4 Дехлоринација уља коришћењем неорганске базе растворене у органском растварачу	14
<b>2.4 Методе које се користе у дијагностици стања енергетских трансформатора и оцени квалитета изолационих уља .....</b>	<b>15</b>
2.4.1 Анализа садржаја гасова у уљу.....	16
2.4.2 Физичке, хемијске и електричне карактеристике уља.....	16
2.4.3 Садржај воде.....	17
<b>2.5 Механизми деградације изолационог система трансформатора под утицајем температуре и влаге .....</b>	<b>19</b>
2.5.1 Оксидација уља .....	19
2.5.2 Чврста изолација трансформатора.....	19
<b>2.6 Деградација целулозе .....</b>	<b>21</b>
2.6.1 Оксидација.....	22
2.6.2 Хидролиза.....	22
2.6.3 Пиролиза.....	22
<b>2.7 Преглед постојећих метода за испитивање квалитета целулозне изолације.....</b>	<b>23</b>

2.7.1	Анализа деривата фурана.....	23
2.7.2	Корелације Dp - 2-ФАЛ.....	23
2.7.3	Процена садржаја воде у целулозној изолацији.....	24
2.7.4	Угљенмоноксид и угљендиоксид .....	25
2.7.5	Метанол и етанол .....	26
2.7.6	Механизам формирања метанола .....	26
2.7.7	Киселине.....	27
2.7.8	Тестови за одређивање термичке стабилности целулозне изолације.....	27
<b>3.</b>	<b>Експериментални део .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>Анализа распрострањености контаминације ПХБ у Републици Србији .....</b>	<b>31</b>
3.1.1	Опис података - инвентар ПХБ контаминираних трансформатора .....	31
<b>3.2</b>	<b>Опис експеримената базно катализоване дехлоринације трансформаторског уља контаминираног полихлорованим бифенилима на индустријском постројењу .....</b>	<b>34</b>
3.2.1	Материјали, методе и инструменти који су коришћени за наведена испитивања дехлоринације и квантификацију хлорних једињења .....	36
3.2.2	Дефинисање кинетичког модела реакције дехлоринације трансформаторског уља контаминираног полихлорованим бифенилима у индустријском постројењу .....	37
<b>3.3</b>	<b>Опис експеримената у оквиру којих су испитивани механизми деградације изолационог система енергетских трансформатора .....</b>	<b>38</b>
3.3.1	Опис експеримената у циљу успостављања нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације.....	39
3.3.2	Метанол и етанол као продукти деградације изолационог система трансформатора и показатељи квара у целулозној изолацији трансформатора – опис експеримената .....	40
3.3.3	Опис материјала, метода и апаратура за утврђивање остарелости изолационих уља и папира.....	41
<b>4.</b>	<b>Резултати и дискусија .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1</b>	<b>Модел контаминације полихлорованим бифенилима електроенергетских трансформатора у Републици Србији и верификација модела .....</b>	<b>46</b>
4.1.1	Детаљан опис развоја математичких реакторских модела за одређивање степена распрострањености контаминације.....	46
4.1.2	Функције расподеле времена задржавања.....	49
4.1.3	Израчунавање кинетичке константе .....	51
4.1.4	Моделовање нивоа контаминације у ВН и НН електроенергетским системима и утицај вредности кинетичке константе на ниво контаминације .....	51
4.1.5	Утицај почетне концентрације чистих ПХБ трансформатора на ниво контаминације у електроенергетском систему .....	54
4.1.6	Утицај просечне старости трансформатора на ниво контаминације.....	55



<b>4.2</b>	<b>Кинетички модел реакције дехлоринације трансформаторског уља контаминираног полихлорованим бифенилима у индустријском постројењу, одређивање кинетичких параметара базно катализоване реакције дехлоринације и оптимизација процеса .....</b>	<b>56</b>
4.2.1	Резултати експеримента базно катализоване дехлоринације трансформаторског уља контаминираног ПХБ-ом на индустријском постројењу .....	56
4.2.2	Опис развоја кинетичког модела реакције дехлоринације .....	66
4.2.3	Оптимизација кинетичких параметара процеса дехалогенације ПХБ-а у индустријском постројењу .....	70
<b>4.3</b>	<b>Механизми деградације изолационог система енергетских трансформатора.....</b>	<b>84</b>
4.3.1	Резултати експеримената у циљу успостављања нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације.....	84
4.3.2	Употреба метанола и етанола у процени остарелости изолационог система и дијагностици квара трансформатора.....	93
<b>5.</b>	<b>Закључак.....</b>	<b>102</b>
<b>6.</b>	<b>Литература.....</b>	<b>105</b>
<b>Прилози .....</b>		<b>112</b>
<b>Прилог 1.....</b>		<b>112</b>
<b>Листа скраћеница и ознака .....</b>		<b>112</b>
<b>Прилог 2.....</b>		<b>113</b>
<b>Листа табела.....</b>		<b>113</b>
<b>Прилог 3.....</b>		<b>115</b>
<b>Листа слика .....</b>		<b>115</b>

# 1. Увод

Електроенергетски систем је комплексан и има улогу да обезбеди квалитетну испоруку електричне енергије. Чине га производња, пренос, дистрибуција и потрошња. За производњу су задужене електране: хидроелектране, из којих се добија око 30% електричне енергије у Србији и термоелектране, где се произведе око 70% електричне енергије. Према подацима предузећа Електропривреда Србије, просечна годишња производња (2010-2020) износила је 34.896 GWh електричне енергије док су капацитети за производњу електричне енергије укупне снаге 7.855 MW [1]. ЕПС се бави производњом и дистрибуцијом док је пренос у области рада предузећа Електромрежа Србије.

Трансформаторске станице су електроенергетски објекти у којима се врши трансформација електричне енергије. Као значајан део електроенергетског система помажу у побољшању његове сигурности и ефикасности подизањем и снижавањем нивоа напона по потреби. Стабилност електричне мреже у великој мери зависи од њеног рада. Трансформатори су генерално поуздани уређаји па се очекује да раде цео свој пројектовани радни век (40 година). Међутим, понекад трпе кварове, услед дефектног дизајна, преоптерећења, лошег одржавања, присуства влаге или контаминације уља.

У електроенергетском систему Републике Србије се у преносу користе напонски нивои 110 kV 220 kV 400 kV, док се у дистрибуцији користе 110 kV, 35 kV, 20 kV, 10 kV напонски нивои. Делови трансформатора су: магнетно језгро, намотај, чврста изолација (папир, трафоборд, дрво), изолационо уље, трафо суд, радијатори, вентилатори, регулатор напона, конзерватор, изолатори, уљне пумпе, термометри, бухолц реле, итд. Трансформатори могу бити различитих типова и конструкција као и удела целулозне изолације.

Активни део трансформатора чине магнетно језгро (направљено од трафо лима) и намотаји који су изоловани папиром. Налази се у трафо суду напуњеним изолационим уљем које заједно са изолационим папиром чини изолациони систем трансформатора. Циркулацијом у суду уље одводи топлоту са активног дела на радијаторе, а потом се преко вентилатора даље одводи у околину. Поред овога уље има улогу и да изолује делове под напоном. Веома је важно успоставити систем редовне контроле током експлоатације трансформатора, испитивањем маркера деградације уља и папира који су растворени у уљу, а указују на старење изолације трансформатора. Изолациони систем трансформатора током експлоатације стари, односно губи своја изолациона својства, у највећој мери под утицајем температуре, влаге и кисеоника. Испитивања папирне изолације су могућа само када је трансформатор на ремонту, јер једино када се извади језгро из суда трансформатора постоји могућност приступа папиру и узорковању. У случају квара, пробоја кроз папирну изолацију, трансформатор мора ићи на поправку. Животни век трансформатора у великој мери зависи од губитка механичког својства целулозне изолације.

У Републици Србији су највише у употреби минерална изолациона уља, која су произведена из сирове нафте. Са друге стране у иностранству су све више у употреби биљна уља, природни естри и синтетичке течности које су еколошки прихватљивије и имају боље противпожарне карактеристике од минералних уља. Полихлоровани бифенили (ПХБ) су се нашли у производњи и примени од 1930. године. Као синтетичке изолационе течности коришћени су у широком спектру производа. 1978 године су забрањени за употребу због токсичности. Истраживање алтернативних изолационих течности је започето осамдесетих година [2].

Примена ПХБ као флуида у електричној опреми, трансформаторима и кондензаторима је била распрострањена због високе тачке паљења, ниске електричне проводљивости, односно високе диелектричне константе и високе топлотне проводљивости [3], [4]. ПХБ и данас остају у

животној средини, иако су забрањени за употребу осамдесетих година прошлог века [5]. Разлог томе је чињеница да су деценијама били у употреби, а тек касније су откривени његови негативни ефекти на људе и животну средину. ПХБ-и су изузетно стабилна органска једињења са ниском биоразградљивошћу. Добро се растварају у мастима и складиште се у масним ткивима. Биоакumulативни су и лако улазе у ланац исхране. Доказано је њихово токсично и тератогено дејство. Најстабилнија и најрастворљивија у мастима су једињења са највећим бројем атома хлора. Токсиколошки ефекат је различит и зависи од положаја хлора. На листи опасних супстанци Агенције за регистар токсичних супстанци и болести (енг. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR [6]), ПХБ заузима високо пето место, углавном због његове биоаккулације и непожељних производа разградње (добензодиоксини и добензофурани). До стварања ових токсичних једињења може доћи на високим температурама (око 500 °С) у случају термичког квара а у присуству катализатора, гвожђа и бакра као саставних делова трансформатора. Експлоатација трансформатора контаминираних ПХБ-ом постаје веома ризична ако трансформатор има лоше карактеристике изолационог система и цури, јер је повећан ризик од загађења околних медија (земљишта, воде), квара трансформатора и еколошких незгода.

Свест о здравственим проблемима и потреба за глобалним акцијама за предузимање мера и спречавање загађења довела је до усвајања Стокхолмске конвенције о постојаним органским загађивачима на Конференцији опуномоћених 22. маја 2001. у Стокхолму, Шведска. Конвенција је ступила на снагу 17. маја 2004. Све земље потписнице имају обавезу да идентификују, обележе и уклоне из употребе опрему која садржи ПХБ до 2025. године. Према доступним подацима, 83% од укупног броја контаминираних опрема остаје и даље за елиминацију. У Афричким земљама проценат ПХБ опреме и ПХБ контаминираних опрема је према овом извештају 98% [7], [8].

Политичка ситуација и рат током 1999. нанели су велику штету електроенергетском систему и индустрији, уништавањем постројења у којима су били уређаји пуњени ПХБ-ом, што је утицало на загађење животне средине великих размера. ПХБ се није производио у Србији (као ни у бившој Републици Југославији), али су трансформатори произведени у фабрикама пуњени ПХБ флуидима (Кончар, Енергоинвест, Минел, Електросрбија, Искра). Нема прецизних података о количини ПХБ течности која је увезена за ову намену. Ретрофининг трансформатора који садрже ПХБ минералним уљем у фабрикама трансформатора као и коришћење мобилних јединица за филтрацију уља изазвао је масовно ширење ПХБ контаминације у трансформаторима пуњеним минералним уљем без ПХБ-а. До ширења ПХБ-а и унакрсне контаминације дошло је и приликом одржавања трансформатора, коришћењем исте опреме за доливање уља у ПХБ и у трансформаторе без ПХБ-а.

Контаминацију трансформатора ПХБ-ом је могуће решити поступком дехлоринације, који представља хемијску разградњу молекула ПХБ-а, при чему се из молекула издваја хлор. По завршетку оваквог третмана ПХБ контаминираних уља, деконтаминираних опрема и уље могуће поново користити чиме се постиже значајна уштеда у односу на трошкове одлагања и куповине новог уређаја. ПХБ контаминирани трансформатори који су намењени за финално одлагање се овим технолошким поступком могу деконтаминирати и на тај начин одложити као опрема без ПХБ-а што умањује трошкове и доприноси очувању животне средине. Отпад који је генерисан током примењеног поступка дехлоринације не садржи ПХБ.

Целулозна изолација, која чини изолациони систем трансформатора, мора бити квалитетна како би издржала напрезања високог напона и обезбедила довољну механичку чврстоћу да издржи велико оптерећење струја, струја квара или струја кратког споја.

Због потребе да се смањи утицај високих температура при раду трансформатора, производе се термички побољшани (ТП) папири. Модификација крафт папира додавањем адитива стабилованих једињењима азота (најчешће меламин и дицијандиаמיד) је у широкој употреби за производњу ТП папира. Додатак ових адитива успорава процес старења и дозвољава солима

амида да реагују са продуктима разградње уља и папира. Као слабе базе, реагују са водом и неутралишу киселост у уљу [1,2] која настаје као последица деградације изолације. Дизајнирана максимална температура најтоплије тачке унутар намотаја трансформатора са ТП папиром је виша него код нормалног крафт папира [9].

Одржавање непрекидног рада и поузданости енергетског трансформатора је важна јер неисправан рад трансформатора доводи до хаварија, загађења животне средине и губитка прихода. Поузданост у раду се постиже праћењем рада и редовном контролом појединачних функционалних параметара. На тај начин, прикупљањем података кроз временски период може се вршити и статистичка обрада података и извести претпоставка о понашању у наредном периоду па самим тим планирати и спроводити одржавање трансформатора. У многим земљама као и код нас трансформатори су углавном достигли или су близу процењеног животног века (40 година). Према подацима из базе Института Никола Тесла (ИНТ) просечна старост за трансформаторе различитих напонских нивоа износи 43 године (на популацији од око 2000 трансформатора). Дакле, стална контрола и периодично одржавање трансформатора може да помогне како би се избегли нежељени испади трансформатора из рада. У великом броју случајева се кварови трансформатора могу приписати изолационом систему услед лошег квалитета или остарелости изолационог уља или папира. Према подацима у литератури у око 8% случајева узрок квара се може приписати трафо суду и уљу док око 29% кварова има узрок у намотају и језгру [10].

Увид у старење целулозне изолације током животног века енергетског трансформатора може се добити мерењем специфичних једињења растворених у уљу који настају деградацијом целулозе [11]. Једињења која су карактеристична за старење уља и целулозе у присуству конструкцијских метала трансформатора, могу бити мање или више селективни, растворени и стабилни у уљу. Ови производи разградње се понашају различито и у погледу дистрибуције у систему уље/целулоза. Због тога се у дијагностици стања енергетских трансформатора и остарелости изолације користе различити тестови за одређивање једињења растворених у уљу. Специфични маркери који указују на деградацију уља су водоник, угљоводонични гасови, карбонилна једињења, киселине, сулфиди, док су специфични маркери разградње целулозе деривати фурана. Једињења која су уобичајени маркери разградње уља и целулозе су вода, угљен моноксид, угљен диоксид и алкохоли, метанол и етанол. За дијагностику стања енергетских трансформатора и брзину старења уљно/целулозне изолације, праћење наведених једињења је од великог значаја како би се омогућио стабилан и редован рад трансформатора. Главни фактори који утичу на деградацију целулозне изолације трансформатора у употреби су: температура, вода и кисеоник.

Процена стања енергетског трансформатора, процена утрошеног века и краја животног века су уско повезани са адекватном дијагностиком стања и проценом утрошеног века чврсте изолације. Промене температуре током рада трансформатора, неравномерна дистрибуција температуре и садржаја воде у изолационом систему, заједно са стањем уља и разликама у растварању маркера старења папира у уљу доприносе сложености процене утрошеног животног века трансформатора на основу остарелости чврсте изолације. Приликом процене преосталог животног века трансформатора, поред података о стању папирне изолације, потребно је познавати и кинетику старења целулозне изолације импрегнисане уљем, која зависи од температуре и садржаја воде у папиру.

Експериментални рад у овој дисертацији је подељен у три целине. У оквиру прве целине биће развијен модел који ће омогућити процену распрострањености контаминације енергетских трансформатора ПХБ-ом у Републици Србији, који је применљив и на друге земље. Резултати добијени помоћу модела биће поређени са резултатима добијеним на основу статистичке обраде резултата испитивања садржаја ПХБ у уљима енергетских трансформатора у Републици Србији.

Друга целина ће се бавити истраживањем поступка дехлоринације ПХБ контаминираних уља и развојем кинетичког модела реакције дехлоринације.

Трећа целина ће обухватити тестове вештачког старења целулозне изолације, испитивање продуката деградације целулозне изолације растворених у уљу, развој методе која омогућава предвиђање квара у целулозној изолацији као и успостављање нове методе за утврђивање квалитета папирне изолације применом теста убрзаног старења папира до постизања краја животног века.

Екпериментални рад ће допринети у значајној мери предвиђању ПХБ контаминације у енергетском сектору, као актуелног светског проблема. Успостављање кинетичког модела за реакцију дехлоринације, на основу праћења концентрација реактаната и производа током времена, на индустријском постројењу представљаће значајно унапређење досада објављених модела ове реакције. Нови тест за одређивање квалитета нове целулозне изолације допринеће бржем и једноставнијем начину за процену квалитета изолације у односу на постојеће тестове, док ће интегрисана метода за квантитативно одређивање концентрација метанола и етанола растворених у уљу омогућити предвиђање кварова у целулозној изолацији трансформатора.

Модел за процену распрострањености ПХБ контаминације, кинетички модел реакције дехлоринације и нов тест за испитивање квалитета целулозне изолације уз интегрисану методу за предвиђање кварова у целулозној изолацији заједно доприносе продужењу животног века трансформатора и стабилности електроенергетског система као целине.

## **2. Теоријски део**

### **2.1 Минерална изолациона уља и њихова примена у електричној опреми**

За поуздан и одржив рад електроенергетског система неопходан је и поуздан рад енергетских трансформатора, чији је радни век првенствено одређен стањем уљно-целулозне изолације. Због тога је одржавање трансформатора у радном стању веома значајно како би електроенергетски систем стабилно функционисао. Минерална изолациона уља су у употреби у електричној опреми више од једног века и неколико билиона литара је у употреби широм света [12].

#### **2.1.1 Намена**

Улога изолационих уља је вишеструка од изоловања делова под напоном, гашења лука па до одвођења топлоте. Представљају погодно средство за испитивање стања опреме током њеног радног века. Резултати анализа физичких, хемијских и електричних карактеристика изолационе течности пружају информације о кваровима опреме, а што је значајније, редовним праћењем током експлоатације опреме дају значајан допринос предвиђању кварова.

#### **2.1.2 Врсте изолационих уља**

Минерална уља представљају рафинисане вакум дестилате нафте, која се састоје претежно од молекула угљеника и водоника. Хемијски састав чине у највећој мери парафини, нафтени и аромати, а зависно од њихових удела минерална уља могу бити парафинске или нафтенске основе. До 1925. године су коришћена минерална уља на бази парафина, када их због високе тачке течења замењују уља нафтенске основе. Ниске тачке паљења, ових уља су проузроковале проблеме у индустрији па се јавила потреба за изолационим течностима које имају боље противпожарне карактеристике. Тако су 1930. године произведени полихлоровани бифенили (ПХБ), који су као синтетичке изолационе течности коришћени у широком спектру производа.

Пошто је откривено њихово штетно дејство ПХБ уља су забрањена за употребу. Данас су у свету све више користе природни и синтетски естри као изолационе течности док у Србији и даље преовлађују минерална уља. Њихова употреба расте због биоразградљивости, док природне естре карактерише и боље растварање воде од минералног уља. Захваљујући способности да апсорбују више воде одржавају целулозну изолацију сувом.

У састав уља поред угљоводоника улазе и циклични угљоводоници који у прстену имају атоме сумпора, кисеоника или азота. Сумпор може имати функцију инхибитора оксидације, али исто тако његово присуство може изазвати корозију бакра и сребра који представљају делове опреме у трансформатору.

Различити адитиви се додају уљима у току процеса производње како би се побољшала његова својства и отпорност на оксидацију. То могу бити: инхибитори, пасиватори и депресанти. Инхибитори, фенолни антиоксиданти, повећавају отпорност уља на оксидацију и на тај начин продужавају његов радни век. Метал пасиватори облажу површину метала који се налази у трансформатору, стварајући тако заштитни омотач који спречава таложeње корозивних једињења која представљају велики ризик за квар трансформатора и прекид рада. Депресанти се додају како би се побољшала ниско-температурна својства уља, односно у циљу снижења тачке стињавања и чест су адитив код парафинских уља.

## 2.2 Контаминација ПХБ-ом трансформатора електроенергетског сектора

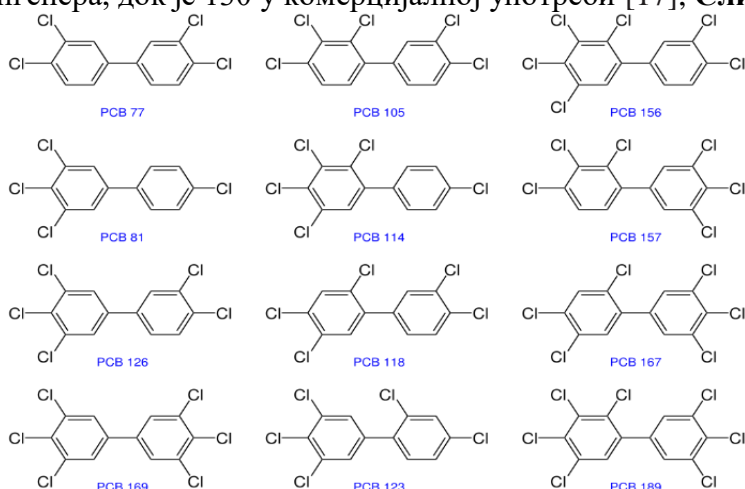
Смањење негативног утицаја на животну средину и поуздан рад инсталиране опреме у дистрибутивним и преносним системима су у фокусу научне заједнице. С тим у вези основни циљ Столххомске конвенције о дуготрајним органским загађујућим супстанцама [13] која је ступила на снагу 2004. године, је да заштити људе и животну средину од њиховог штетног дејства. Неке од тих хемикалија су: алдрин, хлордан, DDT, диелдрин, ендрин, хептахлор, хексахлорбензен (НСВ), мирекс, токсафен, полихлоровани бифенили, линдан, полихлоровани дибензофуран (PCDF), полихлоровани дибензо-р-диоксини (PCDD).

Полихлоровани бифенили (ПХБ) су још увек актуелно питање животне средине иако је прошло више од четрдесет година од забране њихове употребе. ПХБ и данас остају у животној средини [14], [15], због чињенице да су негативни ефекти ПХБ-а на људе и животну средину откривени тек након његове масовне примене [16]. Неке земље у развоју још увек немају успостављен еколошки систем за контролу загађења, тако да није позната распрострањеност ПХБ-а. Према извештају UNEP-а из 2016. године [8], 83% укупне ПХБ контаминиране опреме или 14 милиона тона и даље остаје у употреби и чека на одлагање и елиминацију, а само 30% земаља је на путу да постигне циљеве који су постављени Стокхолмском конвенцијом везану за елиминацију ПХБ до 2025. и 2028.

Као синтетичке изолационе течности ПХБ су коришћени у широком спектру производа. Њихова примена као флуида у електричној опреми, трансформаторима и кондензаторима је била распрострањена због високе тачке паљења, ниске електричне проводљивости, односно високе диелектричне константе и високе топлотне проводљивости. Од 1920. године произведено је око 1,5 милиона тона чистих ПХБ-а широм света, а услед унакрсне контаминације и разблаживања, и данас остају у животној средини, због чињенице да су деценијама били у употреби а тек касније су откривени његови негативни ефекти на људе и околину. Укупна маса ПХБ контаминиране опреме и изолационих течности далеко премашују количину произведеног чистог ПХБ-а у свету.

### 2.2.1 Полихлоровани бифенили

ПХБ су хемијске мешавине различитих хлорисаних бифенила, конгенера, **Слика 1**. Сваки ПХБ конгенер представља јасно дефинисано јединствено хемијско једињење у категорији ПХБ једињења. Назив конгенера дефинише тачан положај и број атома хлора. На пример, 4,4'-дихлоробифенил је конгенер са два атома хлора на четвртном угљенику оба бензенова прстена. Листа свих ПХБ конгенера са именима је направљена 1980. и ревидирана 1987. Теоријски постоји 209 могућих ПХБ конгенера, док је 130 у комерцијалној употреби [17], **Слика 2**.



**Слика 1.** Структурне формуле појединих ПХБ конгенера

Number	Structure	Number	Structure	Number	Structure	Number	Structure
1	Monochlorobiphenyls	52	Tetrachlorobiphenyls	105	Pentachlorobiphenyls	161	Hexachlorobiphenyls
2	2	53	2,2',5,5'	106	2,3,3',4,4'	162	2,3,3',4,5,6
3	3	54	2,2',5,6'	107	2,3,3',4,5	163	2,3,3',4',5,5'
	4	55	2,2',6,6'	108	2,3,3',4,5'	164	2,3,3',4',5,6
	Dichlorobiphenyls	56	2,3,3',4'	109	2,3,3',4,6	165	2,3,3',5,5',6
4	2,2'	57	2,3,3',5	110	2,3,3',4,6	166	2,3,4,4',5,6
5	2,3	58	2,3,3',5'	111	2,3,3',5,5'	167	2,3',4,4',5,5'
6	2,3'	59	2,3,3',6	112	2,3,3',5,6	168	2,3',4,4',5',6
7	2,4	60	2,3,4,4'	113	2,3,3',5',6	169	3,3',4,4',5,5'
8	2,4'	61	2,3,4,5	114	2,3,4,4',5		
9	2,5	62	2,3,4,6	115	2,3,4,4',6		Heptachlorobiphenyls
10	2,6	63	2,3,4',5	116	2,3,4,5,6	170	2,2',3,3',4,4',5
11	3,3'	64	2,3,4',6	117	2,3,4',5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
12	3,4	65	2,3,5,6	118	2,3',4,4',5	172	2,2',3,3',4,5,5'
13	3,4'	66	2,3',4,4'	119	2,3',4,4',6	173	2,2',3,3',4,5,6
14	3,5	67	2,3',4,5	120	2,3',4,5,5'	174	2,2',3,3',4,5,6'
15	4,4'	68	2,3',4,5'	121	2,3',4,5',6	175	2,2',3,3',4,5',6
	Trichlorobiphenyls	69	2,3',4,6	122	2',3,3',4,5	176	2,2',3,3',4,6,6'
16	2,2',3	70	2,3',4',5	123	2',3,4,4',5	177	2,2',3,3',4',5,6
17	2,2',4	71	2,3',4',6	124	2',3,4,5,5'	178	2,2',3,3',5,5',6
18	2,2',5	72	2,3',5,5'	125	2',3,4,5,6'	179	2,2',3,3',5,6,6'
19	2,2',6	73	2,3',5',6	126	3,3',4,4',5	180	2,2',3,4,4',5,5'
20	2,3,3'	74	2,4,4',5	127	3,3',4,5,5'	181	2,2',3,4,4',5,6
21	2,3,4	75	2,4,4',6			182	2,2',3,4,4',5,6'
22	2,3,4'	76	2',3,4,5		Hexachlorobiphenyls	183	2,2',3,4,4',5',6
23	2,3,5	77	3,3',4,4'	128	2,2',3,3',4,4'	184	2,2',3,4,4',6,6'
24	2,3,6	78	3,3',4,5	129	2,2',3,3',4,5	185	2,2',3,4,5,5',6
25	2,3',4	79	3,3',4,5'	130	2,2',3,3',4,5'	186	2,2',3,4,5,6,6'
26	2,3',5	80	3,3',5,5'	131	2,2',3,3',4,6	187	2,2',3,4',5,5',6
27	2,3',6	81	3,4,4',5	132	2,2',3,3',4,6'	188	2,2',3,4',5,6,6'
28	2,4,4'		Pentachlorobiphenyls	133	2,2',3,3',5,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
29	2,4,5	82	2,2',3,3',4	134	2,2',3,3',5,6	190	2,3,3',4,4',5,6
30	2,4,6	83	2,2',3,3',5	135	2,2',3,3',5,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
31	2,4',5	84	2,2',3,3',6	136	2,2',3,3',6,6'	192	2,3,3',4,5,5',6
32	2,4',6	85	2,2',3,4,4'	137	2,2',3,4,4',5	193	2,3,3',4',5,5',6
33	2',3,4	86	2,2',3,4,4',5	138	2,2',3,4,4',5'		Octachlorobiphenyls
34	2',3,5	87	2,2',3,4,4',6	139	2,2',3,4,4',6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	88	2,2',3,4,4',6	140	2,2',3,4,4',6'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
36	3,3',5	89	2,2',3,4,4',6'	141	2,2',3,4,5,5'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
37	3,4,4'	90	2,2',3,4,4',5	142	2,2',3,4,5,6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
38	3,4,5	91	2,2',3,4,4',6	143	2,2',3,4,5,6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
39	3,4',5	92	2,2',3,5,5'	144	2,2',3,4,5',6	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
	Tetrachlorobiphenyls	93	2,2',3,5,6	145	2,2',3,4,6,6'	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
40	2,2',3,3'	94	2,2',3,5,6'	146	2,2',3,4',5,5'	201	2,2',3,3',4',5,5',6
41	2,2',3,4	95	2,2',3,5',6	147	2,2',3,4',5,6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
42	2,2',3,4'	96	2,2',3,6,6'	148	2,2',3,4',5,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
43	2,2',3,5	97	2,2',3',4,5	149	2,2',3,4',5',6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
44	2,2',3,5'	98	2,2',3',4,6	150	2,2',3,4',6,6'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
45	2,2',3,6	99	2,2',4,4',5	151	2,2',3,5,5',6		Nonachlorobiphenyls
46	2,2',3,6'	100	2,2',4,4',6	152	2,2',3,5,6,6'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
47	2,2',4,4'	101	2,2',4,4',5'	153	2,2',4,4',5,5'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
48	2,2',4,5	102	2,2',4,4',5,6'	154	2,2',4,4',5,6'	208	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
49	2,2',4,5'	103	2,2',4,5,6	155	2,2',4,4',6,6'		Decachlorobiphenyl
50	2,2',4,6	104	2,2',4,5',6	156	2,3,3',4,4',5	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
51	2,2',4,6'		2,2',4,6,6'	157	2,3,3',4,4',5'		
				158	2,3,3',4,4',6		
				159	2,3,3',4,5,5'		
				160	2,3,3',4,5,6		

**NOTES**

1 The number is used as a synonym for the corresponding PCB compound in tables and figures.

2 This table is taken from [6] and shows Ballschmider numbering.

3 The numbers differ from the IUPAC rules as follows:

199 (Ballschmider) = 200 (IUPAC)

200 (Ballschmider) = 201 (IUPAC)

201 (Ballschmider) = 199 (IUPAC)

Слика 2. Називи појединачних ПХБ конгенера, [18]

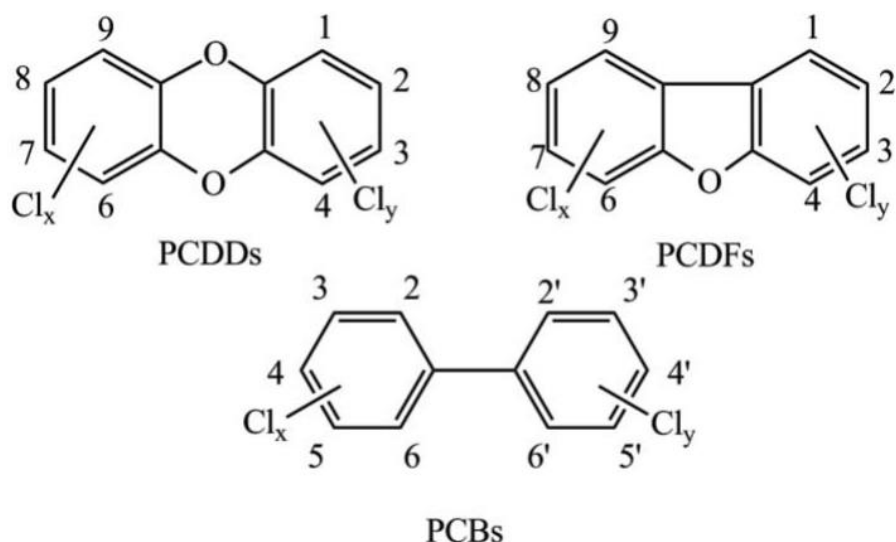


ПХБ мешавине, најчешће под именом Арохлор, производеле су се од 1930. до 1979. Постоје различите мешавине Арохлор у зависности од масеног удела хлора. У називу Арохлор 1242, 12 представља број атома угљеника у фенилним прстеновима, док 42 означава да смеша садржи приближно 42% хлора по тежини, **Табела 1**. Сви могући конгенери могу бити присутни у неком проценту у свим ПХБ мешавинама.

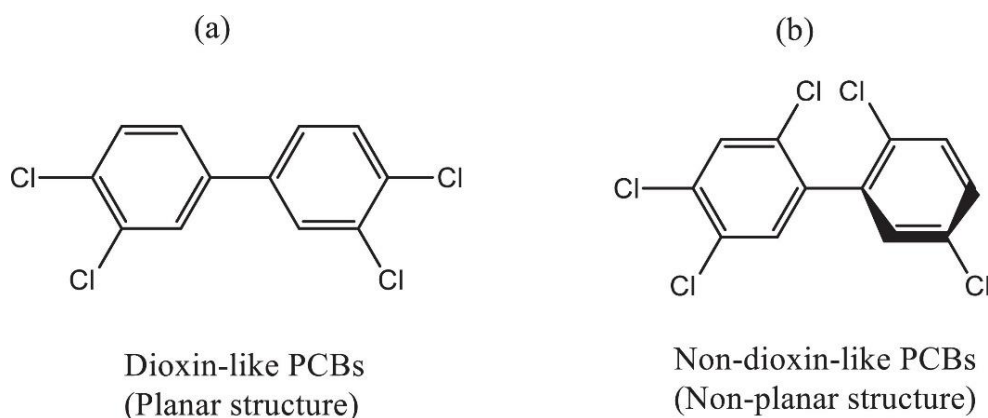
**Табела 1.** Листа различитих Арохлор мешавина

CAS број	IUPAC	Врста
12674-11-2	Арохлор 1016	смеша
147601-87-4	Арохлор 1210	смеша
151820-27-8	Арохлор 1216	смеша
11104-28-2	Арохлор 1221	смеша
37234-40-5	Арохлор 1231	смеша
11141-16-5	Арохлор 1232	смеша
71328-89-7	Арохлор 1240	смеша
53469-21-9	Арохлор 1242	смеша
12672-29-6	Арохлор 1248	смеша
165245-51-2	Арохлор 1250	смеша
89577-78-6	Арохлор 1252	смеша
11097-69-1	Арохлор 1254	смеша
11096-82-5	Арохлор 1260	смеша
37324-23-5	Арохлор 1262	смеша
11100-14-4	Арохлор 1268	смеша
12767-79-2	Арохлор (неозначен)	смеша

ПХБ-и су изузетно стабилна органска једињења са ниском биоразградљивошћу. Добро се растварају у мастима, складиште се у масним ткивима. Биоакумулативни су и лако улазе у ланац исхране. Доказано је токсично и тератогено дејство ПХБ-а. Најстабилнија и најрастворљивија у мастима су једињења са највећим бројем атома хлора. Токсиколошки ефекат је различит и зависи од положаја хлора. На листи опасних супстанци Агенције за регистар токсичних супстанци и болести (енг. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR), ПХБ заузима високо пето место, углавном због његове биоакумулације и непожељних производа разградње (дибензодиоксини и дибензофурани). До стварања ових токсичних једињења може доћи на високим температурама (око 500 °C) у присуству катализатора (гвожђе, бакар), у случају термичког квара. Сличне токсиколошке активности као што су полихлоровани дибензодиоксини (PCDD) и полихлоровани дибензофурани (PCDF) имају ПХБ-ови слични диоксину, где фенолни прстенови заузимају планарну структуру [19]. Непланарни ПХБ имају структуру другачију од PCDD и PCDF и категорисани су као ПХБ који нису слични диоксинима (енг. non-dioxin-like PCBs), **Слика 3, 4**.



**Слика 3.** Структурне формуле полихлоровани дибензодииоксини (PCDD) и полихлоровани дибензофуранни (PCDF) и полихлорованих бифенила (ПХБ) [20]



**Слика 4.** Планарна и непланарна структура ПХБ молекула [19]

Република Србија, као потписница Стокхолмске конвенције, усвојила је Национални имплементациони план и Акциони план 2009. године. На основу тога је развијен пројекат „Правилно управљање и финално одлагање ПХБ” у сарадњи са Глобалним фондом за заштиту животне средине, GEF (енг. Global Environmental Fund) и Организацијом Уједињених Нација за индустријски развој (UNIDO, енг. United Nations Industrial Development Organization). Циљ пројекта је био успостављање система за управљање и коначно одлагање 200 тона опреме контаминираних ПХБ-ом. Пројекат је између осталог укључивао и израду инвентара ПХБ контаминираних и ПХБ енергетских трансформатора у дистрибутивном систему, преносном систему и индустрији.

### 2.2.2 Ширење контаминације ПХБ-ом

Политичка ситуација крајем двадесетог века је имала негативан ефекат на електроенергетски систем, функционисање индустрије и рад радионица за ремонт и поправке трансформатора. Ширење контаминације ПХБ-а дешавало током дужег временског периода и под различитим сложеним околностима које су карактеристичне за рад електроенергетских система, а то су:

- хитне поправке и допуњавање течности на терену,

- ремонт и одржавање у ремонтним радионицама које су опремљене системима за одвод уља и пуњење трансформатора (посуде, резервоари, цевоводи, пумпе, вентили, јединице за третман уља за уклањање остатака вода и честице, као и друга сервисна опрема),
- људски фактор - због начина поступања са ПХБ течностима и мешањем са минералним уљима (доливање ПХБ уља у трансформаторе са минералним уљем, коришћење истих судова, црева за ПХБ и уља без ПХБ),
- промене у начину одржавања унутар једног система услед промене пословних циклуса
- спољни фактори - економска ситуација, природне катастрофе, сукоби и услови међународне и националне трговине.

ПХБ контаминирана опрема је свака јединица/трансформатор са концентрацијом ПХБ-а изнад 50 mg/kg у изолационој течности/уљу, што указује на чињеницу да је веома лако долази до контаминације опреме која није ПЦБ са јако малом количином ПХБ-а

Експлоатација трансформатора контаминираних ПХБ-ом постаје веома ризична ако трансформатор има лоше карактеристике изолационог система и цури, јер је повећан ризик од загађења околних медија (земља, вода), квара трансформатора и еколошких незгода. Преоптерећење ЕТ може довести до кварова услед спољашњих напрезања. Термички или електрични квар трансформатора може довести до експлозије и паљења контаминираног уља и емисија производа деградације ПХБ-а у атмосферу. До значајног загађења животне средине долази и ако суд трансформатора експлодира без пожара због цурења уља у земљиште или воду.

Велики број трансформатора се сматра неконтаминираним пошто има концентрацију ПХБ-а мању од 50 mg/kg. Ипак, уколико се на ова уља примене процеси регенерације уља при чему се користе савремене технологије реактивације адсорбената при којима се адсорбент загрева на температури од 600 °С, могућ је штетан утицај на животну средину. За нова уља захтевано је да према стандарду ИЕС 60422 [21] концентрација ПХБ износи мање од 2 mg/kg.

### 2.2.3 Одређивање степена раширености контаминације

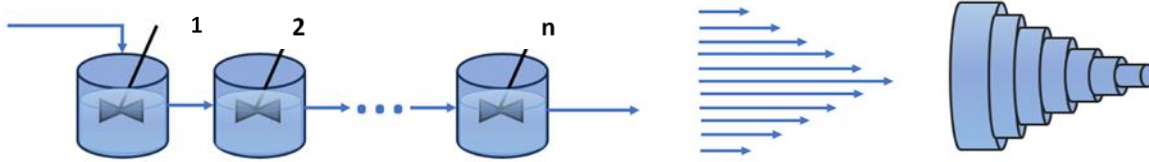
Два приступа су могућа при одређивању степена раширености ПХБ контаминације. Први је поседовање комплетног инвентара ПХБ и ПХБ контаминиране опреме. Други приступ представља коришћење метода процене. Први начин је свакако тачнији, али захтева дужи временски период и значајније трошкове, док за методе процене није потребно радити испитивање комплетног инвентара, али ове методе могу недовољно прецизне и довести до грешака у процени укупне количине ПХБ-а. Процес ширења контаминације је веома комплексан, па се тежи да се примене што једноставнији модели који прате опште статистичке дистрибуције.

Део експерименталног рада у овој дисертацији обухвата развој модела који даје могућност предвиђање ПХБ контаминације, а базиран је на аналогiji са аутокаталитичком реакцијом у неидеалним хемијским реакторима. За аутокаталитичке реакције је карактеристично да је производ реакције уједно и један од реактанта, **једначина 1**.



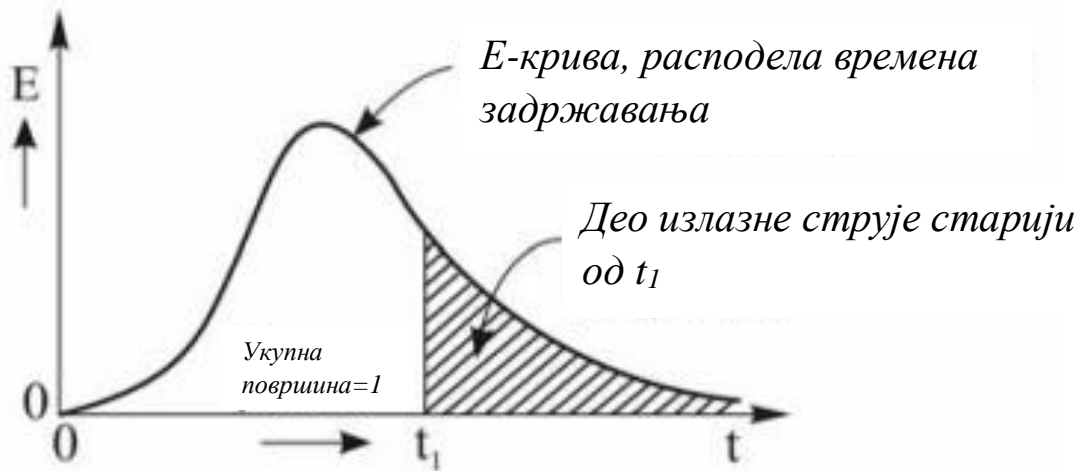
Типови реактора који су најчешће у употреби у индустрији су проточни реактор са идеалним мешањем ПРИМ (енг. continuous-stirred tank reactor, CSTR) и ламинарни реактори (енг. Laminar flow reactor, LFR). Код ПРИМ-а температура и концентрација су идентичне свуда унутар реактора, па се сматра да то важи и за излаз из суда. Проточни реактори се могу везивати у каскаде серијски или паралелно, где n представља број каскада у низу, **Слика 5**. Што је број каскада већи неидеални реактор тежи ламинарном реактору. За ламинарне реакторе је

карактеристично да је брзина струјања флуида у оси највећа док је на зидовима брзина струјања једнака нули.



Слика 5. Шематски приказ реактора повезаних у каскаду и ламинарног реактора

Расподела времена задржавања карактерише неидеалне реакторе, јер се излазни ток састоји од елемената који имају различито време задржавања у реактору.  $E(t)$  функција времена задржавања квантитативно даје колико времена различити флуиди проводе у реактору. Изражава се у јединицама време<sup>-1</sup>. На Слици 6 приказан је изглед  $E$  криве.



Слика 6. Расподела времена задржавања,  $E$ -крива

#### 2.2.4 Поступање са ПХБ контаминираним уљима и уређајима

Поступање са ПХБ контаминираним уљима и уређајима је прописано Правилником о поступању са уређајима и отпадом који садржи ПХБ, Техничким водичем за управљање ПХБ-ом у Републици Србији и Приручником за узорковање и анализе ПХБ-а у електроопреми.

Приликом узорковања флуида који садрже ПХБ потребно је водити рачуна у следећим аспектима:

- Лична безбедност,
- Спречавање ширења контаминације на околне материјале и животну средину,
- Спречавање унакрсне контаминације (коришћење посебне опреме за узорковање, судова, црева),
- Узимање што мање количине уља у циљу смањења количина отпада.

Због штетног дејства ПХБ-а при узорковању је потребно користити заштитну опрему, заштитна маска, рукавице и спречити сваки контакт ПХБ-а са кожом. Узорковање треба да се врши према упутству из Стандарда којим је прописана метода за узорковање изолационих течности [22].

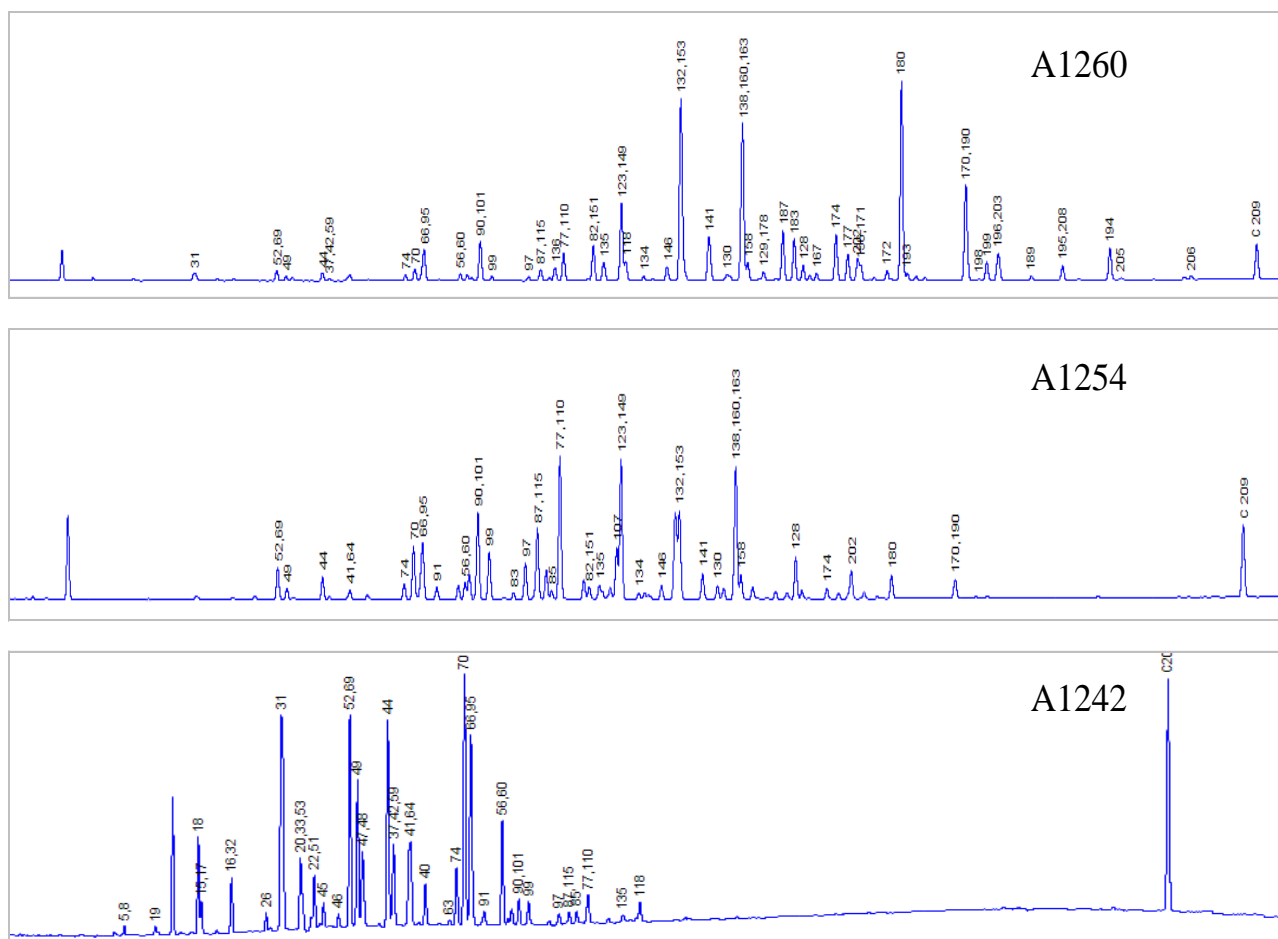
Приликом узорковања потребно је обезбедити да се:

- користе само чисте и суве посуде,
- узоркује само по сувом времену,
- посуда пуни директно из трансформатора, без коришћења цева и добро затвори,
- детаљно обележи посуда у којој се налази узорак,
- провери да ли је испуст на трансформатору добро затворен,
- изврши визуелна инспекција опреме како би се уочило могуће цурење уља и предузеле мере за заштиту животне средине.

## 2.2.5 Методе за узорковање и одређивање концентрације ПХБ-а у изолационим уљима

Методe које се користе за узорковање уља и одређивање садржаја ПХБ-а су:

- Узимање узорака уља из уређаја: SRPS EN ISO 3170:2008, SRPS EN ISO 3171:2009, SRPS EN IEC 60475 : 2022.
- Испитивање садржаја ПХБ у уљу SRPS EN 12766-1:2011, SRPS EN 12766-2:2011, SRPS EN 61619 :2010.
- Испитивање садржаја ПХБ у течном отпаду: SRPS EN 12766-1:2011, SRPS EN 12766-2:2011, SRPS EN 61619:2010.



Слика 7. Изглед хроматограма мешавина Арохлор 1242, 1254, 1260

У контаминираним уљима у Србији у највећој мери су присутни конгенери који припадају групи Арохлор 1260, док су у мањој мери заступљени конгенери из група Арохлор 1254 и Арохлор 1242. Типични хроматограми ПХБ контаминираних уља у Републици Србији приказани су на **Слици 7**.

Лабораторије које врше наведена испитивања морају бити акредитоване према Стандарду ISO 17025 за наведене стандардизоване испитне методе. ПХБ деконтаминирана уља и уређаји се анализирају на садржај ПХБ-а након извршене деконтаминације и 3 месеца после обраде у циљу потврде, тј. верификације поступка ПХБ деконтаминације.

### **2.3 Преглед постојећих поступака дехлоринације уља и опреме контаминираних ПХБ-ом**

Замена уља подразумева испуштање контаминираних течности и пуњење трансформатора новом изолационом течношћу без ПХБ-а. Ова техника има бројне недостатке, 10-15% уља може да застане у целулозној изолацији трансформатора, што значи да ће кроз неколико месеци услед повратног цурења поново контаминирати ново наливено уље. Такође, велики је ризик од контаминације животне средине, људи и друге опреме источеним ПХБ уљем. И на крају источено уље се мора збринути, што захтева додатне трошкове.

Различите технологије деконтаминације се користе за уклањање ПХБ-а, а могу бити деструктивне и недеструктивне [23]-[25]. Деструктивне технологије се користе када је у питању ПХБ опрема која представља отпад. У највећој мери се користи инсенерација, односно спаљивање и деконтаминација у аутоклаву. Мане ових технологија су велики трошкови и могућност емитовања штетних емисија у ваздух уколико постројење није адекватно пројектовано.

Трансформатори који су ПХБ контаминирани не сматрају се увек отпадом. Уколико је контаминација присутна до одређеног нивоа (до концентрације ПХБ од 2000 mg/kg) може се извршити третман уља недеструктивним технологијама. По завршетку овог поступка трансформатор са обрађеним уљем се може вратити у рад.

#### **2.3.1 Физичко хемијски третмани**

Хемијски процеси дехалогенизације ПХБ-а у изолационој течности, се базирају на реакцијама хлора са органски везаним алкалним металом или оксидом, односно хидроксидом алкалног метала, при чему се сва количина хлора конвертује у неорганске соли, које се од органске фазе могу уклонити поступцима адсорпције. Могуће их спровести на трансформаторима на терену шаржним поступком (енг. Off line, batch process) или у затвореном систему рецикулацијом уља између машине и трансформатора (енг. On line). ПХБ контаминирано уље може бити у директном контакту са реагенс смешом (течно уљна фаза) или реактанти могу бити адсорбовани на чврстом носачу.

#### **2.3.2 Каталитичка хидрогенација уља**

Процеси каталитичке хидрогенације се изводе уз присуство катализатора на високим температурама око 900 °C (процес Manion) и 200-250 °C на притисцима од 50-60 bar (процеси Chloroff) [23]. Ефикасност деструкције ПХБ је 99,9% али ови процеси захтевају велике трошкове улагања и непожељни су због високог ризика од експлозије и пожара.

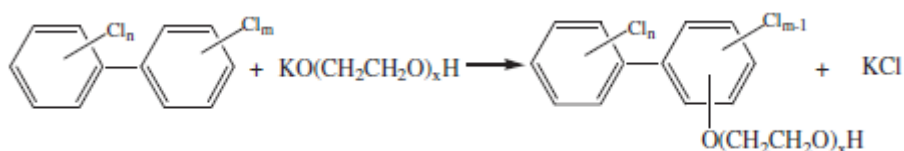
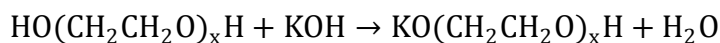
### 2.3.3 Дехлоринација уља металним натријумом

Процеси дехалогенизације коришћењем деривата натријума и литијума користе реагенсе на бази металног натријума, натријум хидрид, литијум хидрид и адитиве, за дехалогенацију ПХБ-а у уљу. Овај тип процеса носи безбедносне ризике јер се реакције јако егзотермне па су могуће појаве пожара и експлозија, што захтева интензивно и веома ефикасно хлађење реактора и представља недостатак овог процеса [23].

### 2.3.4 Дехлоринација уља коришћењем неорганске базе растворене у органском растварачу

Дехлоринација уља се показала као најисплативији поступак јер је уље након третмана могуће поново вратити у употребу [26], [27]. Уље по завршетку третмана има карактеристике које задовољавају све критеријуме за поновну употребу у трансформатору [21]. Технологија дехлоринације испуњава захтеве најбоље расположиве технологије и најбоље еколошке праксе [28], [29]. Најбоља расположива технологија, (енг. Best Available Techniques, ВАТ) подразумева да је технологија развијена на нивоу који омогућава примену у индустријском сектору и да је економски и технички одржива. Најбоља еколошка пракса (Енг. Best Environmental Practices, ВЕР) подразумева примену одговарајуће стратегије и контролних мерења у погледу заштите животне средине.

Уклањање ПХБ-а у неполарном медијуму, коришћењем полиетилен гликола (ПЕГ) и калијум хидроксида (КОН), подразумева прво формирања алкоксида. Генерално прихваћен механизам ПХБ дехлоринације је нуклеофилна ароматична супституција, где нуклеофилни облик гликола супституише електонегативни халогени атом хлора у ПХБ-у, при чему се добија арил-ПЕГ и калијумхлорид (КСл) као што је приказано на **Слици 8**.

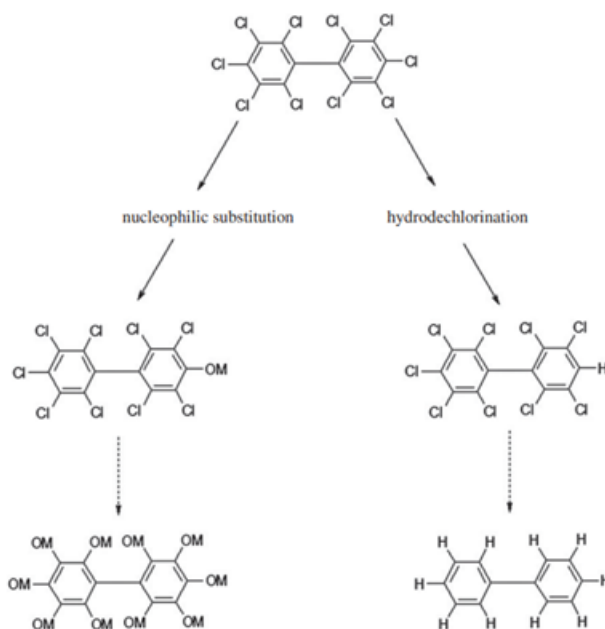


**Слика 8.** Механизам дехлоринације ПХБ-а – нуклеофилна супституција

Комерцијални ПЕГ-ови не изискују велике финансијске трошкове и веома су стабилни. Реакција дехлоринације се одвија уз загревање и мешање смеше реагенса (ПЕГ и КОН) и контаминираног уља. У литератури се могу наћи подаци да су за поступак дехлоринације примењивани ПЕГ-ови различитих молекулских маса 200, 400, 600 или 1000 [27], [30], [31].

Дехлоринацијом ПХБ контаминираних уља ПХБ се у потпуности хемијски разграђује, па ни у преосталом отпаду од третмана нема ПХБ-а. Арил ПЕГ се као нерастворљив у уљу, лако из њега уклања, адсорпцијом на чврстом адсорбенсу.

У литератури се могу пронаћи подаци о технологији дехлоринације на високој температури од  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , са натријум хидроксидом и глицеролом, која захтева присуство гвожђа као катализатора. Од јона водоника из алкохола, и хидроксидног јона из базе, настају вода, алкоксид и водоник, па долази до дехлоринације алкоксидом и водоником, односно комбинованог механизма нуклеофилне супституције и хидродехлоринације, где се као крајњи производ добија бифенил **Слика 9** [32].



Слика 9. Механизам дехлоринације – нуклеофилна супституција и хидродехлоринација [32]

#### 2.3.4.1 Кинетика реакције дехлоринације

На основу података из литературе и експеримента спроведеног у лабораторијским условима, у стакленим посудама запремине 300 ml, одређено је да се реакција дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом може представити као реакција првог реда посматрајући анализирани конгенере појединачно и дат је израз за брзину реакције приказан је **једначином 2**, [26].

$$r = -\frac{d[PCB_{cong}]}{dt} = -k_{cong}[PCB_{cong}] \quad (2)$$

Подаци из литературе указују да су ефикасност поступка као и механизам нуклеофилне супституције испитиван у лабораторијским условима, у стакленим посудама или реакторима малих запремина од 200 ml до 300 ml [26], [27], [31].

Кинетика каталитичке хидродехлоринације је испитивана у случају реакције у присуству катализатора и на температурама од 250 °C и 300 °C. Показано је да је дехлоринација орто-субституисаних конгенера спорија од мета- и пара- субституисаних и да је реакција псеудо првог реда [33]. У литератури се могу пронаћи подаци о испитивању механизма дехлоринације хексахлорбензена (НСВ) коришћењем натријум карбоната и глицерола [34] као и механизма дехлоринације појединих ПХБ конгенера дисперзионим поступком са натријумом [35].

## 2.4 Методе које се користе у дијагностици стања енергетских трансформатора и оцени квалитета изолационих уља

Испитивањем изолационих уља енергетских трансформатора хемијским методама врши се квантификација продуката насталих деградацијом изолационог уља и папира, растворних у уљу. Тумачењем добијених резултата се могу на релативно брз начин извести закључци о исправности енергетских трансформатора и остарелости комплетног изолационог система. Због тога се велики



значај деценијама уназад даје развоју нових и унапређењу постојећих метода за анализу изолационог система и дијагностику погонског стања трансформатора.

#### **2.4.1      Анализа садржаја гасова у уљу**

Анализа садржаја гасова растворених у уљу је од великог значаја јер на основу добијених резултата даје увид у исправност трансформатора. Обухвата одређивање концентрација гасова који указују на постојање квара: водоник ( $H_2$ ), метан ( $CH_4$ ), етилен ( $C_2H_4$ ), ацетилен ( $C_2H_2$ ), етан ( $C_2H_6$ ) и гасова који указују на остарелост изолације: угљен моноксид ( $CO$ ) и угљен диоксид ( $CO_2$ ). Уколико у трансформатору постоји квар који проузрокује грејање уља у такозваном нижем температурном опсегу у уљу долази до кидања хемијских веза између угљеника и водоника па настају водоник, метан и етан. За раскидање веза између угљеника је потребна већа енергија, односно виша температура, па тада настају и етилен и ацетилен.

За тумачење добијених резултата користе се методе које се базирају на односима концентрација гасова квара. Као најважније се издвајају интерпретације према Стандарду ИЕС 60599, Rogers-у, Дуваловом троуглу и Дуваловом пентагону [36], [37].

#### **2.4.2      Физичке, хемијске и електричне карактеристике уља**

Испитивање физичких, хемијских и електричних карактеристика се врши стандардизованим методама у складу са водичем за одржавање електричне опреме пуњене минералним изолационим уљем ИЕС 60422 [21] односно спецификацијом за нова, некоришћена или рециклована уља нова уља ИЕС 60296 [38] којима су прописане и граничне вредности за појединачне карактеристике на основу којих се одређује којој групи квалитета уље припада, било да је из експлоатације или ново уље које тек треба да буде примењено у електричној опреми. Током експлоатације енергетских трансформатора веома је важно редовно пратити стање изолационог уља и по потреби применити одговарајуће корективне мере, како би се осигурао поуздан и дуготрајан рад трансформатора. Карактеристике изолационих уља се могу поделити на физичке, хемијске и електричне карактеристике.

##### *2.4.2.1 Физичке карактеристике изолационих уља*

Способност одвођења топлоте представља једну од најважнијих својстава изолационог уља, а зависи од физичких карактеристика: вискозности, коефицијента термичке проводљивости, специфичног топлотног капацитета и тачке стињавања.

Са аспекта мера противпожарне заштите и услова рада на високим температурама од значаја је да уље има високу тачку паљења.

Међуфазни напон вода уље представља напон на граничној површини две течности, а указује на присуство поларних једињења у уљу. Вредност међуфазног напона вода уље се снижава са порастом концентрација поларних продуката деградације, па представља добар показатељ остарелости или контаминације изолационог система.

Механичке нечистоће утичу на диелектричну чврстоћу уља а могу бити и иницијална места за електрична пражњења.

#### 2.4.2.2 Хемијске карактеристике изолационих уља

Киселине настају током коришћења уља у електричној опреми. У присуству кисеоника, повишене температуре и бакра као катализатора, долази до формирања органских киселина као продукта оксидације уља, чији садржај у уљу представља меру остарелости изолационог уља и има каталитичко дејство на даље старење целокупног изолационог система трансформатора. Нагли пораст киселинског броја указује на убрзано старење уља.

Оксидациона стабилност представља значајну карактеристику за утврђивање квалитета новог уља. При одређивању оксидационе стабилности се спроводи тест убрзаног старења уља под утицајем повишене температуре, кисеоника и бакра. Већа оксидациона стабилност уља се огледа у мањем садржају киселина и талога као продукта деградације уља.

Присуство воде у изолационој систему трансформатора није пожељно и утиче лоше на његова диелектрична својства, а огледа се у погоршању карактеристика: фактора диелектричних губитака, диелектричне чврстоће, међуповршинског напона уље вода, степена полимеризације папира.

#### 2.4.2.3 Електричне карактеристике уља

Диелектрична чврстоћа (пробојни напон) је мера способности уља да издржи електрични удар и представља једну од најважнијих карактеристика уља као изолационог медијума. Уколико је вредност диелектричне чврстоће снижена то указује на присуство честица у уљу или повишен садржај воде. У великој мери зависи од температуре па је за правилно тумачење резултата неопходно да се испитује на узорку уља који је узет из трансформатора у погону, на реалној радној температури трансформатора.

Специфична отпорност и фактор диелектричних губитака такође представљају важне електричне карактеристике. Присуство поларних једиња утиче на погоршање ових карактеристика, па повећана вредност фактора диелектричних губитака и смањена вредност специфичне отпорности указују на присуство влаге или честица, или на интензивнију деградацију изолационог система.

### 2.4.3 Садржај воде

Вода у изолационој систему трансформатора у највећој мери настаје његовим старењем, али може да потиче и из атмосфере, нарочито уколико су на суду трансформатора пустили заптивачи или су присутне пукотине, или услед неодговарајуће манипулације приликом ремонта трансформатора. Нова уља слабије растварају воду, док уља из погона имају већи капацитет услед присуства поларних продуката насталих оксидацијом уља. Уколико је садржај воде у уљу сувише велики може доћи до издвајања слободне воде. Пораст садржаја воде негативно утиче на изолациони систем и огледа се у погоршању његових диелектричних карактеристика.

#### 2.4.3.1 Релативни степен засићења

Релативни степен засићења, РС (енг. Relative saturation RS) представља однос постојећег садржаја воде у уљу и садржаја воде при засићењу максимални садржај воде који може да се раствори у уљу на датој температури. Указује на преостали капацитет уља да раствори воду. Диелектрична чврстоћа уља не зависи од апсолутног садржаја воде у уљу, већ од релативног степена засићења и опада са порастом РС. Једначина за израчунавање РС у % је дата **једначином 3**:

$$RS = \frac{C_w}{W_s} * 100 \quad (3)$$

Где је:  $C_w$  – апсолутни садржај воде у уљу, ppm,  $W_s$  – Максимални садржај воде у уљу који уље може да раствори на датој температури, mg/kg

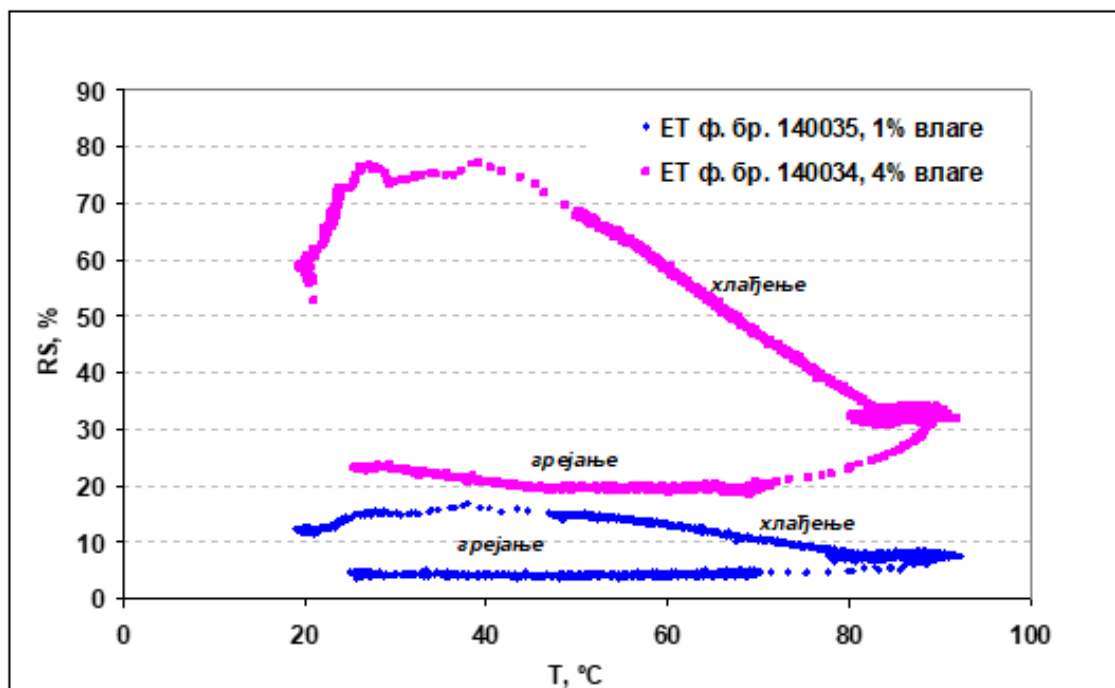
Максимални садржај воде у уљу који уље може да раствори на датој температури  $T$  се израчунава на основу једначине:

$$W_s = W_{oil} \cdot e^{-\frac{B}{T}} \quad (4)$$

где су  $W_{oil}$  и  $B$  – константе зависне од садржаја аромата и киселина у уљу дате у литератури [39].

#### 2.4.3.2 Дифузија воде у систему уље-папир

Приликом претходног истраживања посматрана је промена релативног степена zasiћења уља водом приликом хлађења односно грејања два експериментална енергетска трансформатора различитог садржаја воде у чврстој изолацији: око 1% и око 4%, **Слика 10** [40].



**Слика 10.** Промена релативног степена засићења уља приликом хлађења/грејања трансформатора [40]

Евидентно је да је током хлађења миграција воде из уља у чврсту изолацију била спорнија. Током загревања, пораст температуре је пратила миграција воде из чврсте изолације у уље. Дифузија воде је била израженија код трансформатора са влажном изолацијом (4%) посматрајући изглед хистерезис криве. Ово је последица већег афинитета целулозне изолације да веже воду од изолационог уља, услед чега је вода у чврстој изолацији присутна у процентима, док је вода у уљу присутна у mg/kg. Због тога је миграција воде из чврсте изолације у уље приликом загревања слабије фаворизован процес од миграције воде из уља у чврсту изолацију приликом хлађења. Ову појаву треба имати у виду при хлађењу уља са високих на ниске температуре код трансформатора са високим садржајем воде, јер може угрозити диелектрична својства изолације и узроковати

смањење вредности диелектричне чврстоће уља. При наглom снижењу оптерећења трансформатора долази до снижења радне температуре, смањује се растворљивост воде у уљу, а дифузија воде у папир није довољно брза, што може да резултује издвајањем мехурова и пробојем изолационог система трансформатора.

Разумевање процеса дифузије воде у изолационом систему и утицај процеса деградације целулозне изолације је веома важан за правилно креирање тестова за уобразно старење целулозне чврсте изолације.

## 2.5 Механизми деградације изолационог система трансформатора под утицајем температуре и влаге

### 2.5.1 Оксидација уља

Реакција оксидације се одвија током експлоатације уља а поспешена је повишеним температурама, присуством кисеоника и присуством метала (бакар, гвожђе, сребро) као катализатора. Одвија се преко слободних радикала у неколико фаза: иницијација, пропација и терминација.

Током фазе иницијације кисеоник реагује са угљоводоником, при чему настају слободни радикали.



У фази пропације, слободни радикали реагују са кисеоником и настају хидропероксиди (**једначина 6**) који су веома нестабилни и реагују са угљоводонцима, при чему настају слободни радикали и молекули хидропероксида (**једначина 7**), који се поново разграђују (**једначине 8-11**).



Пропација се може зауставити реакцијом слободних радикала са молекулима инхибитора аминског или фенолног типа или реакцијом два радикала при чему настају инертни молекули, што представља фазу терминације (**једначине 12-14**).



Продукти који настају оксидацијом су: вода, киселине, алкохоли, алдехиди, кетони, киселине, аромати, угљен моноксид, угљен диоксид.

### 2.5.2 Чврста изолација трансформатора

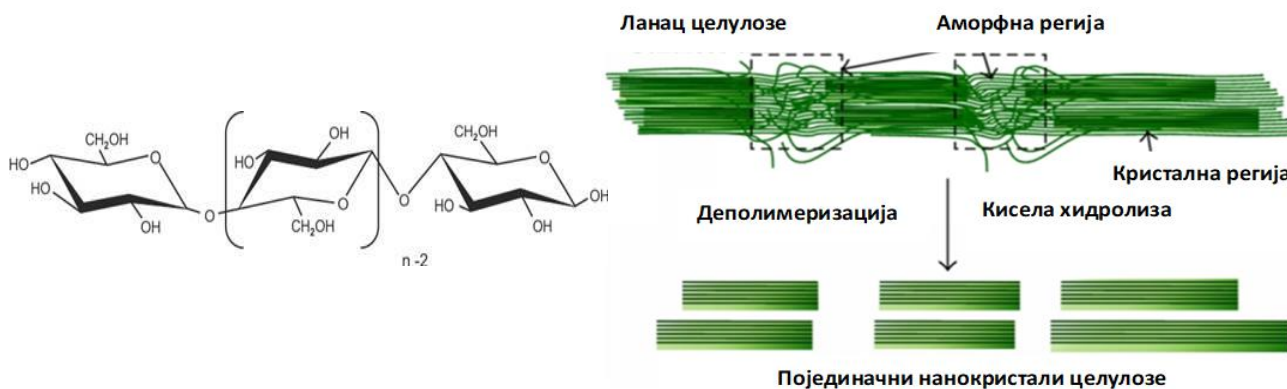
Целулозна изолација трансформатора има две важне улоге: да издржи напрезања услед високог напона и да обезбеди довољну механичку чврстоћу да издржи велику струју оптерећења,

струју квара или струју кратког споја. Сматра се да је животни век трансформатора у највећој мери одређен животним веком целулозне изолације, односно папирне изолације која изолује бакарне намотаје. Када целулозна изолација током експлоатације деградира у толикој мери да ризик од електричног пробоја кроз њу постане значајан, сматра се да је трансформатор достигао крај свог животног века.

Изолациони папир се добија из дрвета које у просеку садржи 40-55% целулозе, 15-35% лигнина и 25-40% хемицелулозе. Целулоза је претежно кристалне структуре и састоји се од великог броја линеарних макромолекула различите дужине и молске масе, који су међусобно повезани slabим OH везама. Макромолекули су сачињени од мономерних јединица глукозе, чији просечан број представља средњи степен полимеризације (DP). За одређивање степена деградације се користи и испитивање механичке чврстоће папира као и издужење, отпорност на удар, савијање и кидање [41]. Што је степен полимеризације већи то су механичка чврстоћа и еластичност бољи.

Хемицелулоза и лигнин се уклањају у процесу производње папира јер слабе структуру. Хемицелулоза има разгранату структуру и њен степен полимеризације је знатно нижи (око 200) док за целулозу износи око 1200, па утиче негативно на механички чврстоћу. Лигнин је ароматски полимер. Процесом делигнификације се уклањају из целулозе при чему се мора водити рачуна да се не наруши структура целулозе.

Полимерни ланци целулозе су састављени од мономера глукозе повезаних 1,4-β-D-гликозидном везом, **Слика 11**. Целулоза се састоји од кристалних и аморфних регија. Аморфне регије су прве подложне деградацији, као најслабија места, јер у њих прво продиру вода и други продукти деградације. Киселине које настају током процеса деградације уља и папира доводе до киселе хидролизе, **Слика 11**. Током експлоатације енергетских трансформатора долази до кидања веза између молекула мономера унутар макромолекулских ланаца и смањења DPv вредности. За крај животног века целулозне изолације, а самим тим и трансформатора, усвојена вредност DPv износи 200 јединица [9].



**Слика 11.** Макромолекул целулозе, лево и деполимеризација целулозе, десно [42]

### 2.5.2.1 Крафт папир

Бакарни намотаји у трансформатору морају бити изоловани изолационим материјалом како би био обезбеђен исправан рад. У ту сврху се користе изолациони папири међу којима је најчешће и највише у употреби нормалан крафт папир. Ова врста папира има добре карактеристике, лако се савија, умотава и представља најекономичнију врсту чврсте изолације која се користи у трансформаторима са изолационим уљем.

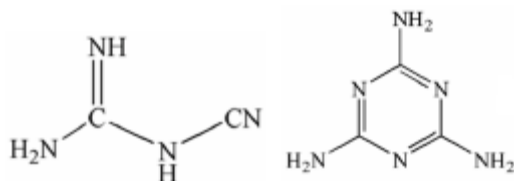
Материјали на бази целулозе који се користе у електроенергетским системима се добијају сулфатним-крафт поступком.

Изолациони крафт папир се најчешће добија сулфатним поступком. Дрво се прво уситњава, а затим се кува у мешавини натријум хидроксида, натријума карбоната, натријум сулфида и натријум сулфата. На овај начин се уклања лигнин. Влакна се неутралишу киселим раствором и затим перу водом. Целулоза за примену у електричној опреми се обично не избељује па се пулпа суши одмах после процеса прања.

#### 2.5.2.2 Термички побољшани папир (ТП)

Животни век трансформатора у великој мери зависи од губитка механичких својства целулозне изолације, и као што је раније наведено, животни век чврсте изолације изједначава се са животним веком трансформатора. Због потребе да се смањи утицај високих температура, до којих долази у раду трансформатора, на губитак својстава и убрзану деградацију изолационог папира, производе се термички побољшани (ТП) папири. Увођење нових изолационих материјала на бази термички побољшане целулозе и изолационих течности више термичке класе, као што су синтетички и природни естри, проистекло је из потребе за захтевима већих оптерећења трансформаторима [43].

Модификација крафт папира додавањем адитива стабилованих азотом (на пример меламина и дицијанамида, **Слика 12**) се широко користи за производњу ТП папира. Додатак ових адитива успорава процес старења и дозвољава солима амида да реагују са продуктима разградње. Као слабе базе, ови адитиви троше воду и неутралишу киселост у уљу [44,45].



дицијанаמיד

меламина

**Слика 12.** Структурне формуле најчешћих адитива

Пројектована максимална температура (енг. "hotspot") унутар намотаја трансформатора код ТП папира је виша него код нормалног крафт папира [9]. Са нормалним крафт папиром максимална пројектована температура унутар намотаја је око 98 °С док код ТП папира износи 110 °С. Различити поступци за термичку надоградњу папира се разликују у крајњем садржају азота, који може да варира од 0,5% до 4% у односу на масу папира.

Изолациони папир треба да испуни следеће захтеве: да има добра механичка својства, висок степен полимеризације и низак садржај влаге.

## 2.6 Деградација целулозе

Током нормалног рада трансформатора чврста изолација слаби, односно долази до деградација целулозне изолације под утицајем температуре, воде, кисеоника и киселинакоје настају деградацијом уља и целулозе. Процес старења изолационог папира услед хемијских реакција хидролизе, оксидације и пиролизе слаби целулозна влакна и доводи до деплоимеризације папира и смањења вредности степена полимеризације (DP<sub>v</sub>), у почетку, у аморфним регионима, а у напредним фазама старења, у кристалним областима, узрокујући

смањење механичке чврстоће папира. Водећи механизам деградације одређен је температурним опсегом, количином воде и киселина, као и присуством кисеоника у изолационом систему.

### 2.6.1 Оксидација

Оксидација је доминантна на нижим температурама, до 75 °C. Кисеоник који је присутан у уљу код трансформатора који имају комуникацију са ваздухом преко конзерватора, реагује са угљоводоницима и настају нуспроизводи оксидације, киселине, алдехиди, кетони, алкохоли. Ти продукти се акумулирају на површини папира. Како је изолациони папир импрегнисан уљем само мале количине кисеоника могу да реагују са целулозом. Уколико дође до реакције са кисеоником, хидроксилне групе целулозе оксидују у карбонилне и карбоксилне групе и на тај начин се раскида ланац макромолекула целулозе.

### 2.6.2 Хидролиза

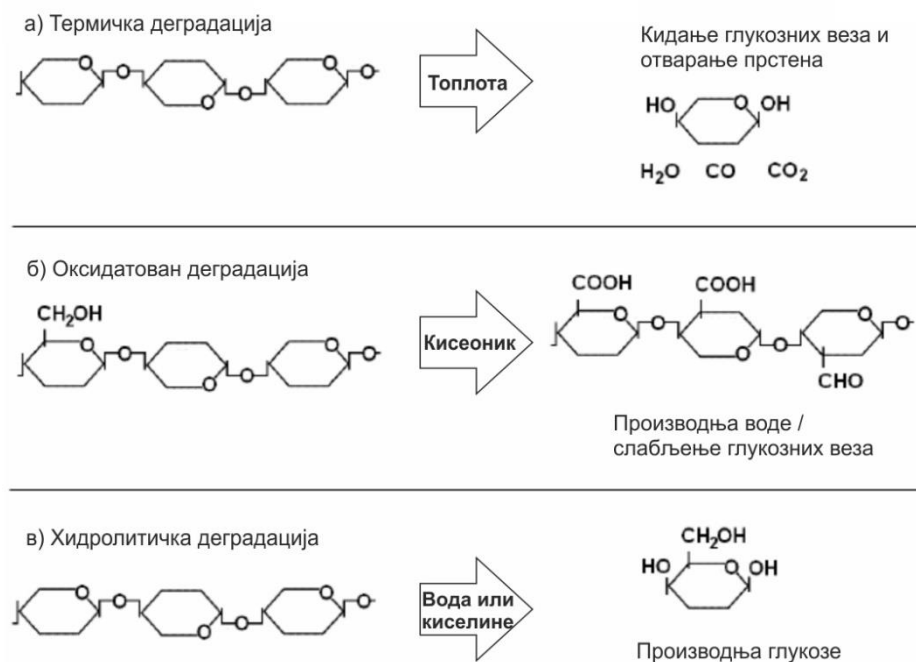
Хидролиза преовладава на температурама од 70 °C до 130 °C. Вода која је присутна у изолационом систему трансформатора значајно утиче на деградацију целулозе која је хигроскопна и њена капиларна структура омогућава да се молекули воде акумулирају у целулозним ланцима што доводи до хидролитичког разлагања целулозе. Нискомолекуларне киселине које настају као производ оксидације уља се апсорбују у папиру и поспешују његову разградњу. Киселине подстичу хидролитичку деградацију папира, киселом хидролизом, раскидањем 1,4- $\beta$ -гликозидне везе између група глукозе што проузрокује кидање ланца. Хидролиза се даље наставља до формирања нискомолекуларних карбоксилних киселина и воде.

### 2.6.3 Пиролиза

Пиролиза је доминантан процес разградње на температурама изнад 130 °C. Повишена температура је главни параметар који утиче на смањење механичке чврстоће целулозе разбијањем њених гликозидних веза. Топлота у трансформатору се ствара чак и при нормалном оптерећењу трансформатора. До прегревања целулозе може доћи и када уље изгуби функцију хлађења или када су уљни канали унутар намотаја делимично блокирани муљем, који настаје као последица деградације уља.

Раскидањем хемијских веза у целулози настају вода, угљен моноксид, угљен диоксид, метан, метанол, етанол па за њима деривати фурана, ацетон, ацеталдехид, формалдехид, сирћетна киселина [11]. Брзина пиролизе је одређена интеракцијом кисеоника, воде, киселина и температуре.

На **Слици 13.** је приказан механизам разградње полимерних ланаца под утицајем температуре, кисеоника, и воде и киселина.



Слика 13. Механизам деградације целулозе [46]

## 2.7 Преглед постојећих метода за испитивање квалитета целулозне изолације

### 2.7.1 Анализа деривата фурана

Једињења фурана настају разградњом целулозних материјала и растварају се у уљу. Већина фурана остаје у целулози, а само мали део се раствара у уљу. Пет једињења фурана су индикатори деградације целулозе: 2-фурфурал (2-ФАЛ), 2-ацетилфуран (2-АCF), 5-метил-2-фурфурал (5-МЕF), 2-фурфурил алкохол (2-FOL) и 5-хидроксиметил-2-фурфурал (5-НMF). У већим концентрацијама у уљу је присутан 2-ФАЛ, па се он и највише користи при дијагностици стања изолације, односно степена деградације целулозе.

Процена остарелости чврсте изолације трансформатора на основу концентрације 2-ФАЛ раствореног у уљу није једноставна, јер зависи од температуре, садржаја воде у изолационом систему, садржаја кисеоника и киселина растворених у уљу. Осим тога, сваки примењени третман уља уклања све фуране растворене у уљу и неопходан је одређени период рада трансформатора да би се успоставиле нове равнотежне концентрације фурана у систему папир/уље. Да би се одредио укупни садржај фурана који је настао разградњом целулозе, важно је разликовати растварање фурана у уљу као последицу успостављања нових равнотежних концентрација и растварање услед даље деградације целулозе.

### 2.7.2 Корелације Dp - 2-ФАЛ

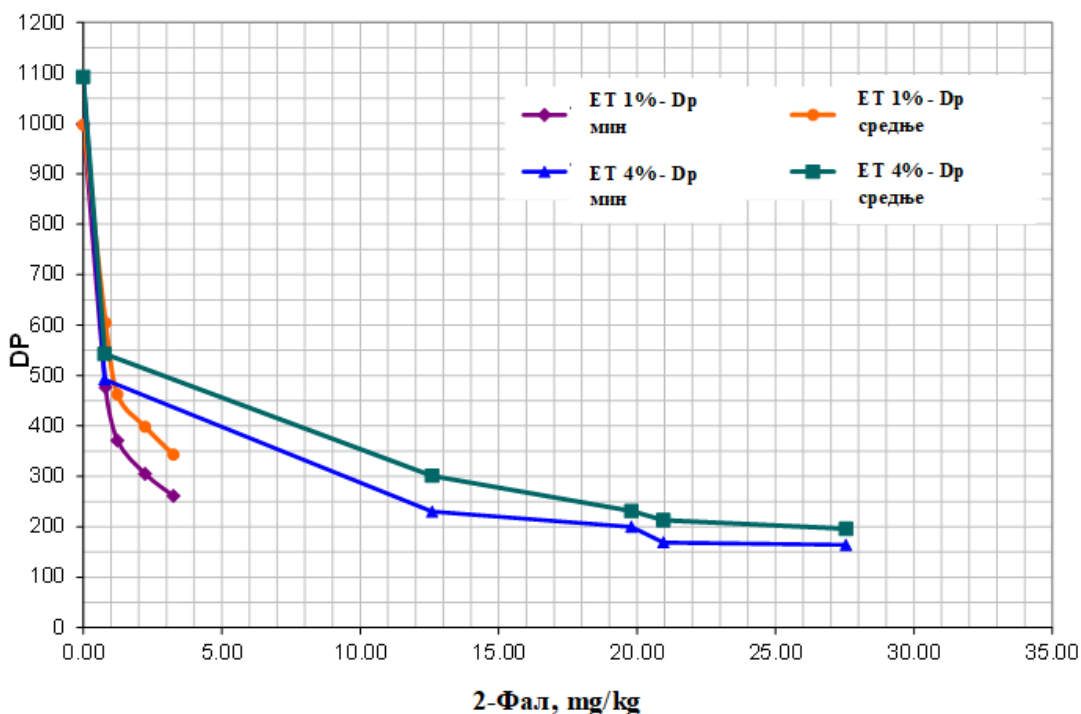
Процена утрошеног века трансформатора је важна тема дуги низ година и постоји неколико различитих приступа. Већина приступа се своди на утврђивање тренутног степена полимеризације папира који изолује бакарне намотаје у трансформатору. Како је за одређивање степена полимеризације папира неопходно узорковање папира са бакарних намотаја трансформатора, што није могуће док је трансформатор у раду већ само при већим ремонтима,



процена стања чврсте изолације се врши на основу корелација са продуктима деградације који се растварају у уљу.

Један од приступа се заснива на процени степена полимеризације целулозне изолације мерењем садржаја фурана у уљу, посебно 2-ФАЛ-а, и применом корелација које постоје у литератури. Већина ових корелација је изведена на основу резултата експеримената изведених у лабораторији [11,39]. Због чињенице да растварање 2-ФАЛ у систему уље/папир у великој мери зависи од температуре и садржаја воде у изолацији, ове једначине нису поуздане за системе папир/уље са другачијим садржајем воде од оних за које су ове једначине експериментално изведене. Када се посматра рад енергетског трансформатора, честе су промене оптерећења што проузрокује и промену радне температуре уља. Услед варирања температуре долази до промена у расподели влаге и 2- ФАЛ у сиситему уље/папир.

Пример корелационих кривих 2- ФАЛ - DP приказан је на **Слици 14**. Корелационе криве су изведене на основу старења експерименталних трансформатора на 105 °С са садржајем влаге у целулозној изолацији од 1%-1,5% и 3%-4% и нормалним крафт папиром као целулозном изолацијом [47, 48]. Примећен је значајан утицај садржаја воде у папиру и температуре на растварање 2-ФАЛ у уљу. За исту вредност DP<sub>v</sub>, садржај фурана у уљу може да буде и до десет пута већи код изолационог система са већим садржајем воде него код система са ниским садржајем воде. Пораст киселина током старења је био близак профилу пораста киселина у уљу код трансформатора у раду, што указује на реалан утицај садржаја киселина на концентрацију деривата фурана растворених у уљу.



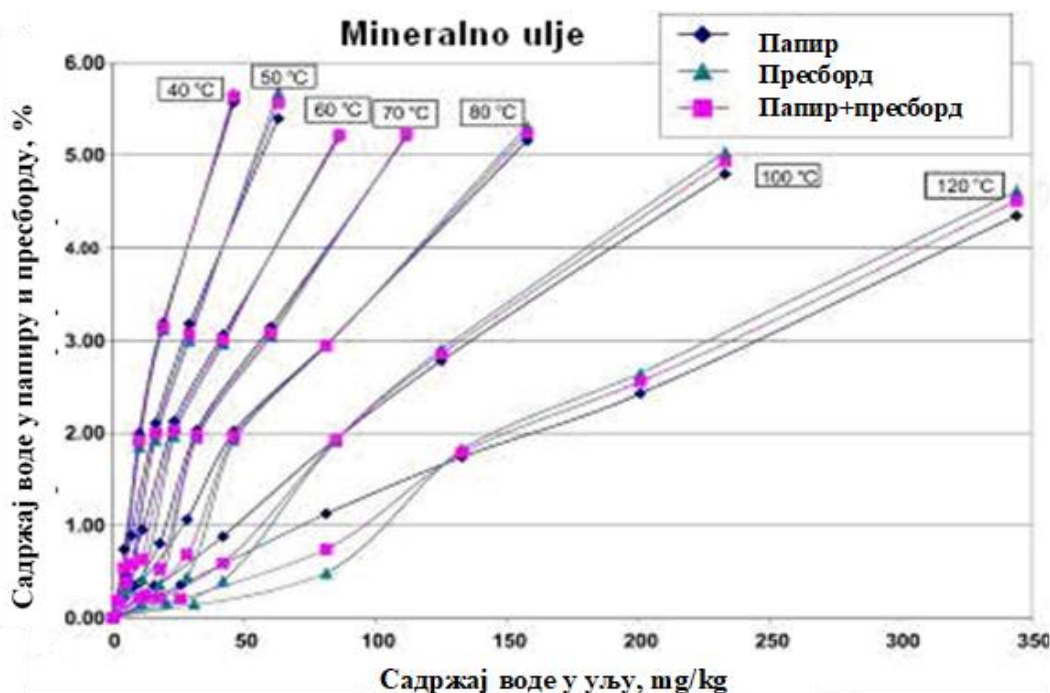
**Слика 14.** Корелационе криве 2-ФАЛ- DP за крафт папир са сдржајем воде 1-1.5% и 3-4%, на температури од 105 °С [48]

### 2.7.3 Процена садржаја воде у целулозној изолацији

Расподела садржаја влаге је различита по висини намотаја, односно најнижа је у горњој зони где је највиша температура, а највиша на дну. Приликом рада трансформатора присутна је

стална миграција воде између уља и папира а зависи од динамике промене температуре, карактеристика уља и целулозе.

Као што је случај код одређивања степена полимеризације папира, за мерење садржаја воде у целулозној изолацији неопходно је узорковати папир, што је немогуће док је трансформатор у раду. Зато се користе испитивање електричним методама (једна од њих је метода диелектричне спектроскопије у фреквентном домену, FDS) или процена на основу мерења садржаја воде у уљу и равнотежних дијаграма (Ommen, Weidmann, Fist nomogram, Perier-Lukic) [49]. На основу измерене вредности садржаја воде у уљу и температуре узорковања, помоћу дијаграма се може одредити садржај воде у папиру. Овај метод се показао као веома поуздан, али је веома важно да се процена ради када је трансформатор дужи временски период радио под истим оптерећењем и да је радна температура изнад 35 °C. Равнотежни дијаграм за крафт папир и пресборд у минералном уљу је приказан на **Слици 15**.



**Слика 15.** Perrier-Lukic равнотежне криве за папир, пресборд и папир и пресборд заједно у минералном уљу [49]

#### 2.7.4 Угљенмоноксид и угљендиоксид

Оксиди угљеника, CO и CO<sub>2</sub> у већој мери настају деградацијом целулозе али могу бити и продукти оксидације уља. У значајној мери остају у целулози, али услед пораста радних температура може доћи до померања равнотеже из папира у уље, односно пораста растворљивости оксида у уљу и самим тим до повећања њихових концентрација у уљу. Код трансформатора где је уље у директном контакту са атмосфером, преко конзерватора, могућа је апсорпција CO<sub>2</sub>. Важећи ИЕС и ИЕЕЕ Стандарди дају препоруке у погледу стопа производње, концентрација, односа ова два гаса и тумачења резултата.

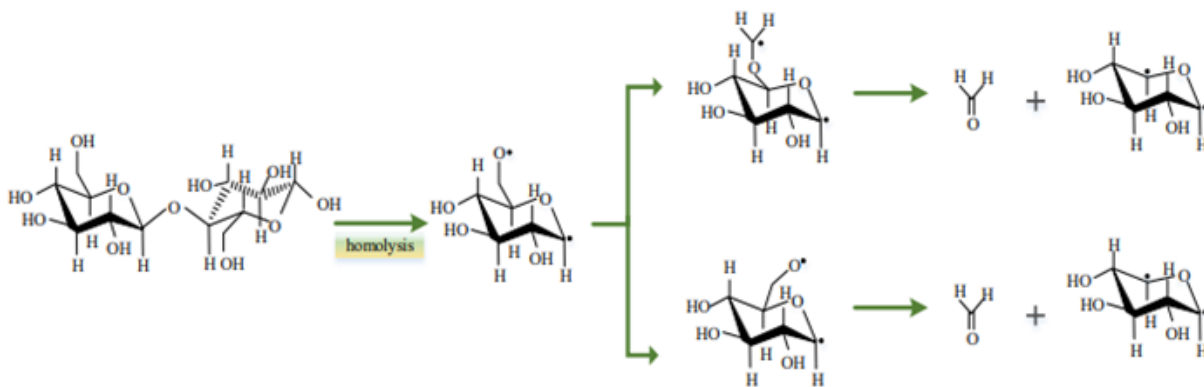
## 2.7.5 Метанол и етанол

Анализа алкохола растворених у уљу, метанола и етанола, је поред угљен монооксида и угљен диоксида од значаја за процену стања изолације и предвиђање кварова трансформатора. Као маркер деградације целулозе метанол и етанол су уведени 2007. године [50] када је показано да је њихов настанак у директној вези са раскидањем 1,4- $\beta$ -D-гликозидне везе између мономера глукозе у целулозним ланцима. Стандард ИЕС TR 63025:2021 [51] даје процедуре за квантитативно одређивање концентрација метанола и етанола растворених у изолационим течностима методом парцијалне екстракције (HS, headspace), прва се односи на гасно-масену аналитичку технику (HS-GC-MS) док друга подразумева коришћење гасног хроматографа са пламено јонизационим детектором, FID (енг. Flame Ionisation Detector), HS-GC-FID. Предност над осталим показатељима деградације је у томе што је присуство метанола у уљу индикација за рану фазу деградације целулозних материјала [52], [53].

## 2.7.6 Механизам формирања метанола

Механизам формирања метанола није у потпуности познат. Као један од путева настајања молекула метанола наводи се реакција метил групе (-CH<sub>3</sub>) са веома активном хидроксилном групом (-OH). Метил групе (-CH<sub>3</sub>) су везане за молекуле који настају деградацијом целулозе. C-C веза којом је метил група (-CH<sub>3</sub>) везана за одговарајући молекул се раскида под утицајем повишене температуре и формира слободну метил групу (-CH<sub>3</sub>). Због високе активности хидроксилне групе долази до формирања молекула метанола [54].

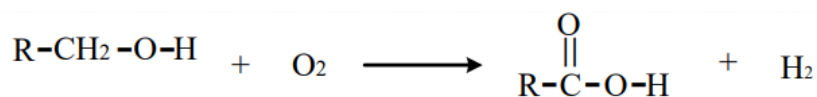
Други пут је преко формалдехида (CH<sub>2</sub>O), који је представља нуспроизвод деградације целулозне изолације. Формирање формалдехида је приказано на **Слици 16**. Двострука веза C=O се раскида и настаје група -CH<sub>2</sub>OH која са атомом водоника формира молекул метанола.



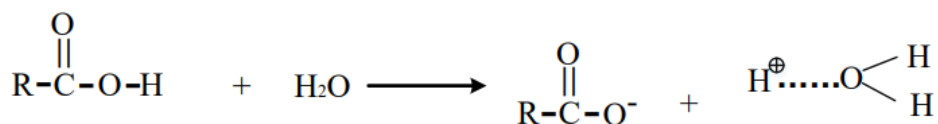
**Слика 16.** Главни путеви формирања формалдехида током разградње молекула целулозе [54]

### 2.7.6.1 Утицај кисеоника и воде на формирање метанола

Киселине у целулозној изолацији реагују са кисеоником и формирају карбоксилну киселину. Како је вода поларнија од целулозе, молекул воде даље реагује са карбоксилном киселином и настаје хидронијум јон који даље изазива цепање ланца целулозе, **Слика 17**.

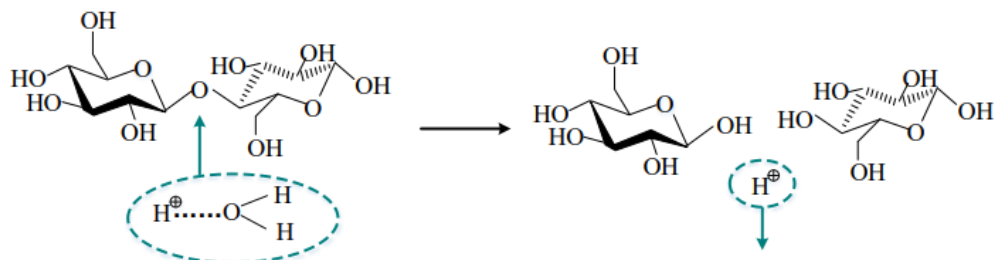


Карбоксилна киселина



Карбоксилна киселина

Хидронијум јон



Слика 17. Утицај кисеоника и воде на формирање метанола [54]

### 2.7.7 Киселине

Киселине настају као производ деградације целулозне изолације, током реакција хидролизе и оксидације. Многе од ових киселина имају ниску молекуларну тежину, ниску тачку кључања и испарљиве су. Хидрофилне су и реагују са папиром у реакцијама естерификације.

### 2.7.8 Тестови за одређивање термичке стабилности целулозне изолације

Потреба за развојем убрзаног теста вештачког старења којим би се утврдиле перформансе новог изолационог папира и изолационог система папир/уље јавила се услед захтева да трансформатори релативно малих димензија могу да издрже велика оптерећења, убрзане производње различитих врста термички побољшаних (ТП) папира и све широм употребом алтернативних изолационих течности (биљних и синтетских естара). Тренутно у литератури постоје стандардизоване методе којим се пореде нови изолациони системи са утврђеним референтним изолационим системима који су се показали као погодни за употребу у трансформаторима током дужег низа година. Овим поступцим се утврђује једначина животног века изолационог папира у одређеном изолационом уљу [55], односно термичка класа (издржљивост) предложеног изолационог система папир/уље [56].

Овим стандардима су установљене методе за испитивање утицаја радне температуре на очекивани животног век трансформатора са новим изолационим материјалима. Како би се у употребу увели нови изолациони папири, потребно је спровести серију тестова убрзаног старења предложеног новог система папир/уље и извршити поређење са системом чија је употреба већ потврђена у пракси, тзв, референтним системом. Према овим стандардима тестови убрзаног старења се врше у затвореним системима (челичним ћелијама) на три различите температуре. Стандардом IEEE C57.100-2011 је за референтни систем усвојен дефинисан термички побољшани папир и минерално изолационо уље, док Стандард IEC 62332-2 за референтни систем прописује стандардни крафт папир и минерално изолационо уље [55], [56].

Деценије искуства и употребе изолационих система који чине минерално изолационо уље и стандардни крафт папир, односно термички побољшани крафт папир, омогућиле су да се изведу једначине очекиваног животног века за ова два система. Процедуре испитивања имају за циљ да обезбеде податке за избор температуре најтоплије тачке, обезбеде податке који могу послужити као основа за водич за терећење трансформатора и омогуће упоредну процену предложеног изолационог система у односу на референтни систем, односно онај који се показао прихватљивим.

У Стандарду IEEE C57.12.00 [57] се наводи да минимални очекивани животног век сувог изолационог система (садржај воде у папиру 0,25-0,50% и у условима заштићеним од кисеоника и атмосферске влаге) на температури најтоплије тачке од 110 °C износи од 20,5 година, односно 180000 сати као што је наведено у Стандарду. Термичка класа референтног система према стандарду IEEE C57.100-2011 [55] износи 120 °C, а очекивани животног век на одређеној температури се може израчунати према једначини:

$$LIFE = EXP\left[\frac{A}{T+273}-B\right] \quad (15)$$

где је life - време у сатима, А - константа, Б - константа, Т - температура старења у °C.

Термичка класа референтног система према стандарду IEC 62332-2 (минерално уље и стандардни крафт папир) износи 105 °C, а време старења на одређеној температури се може израчунати на основу очекиваног животног века од 20000 сати на температури 105 °C, и усвојеног модела да се са повећањем температуре од 6 К укупни животног век смањује на пола.

У **Табели 2** је приказан начин одабира температура на којима је потребно вршити тестове убрзаног старења референтног система и система који се испитује према стандарду IEEE C57.100-2011. Одабир температура за старење се одређује на основу очекиване термичке издржљивости новог система. На пример, уколико је очекивано да је термичка издржљивост боља за 30 °C у односу на референтни систем (минерално уље/термички побољшан папир) чија термичка класа износи 120 °C, онда старење треба да се спроведе на температурама 180 °C, 195 °C и 210 °C [55].

У **Табели 3**, према стандарду, дат је одабир температура на којима је потребно вршити тестове старења референтног система и новог система према стандарду IEC 62332-2.

**Табела 2.** Одабир температура старења [55]

Изолациони систем	Очекивано повећање термичке класе	Температура старења 1, °C	Температура старења 2, °C	Температура старења 3, °C
Референтни систем		150	165	180
Кандидат (систем који се испитује)	10	160	175	190
	20	170	185	200
	30	180	195	210
	40	190	205	220
	50	200	215	230
	60	210	225	240

**Табела 3.** Услови старења референтног система и температуре старења за систем кандидата [56]

Изолациони систем	Очекивано повећање термичке класе, °C	Време старења, 3536 h	Време старења, 625 h	Време старења, 110 h
Референтни систем		130	145	160
Кандидат (систем који се испитује)	10	140	155	170
	20	150	165	180
	30	160	175	190
	40	170	185	200
	50	180	195	210
	60	190	205	220

У оквиру процедура описаних овим стандардима, потребно је најпре извршити тестове старења на референтном систему на три температуре током унапред дефинисаног броја сати и затим измерити затезну чврстоћу односно степен полимеризације папира. Рачунањем аритметичке средине свих вредности добијених током тестирања на три температуре одређује се критеријум за крај животног века који ће се даље користити приликом старења предложеног изолационог система (кандидат). У **Табели 4** приказана су препоручена времена трајања теста старења на одређеним температурама.

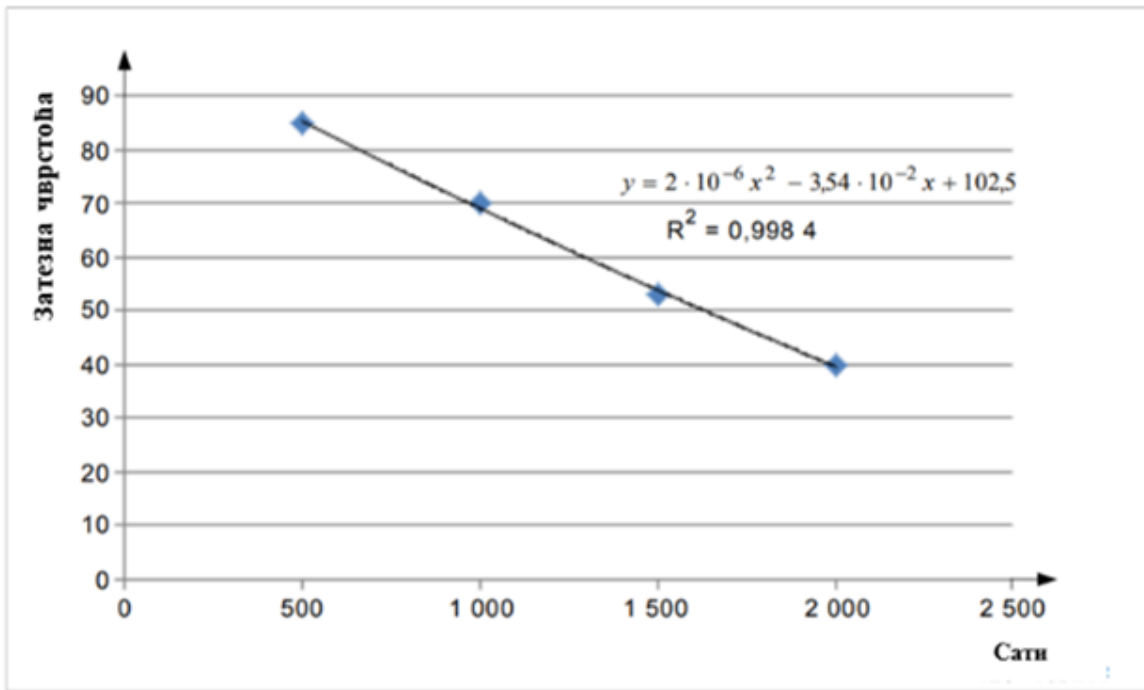
**Табела 4.** Препоручени периоди трајања теста старења, температуре старења и очекиване термичке класе [56]

Трајање теста старења, ч	Очекивана термичка класа								
	90	105	120	130	140	155	180	200	220
<b>2 000/4 000/6 000/8 000</b>	110	125	140	150	160	175	200	220	240
<b>500/1 000/1 500/2 000</b>	125	140	155	165	175	190	215	235	255
<b>100/200/300/400</b>	140	155	170	180	190	205	230	250	270

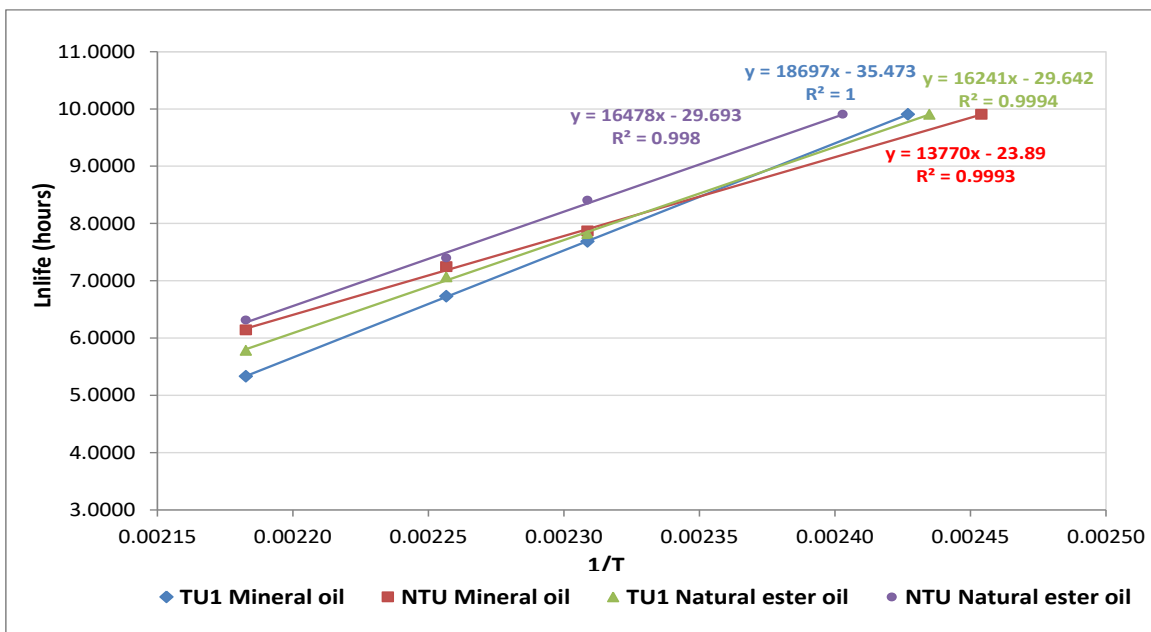
Када се одреди критеријум за крај животног века може се прећи на тестирање кандидата. За систем кандидата спроводе се тестови старења на различитим температурама и одређује затезна чврстоћа или степен полимеризације папира. На основу добијених резултата црта се график зависности затезне чврстоће папира (односно DP вредности) од времена трајања теста старења за сваку испитану температуру **Слика 18**. На основу добијених кривих се даље одређује тачно време које је потребно да систем кандидата достигне вредност критеријума за крај животног века. На основу података о времену старења потребном за достизање краја животног века на свакој од температура, црта се график  $1/T - \ln \text{ life}$ . Према стандарду IEEE C57.100-2011, на основу овог графика (**Слика 19**) одређују се коефицијенти А и Б који се затим уводе у **једначину 15** и формира се једначина очекиваног животног века новог изолационог папира у датом изолационом уљу. Према стандарду IEC 62332-2, са приказаног графика  $1/T - \ln \text{ life}$ , читава се вредност  $1/T$  за  $\ln(20000 \text{ сати})$  и на тај начин добија температура на основу које се одређује термичка класа заокруживањем на прву нижу вредност од израчунате вредности. На пример ако је резултат  $142,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , термичка класа система кандидата је  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Уколико добијени корелациони фактор на графику  $1/T - \ln \text{ life}$  износи мање од 0,95, потребно је урадити додатне тестове старења.

На основу свега наведеног може се закључити да су постојеће методе за утврђивање перформанси нових изолационих материјала веома захтевне и дуготрајне и да још увек не постоји тест који би на брз и релативно једноставан начин утврдио перформансе нових изолационих система.



Слика 18. Пример приказивања резултата старења на једној температури [56]



Слика 19. Пример зависности 1/T-ln life [58]

### **3. Експериментални део**

Експериментални рад у оквиру ове докторске дисертације је организован у три целине:

1. Анализа распрострањеност контаминације ПХБ у Републици Србији,
2. Одређивање кинетичких параметара реакције дехлоринације контаминираних уља са ПХБ и
3. Механизми деградације изолационог система енергетског трансформатора.

#### **3.1 Анализа распрострањености контаминације ПХБ у Републици Србији**

##### **3.1.1 Опис података - инвентар ПХБ контаминираних трансформатора**

У последњих десет година вршено је опсежно испитивање минералних трансформаторских уља у енергетским трансформаторима (ЕТ) на присуство ПХБ-а, кроз различите пројекте и студије. Узоркована и анализирана су уља из ЕТ који су стационарни у електранама и индустријском сектору у Републици Србији. Циљ је био да се испита распрострањеност ПХБ контаминације у електроенергетском систему и да се направи модел за процену распрострањености трансформатора контаминираних ПХБ-ом.

У оквиру Пројекта урађеног за Глобални фонд за заштиту животне средине (ГЕФ, енг. Global Environmental Fund) и Организацију Уједињених Нација за индустријски развој (УНИДО, енг. United Nations Industrial Development Organization) између осталог, направљен је инвентар који је чинило 270 енергетских трансформатора у једном индустријском погону у Србији [59]. У конкретном индустријском систему, рутинско одржавање енергетске опреме вршили су радници на лицу места. Доливањем уља контаминација ПХБ-ом је проширена са енергетских трансформатора који су били наливени чистим ПХБ-ом на трансформаторе који су били наливени минералним уљем без ПХБ-а, што је резултирало већим бројем ПХБ контаминираних трансформатора. Сви ПХБ контаминирани ЕТ су у неком тренутку свог рада били стационарни у близини локације чистих ПХБ трансформатора, па је при рутинском одржавању дошло до контаминације коришћењем истих посуда и црева за доливање или истакање уља из трансформатора. Само у случајевима квара или одржавања великих јединица након 30 година рада поправке трансформатора су вршиле сервисне радионице. Ово индустријско постројење се може сматрати малим затвореним системом због чињенице да је иницијална популација ЕТ остала непромењена током година без замене уређаја.

У оквиру ИПА пројекта [60] анализирана је сва функционално важна опрема у Републици Србији: трансформатори у електранама, сви дистрибутивни 110 kV трансформатори и 40% дистрибутивних 35 kV трансформатора, што је укупно 1300 ЕТ електроенергетског система Србије. Идентификација трансформатора контаминираних ПХБ-ом од стране преносног система Србије такође је спроведена на популацији од преко 4000 ЕТ, напонског нивоа 20/0,4 и 10/0,4 kV. У овом случају значајан је био утицај различитих спољних фактора на унакрсну контаминацију, због чињенице да се одржавање ЕТ редовно обављало у сервисним радионицама, а не само у електранама.

Поменути инвентари су израђени на следећи начин: прикупљање узорака, а затим испитивање уља на садржај ПХБ-а (на лицу места и у лабораторији). На основу анализе добијених резултата израђен је модел за процену распрострањености трансформатора контаминираних ПХБ-ом.

Узимање узорака је обављено по процедури за узорковање уља контаминираних ПХБ-ом и уз све мере предострожности које захтева узорковање ПХБ изолационих течности [22]. Након узимања узорака уља су анализирана на лицу места и у лабораторији квалитативним методама,



брзим тестовима „Color-N-Oil kits“ и помоћу уређаја L2000DXT PCB/Chloride Analyzer System. Примењена анализа је дала брзе резултате и омогућила да се са сигурношћу одреде уља која нису ПХБ контаминирана. Сви узорци за које је квалитативна метода указала на сумњу на контаминацију ПХБ-ом, анализирани су у лабораторији квантитативном методом, у циљу одређивања тачне концентрације ПХБ у узорку. Тестирање је спроведено у складу са стандардом [18], гасном хроматографијом, GC-ECD. Резултати добијени овом методом дају укупну концентрацију ПХБ-а у узорку уља, као збир свих концентрација појединачних ПХБ конгенера присутних у анализираном узорку уља.

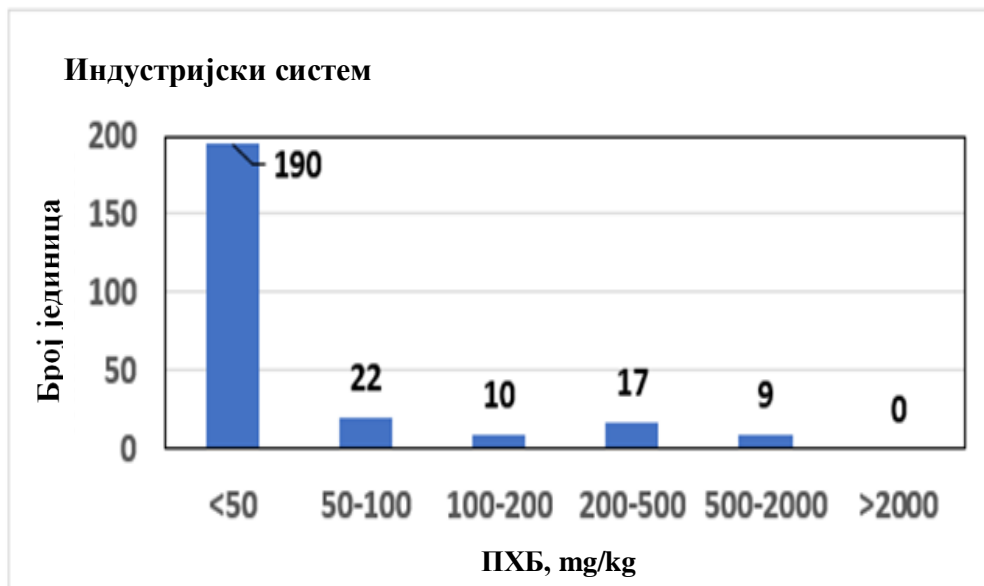
Расподела према концентрацији ПХБ-а је приказана на **Сликама 20-23**. Према концентрацији ПХБ уља су подељена у 7 група:

- <50 mg/kg ,
- 50-100 mg/kg,
- 100-200 mg/kg,
- 200-500 mg/kg,
- 500-2000 mg/kg,
- >2000 mg/kg,
- Чист ПХБ.

На основу резултата испитивања уља на садржај ПХБ у једном индустријском постројењу у оквиру UNIDO пројекта [59] и ЕТ су разврстани у претходно наведене групе (**Слика 20 и 21**):

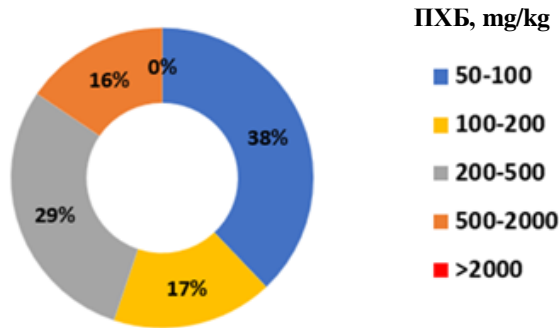
- 17 ЕТ је било пуњено чистим ПХБ уљем, док је током израде инвентара 5 трансформатора стављено ван употребе и дато на финално одлагање,
- ПХБ контаминирано је било 58 трансформатора (од тога процентуално највећи број ЕТ, 38% је био у групи од 50 до 100 mg/kg ПХБ).

Према доступним подацима, већина ЕТ произведена је од касних 60-их до краја 90-их, и у просеку је била у употреби 41 годину.



**Слика 20.** Расподела ПХБ контаминираних трансформатора према ПХБ концентарцијама у затвореном систему - индустрија

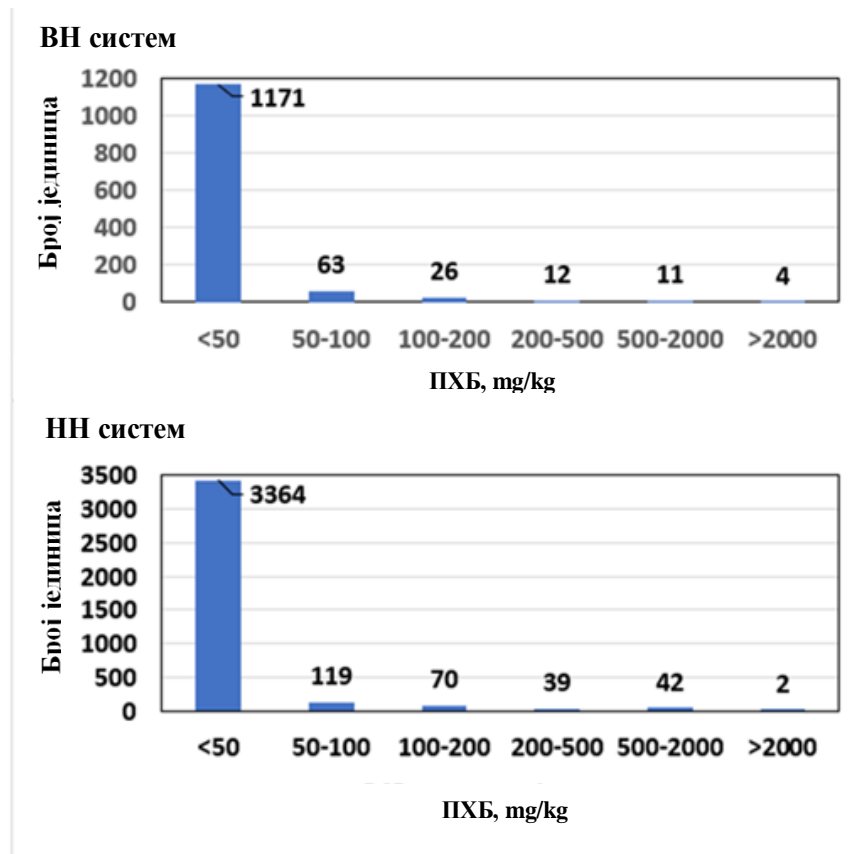
### Индустријски систем



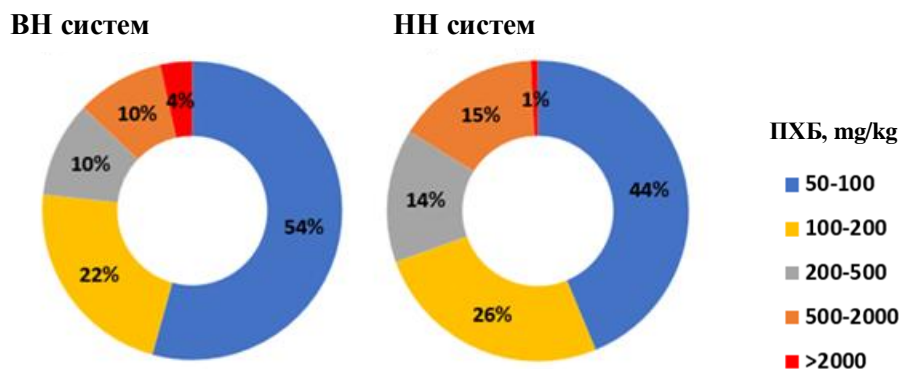
**Слика 21.** Расподела ПХБ контаминираних трансформатора са ПХБ концентарцијама преко 50 mg/kg у индустријском систему

У случају инвентара израђеног у оквиру ИПА пројекта од укупног броја испитаних ЕТ било је 9,01 % ПХБ контаминираних у дистрибутивном систему, од чега је 54% било контаминирано у опсегу од 50 mg/kg до 100 mg/kg, **Слика 21, 22** [60]-[62]. Већина трансформатора је произведена пре 1985. године и била просечно 42 година у раду.

У погледу анализираних нисконапонских јединица у преносном систему, од укупно испитаног броја ЕТ контаминирано је 277 јединица што је 7,48%. Од тог броја 44% је имало садржај ПХБ у уљу у распону од 50 mg/kg до 100 mg/kg, **Слика 22, 23**. Према доступним подацима, анализирани ЕТ су произведени од 1978. до 1985. године и били су просечно у употреби 35 година.



**Слика 22.** Расподела ПХБ контаминираних трансформатора према ПХБ концентарцијама за ВН и НН систем



Слика 23. Расподела ПХБ контаминираних трансформатора са ПХБ концентарцијама преко 50 mg/kg – ВН и НН систем

### 3.2 Опис експеримената базно катализоване дехлоринације трансформаторског уља контаминираниог полихлорованим бифенилима на индустријском постројењу

Друга целина експерименталног рада ове докторске дисертације подразумева технолошки поступак дехлоринације на мобилном постројењу за ПХБ деконтаминацију **Слика 24**.

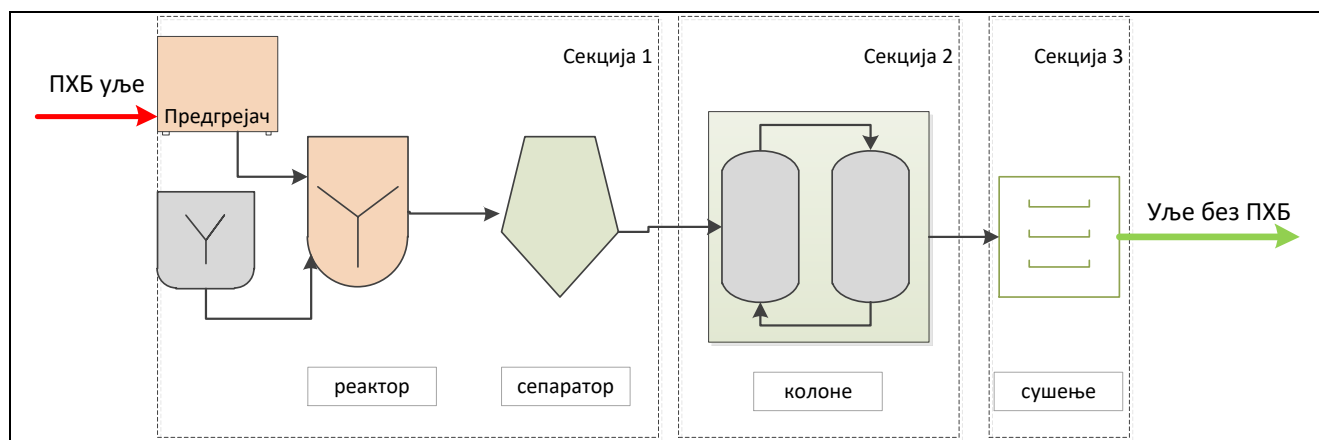
Индустријско постројење се састоји од три секције. Шематски приказ поступка технолошког дехлоринације је дат на **Слици 25**. Прва секција подразумева хемијску разградњу ПХБ у уљу. Улазно уље се преко пумпе утаче у предгрејач где се предграва до температуре од 90 °С. По достизању задате температуре уље се пумпом пребацује у реактор запремине 1 m<sup>3</sup> где се загрева на задатој температури реакције. Припрема реагенс смеше, неорганске базе дисперговане у органском растварачу, се врши у мешачу запремине 0,3 m<sup>3</sup>, на температури од 120 °С – 130 °С, након чега је спремна за увођење у реактор. Загрејано уље и активирана регенс смеша се мешају у реактору у коме се одиграва реакција дехлоринације у трајању од 40 до 90 минута у зависности од почетне ПХБ концентрације улазног уља. По завршетку реакције гасе се мешалица и грејачи и садржај реактора се оставља на гравитационој сепарацији у трајању од 30 минута. По истеку овог времена обрађено уље се пумпом пребацује на другостепену гравитациону сепарацију у трајању од 80 минута. По завршетку овог периода уље се пребацује у другу секцију која подразумева адсорпционо пречишћавање обрађеног уља адсорбентима чиме се уклањају заостали реагенс и поларне компоненте које негативно утичу на квалитет уља. Адсорпционо пречишћавање се врши циркулацијом једне шарже која се типично 4 до 6 пута (90 до 12 минута) преводи преко адсорбенса који се налази у две адсорбционе колоне. По завршетку адсорпционог третмана обрађено уље прелази на трећу секцију где се врши сушење уља.

У зависности од почетног стања уља, односно степена остарелости и нивоа контаминације ПХБ-ом, оптимизују се процесни параметри: количина реагенса у односу на уље, време контакта и радна температура.

Изразно уље је без ПХБ-а и побољшаних карактеристика, а по завршетку сушења је спремно за примену у електричној опреми. Контрола ефикасности примењеног поступка вршила се на терену и у лабораторији Института Никола Тесла мерењима током самог поступка обраде уља, у свим фазама технолошког поступка, као и после завршеног процеса обраде уља. Контролна мерења су неопходна и изузетно важна у праћењу квалитета процеса и његове оптимизације, чиме се постиже смањење количине генерисаног отпада. Процењена укупна количина отпада се креће од 4-6%, у односу на количину обрађеног уља.



Слика 24. Индустриско постројење за ПХБ дехлоринацију и рерафинацију уља



Слика 25. Шематски приказ поступка дехлоринације

Као полазна сировина за ПХБ дехлоринацију коришћено је уље које је имало ПХБ у концентрацији од 90 mg/kg, са доминантним конгенерима Арохлор 1242. Процес дехлоринације уља је подразумевао три експеримента у реактору мобилног постројења на три различите температуре реакције: 102 °C, 125 °C, 145 °C током 60 минута.

Припрема реагенс смеше је подразумевала континуално мешање и грејање на температури од 125 °C до 130 °C током три сата. Као полазне сировине за припрему реагенс смеше коришћени су полиетилен гликол 400 (ПЕГ 400) и калијум хидроксид (КОН). Масени удео КОН у реагенс смеси је износио 20%, односно 5,5% у трансформаторском уљу. Масени удео реагенс смеше у обрађиваном уљу је био 32%.

Уље и реакциона смеша су загреване одвојено до реакционе температуре, а затим уведене у реактор са мешањем. Узорци уља су узимани у следећим временским интервалима: 1, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60 минута за квантификацију ПХБ-а гасном хроматографијом GC-ECD, у циљу добијања података о промени концентрације са временом, **Слика 26**. Количина

реактаната, реакционо време и брзина мешања су одржаване константним. Иста процедура је понављана за сва три експеримента.



Слика 26. Узорковање уља током реакције дехлоринације

### 3.2.1 Материјали, методе и инструменти који су коришћени за наведена испитивања дехлоринације и квантификацију хлорних једињења

При извођењу реакције дехлоринације контаминираног уља ПХБ-ом на идустријском постројењу коришћени су следећи материјали:

- Минерално изолационо уље контаминирано ПХБ-ом у концентрацији од 90 mg/kg
- Калијум хидроксид, љуспице
- Полиетилен гликол (PEG 400)
- Адсорбенс ултрасорб (хидратисани магнезијумсиликат)

При извођењу експеримената и примени метода за испитивање уља коришћени су следећи растварачи и реагенси: изооктан, РСВ мих, раствор С209 у изооктану, раствор С30 у изооктану, гасови под притиском чистоте 5.0 (азот, аргон, хелијум).

Испитивања су изведена у Специјализованој лабораторији за испитивање уља и папира Електротехничког института Никола Тесла.

#### 3.2.1.1 Методе и инструменти

##### • **Квалитативна метода за одређивање присуства полихлорованих бифенила**

Одређивање се врши у складу са методом US EPA SW- 846 9079:1996 помоћу уређаја Dextil L2000DX Analyzer System L2000 DX, **Слика 27**, [63], [64]. Основни принцип овог система је да мери укупан садржај органски везаног хлора у узорку изолационог уља, а затим да га изражава као еквивалентну концентрацију очекиваног анализата (Aroclor 1242, Aroclor 1254 или Aroclor 1260). Применом овог испитивања добија се брз резултат и могућност да се са сигурношћу одреде уља која не садрже ПХБ у концентрацији већој од 50 mg/kg, односно нису контаминирана. Граница од 50 mg/kg је законски дефинисана. Сви узорци код којих је резултат испитивања већи од 50 mg/kg су сумњиви на контаминацију, па се препоручује одређивање тачне концентрације ПХБ у узорку квантитативном методом.

• **Квантитативна метода за одређивање присуства полихлорованих бифенила**

Квантитативно одређивање садржаја ПХБ у уљу је испитивано гасном хроматографијом са „electron capture“ детектором (GC-ECD) Agilent Technologies series 7890 В, **Слика 27**, према стандарду SRPS EN 61619:2010 [18]. За раздвајање једиња ПХБ у појединачне конгенере коришћена је капиларна колона високе ефикасности (5% phenyl methyl polysiloxane), **Слика 28**. Припрема узорка стандардизованом процедуром подразумевала је разблажење узорка сто пута како би се смањио негативан утицај минералног уља на сам детектор. Конгенери 30 и 209 су додати приликом припреме сваког појединачног узорка као интерни стандард. Узимајући у обзир масе сваког ПХБ конгенера који је детектован у уљу и почетну одмерену масу уља, као крајњи резултат се добија укупна концентрација ПХБ у узорку уља. У **Табели 5** су приказани радни услови уређаја GC-ECD.

**3.2.2 Дефинисање кинетичког модела реакције дехлоринације трансформаторског уља контаминираног полихлорованим бифенилима у индустријском постројењу**

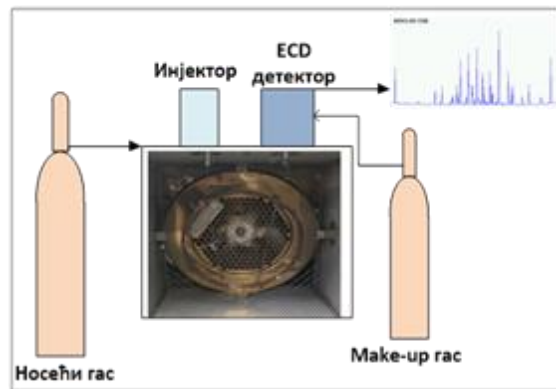
Оптимизација кинетичких параметара је добијена коришћењем MATLAB програма. За извођење кинетичког моделовања се користила ODE метода са фитовањем експерименталних података. Експериментални подаци су дати у облику концентрација реактаната и производа у реакцијама дехлоринације у зависности од времена. Помоћу масених биланса, који су у основи диференцијалне једначине, могу да се добију непознати кинетички параметри, односно константе брзине у процесу дехлоринације.

Генетички Алгоритам (ГА) је метода оптимизације која се заснива на процесу природног напретка, и његове основе је први развио Holland [65]. Он полази од популације насумично генерисаних вредности и крећући се ка следећој генерацији вредности користи механизме селекције, прелаза, мутације и узорковања да нађе глобални минимум на крају [66], [67]. Она што ГА механизам оптимизације чини супериорним над класичним техникама оптимизације је чињеница да не захтева додатне информације, као нпр. изводе, за циљну функцију [66]. Главни алат ГА је да се избор прави из популације више тачака уместо појединачне тачке, радећи са кодираним вредностима уместо стварних вредности параметара проблема и користећи транзиционе операторе вероватноће уместо детерминистичке транзиционе операторе [66]. Поред наведених предности, налажење оптималне тачке путем ГА алгоритма је временски захтеван процес [68]. Ово ограничење може да се превазиђе комбиновањем ГА са локалном методом претраге, као што је „Fminsearch“ која одређује минимум неограничене функције са више променљивих користећи методу без извода. „Fminsearch“ креће од почетне претпоставке и користи „Nelder-Mead simpleks“ алгоритам и тако налази локални минимум који одговара почетној претпоставци. „Fminsearch“ брже стиже до решења од ГА, али захтева погодну почетну претпоставку за добијање глобалног минимума, без застоја на локалном минимуму.

Улога ГА у хибридној ГА-„Fminsearch“ техници је налажење почетних вредности реакционих константи. Полазећи од ових почетних вредности „Fminsearch“ тражи боље решење, које се у наредној итерацији користи као почетна претпоставка за још бољи резултат. Овај круг се понавља све док разлика између почетне претпоставке и резултата не буде занемарљива. Како ГА креће од насумичне популације, хибридни ГА-„Fminsearch“ модел можда неће увек дати исти резултат. Зато хибридна ГА-„Fminsearch“ техника мора да се понови како би се са сигурношћу нашао глобални минимум.



Слика 27. GC-ECD Agilent Technologies series 7890 B и Dexsil L2000DX систем



Слика 28. Шематски приказ гасног хроматографа

Табела 5. Параметри уређаја GC-ECD Agilent Technologies series 7890 B

GC-ECD	Радни услови
Инјектор	splitless, 280 °C
Инјекциона запремина	1 $\mu$ l
Детектор	$\mu$ ECD (micro electron capture detector), 350 °C
Носећи гас, helium	2 ml/min
Make up gas, nitrogen	15-50 ml/min
Колона	0,25mm x0,25 $\mu$ m x 60m
Трајање програма	72 min
Температурни програм	Ramp 1: 50 °C to 130 °C 40 °C/min Ramp 2: 130 °C to 290 °C 2.5 °C/min

### 3.3 Опис експеримената у оквиру којих су испитивани механизми деградације изолационог система енергетских трансформатора

Трећа целина експерименталног рада ове докторске дисертације је подразумевала експерименте вештачког старења и испитивање параметара који указују на деградацију целулозне изолације у циљу успостављања нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације као и испитивање могућности употребе метанола и етанола растворених у уљу као показатеља квара који је захватио целулозну изолацију трансформатора.

### 3.3.1 Опис експеримената у циљу успостављања нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације

Експериментална поставка је подразумевала вештачко старење различитих типова изолационих папира и изолационих уља (минералног и природног естра) у присуству пресборда и бакра на повишеним температурама, у пећи, до постизања вредности  $DP_v$  од 250 која је одабрана као критеријум за крај животног века. Циљ ових експеримената је био успостављање нове једноставне и брзе методе за утврђивање квалитета нових изолационих материјала на бази целулозе, за разлику од постојећих метода које су доста компликоване и временски захтевне [55], [56].

Ћелије од нерђајућег челика са дефинисаним количинама материјала, у складу са Стандардом IEEE [57] су затваране тако да се онемогући губитак влаге током процеса старења изолације, као важног фактора за убрзање деградације целулозне изолације. Вештачко старење нормалног Крафт папира се одвијало на 150 °C, док су термички побољшани папири старени на следећим температурама: 160 °C, 170 °C и 180 °C. Почетни садржај воде у целулозној изолацији је износио 0,5% (сув систем) и 3% (влажан систем).

Припрема изолационих материјала се састојала од сушења, филтрирања и дегазирања изолационих течности како би се постигао низак садржај воде. Целулозни материјали, папир и пресборд, су сушени током 48 h у вакуум сушници на температури од 90 °C и притиску мањем од 10 mBar и импрегнисани сувим дегазираним уљем током 24 h у истим условима температуре и притиска.

Папирна изолација је пре сушења и импрегнације сечена на траке димензија 150 mm x 15 mm као што је одређено Стандардом за одређивање затезне чврстоће [69]. За експерименталну поставку са влажном изолацијом, импрегнисане папирне траке су подвгнуте влажењу у комори на температури од 40 °C и условима релативне влажности од 45% током 72 часа, до постизања садржаја воде од 3%. После процедура сушења или влажења, целулозна изолација је стајала током два дана у уљу којим је импрегнисана.

Како би се одабрала одговарајућа температура на којој би се вршили експерименти вештачког старења у оквиру нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације, приступило се спровођењу припремих експеримената вештачког старења. Изабрана су два различита типа термички побољшаног папира (ТП 1 и ТП 2) и два изолациона уља: минерално и природни естар. Прво су вршени припремни експерименти вештачког старења система на температури од 160 °C у трајању од 21 и 28 дана, континуално и циклично. Циклично старење је подразумевало неколико циклуса од по 7 дана до постизања  $DP_v$  од 250 јединица. Након сваког циклуса грејања ћелије су извађене из пећнице и мировале на собним условима током 48 h, како би се омогућила миграција воде из уља назад у папир. Пре враћања у пећницу, ћелије су отворене током 1 сата како би се уље оваздушило и како би се узорковао папир за испитивања садржаја воде и степена полимеризације. Узорци папира су припремани за одређивање степена полимеризације на следећи начин: прво су одмашћивани, затим сушени на вазуу и на крају млевени.

Током тестова вештачког старења, вода из папирне изолације прелази у уље, а затим у гасовито стање, у простор изнад површине уља, док се кисеоник присутан у уљу врло брзо потроши у реакцијама оксидације уља. Циљ увођења цикличног модела старења као иновативног приступа, био је покушај да се скрати време потребно за достизање ниских ДП вредности папира омогућавањем периодичног враћања воде из гасовитог стања у папирну изолацију и растварања нове количине кисеоника у уљу.

Обзиром да су експерименти спроведени на температури од 160 °C показали да је време потребно за достизање ниских  $DP_v$  вредности било сувише дугачко Експерименти су даље настављени старењем истих врста папира у минералним и биљним изолационим уљима на вишим



температурама, 170 °C и 180 °C. Испитиван је утицај присуства пресборда и бабра на старење папирне изолације у дефинисаним условима. Испитивање утицаја присуства бабра током експеримената вештачког старења је важно, јер бакар као конструкциони материјал трансформатора, представља катализатор хемијске реакције оксидације уља, чиме посредно поспешује и деградацију папира. Са друге стране, деградација пресборда током теста старења важна је са аспекта генерисања додатне количине воде као продукта његове деградације, која даље убрзава деградацију папира.

У циљу провере нове методе старења, извршено је поређење резултата старења термички побољшаног папира са старењем нормалног крафт папира по истој методи. За старење нормалног крафт папира изабрана је температура од 150 °C као блиска максималним температурама у условима преоптерећења енергетских трансформатора 140 °C [70]. У случају термички побољшаних папира температура од 170 °C је одабрана на основу резултата добијених у припремним тестовима као и присуства адитива, а такође и узимајући у обзир препоруке за очекивану термичку класу [55]. Почетни услови у погледу овлажености изолације су: сув систем (почетна вредност влаге 0.5%) и влажан систем (почетна вредност влаге 3–3.5%). У **Табели 6** дат је преглед урађених тестова вештачког старења.

**Табела 6.** Преглед тестова вештачког старења изолационих папира у циљу успостављања нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације

Изолациони папир	Т, °C			
	150	160	170	180
Термички побољшан, ТП 1	/	континуално/циклично	циклично	циклично
Термички побољшан, ТП 2	/	континуално/циклично	циклично	/
Термички побољшан, ТП 3	/	/	циклично	/
Нормални Крафт	циклично	/	/	/

### 3.3.2 Метанол и етанол као продукти деградације изолационог система трансформатора и показатељи квара у целулозној изолацији трансформатора – опис експеримената

Однос маркера деградације целулозе и њихова расподела у систему уље/папир од значаја су за процену стања трансформатора и откривање кварова. Експерименти вештачког старења и равнотежни експерименти спроведени су на одређеним температурама како би се добио бољи увид у трендове и релативни однос продуката деградације изолације. По завршетку вештачког старења у трајању од 60 и 28 дана на температурама од 120 °C и 140 °C, испитивана је равнотежна расподела на температури од 60 °C током 40 дана, мерењем концентрација једињења која су показатељи деградације (**Табела 7**).

За овај експеримент је коришћено претходно остарело уље код кога је приликом грејања са папиром дошло до производње одређене количина продуката старења. Бочице од 50 ml, са материјалима су стављене у пећницу на температуру од 60 °C у периоду од 7, 20 и 40 дана, експеримент А. Експеримент Б је подразумевао уравнотежавање температуре од 25 °C током 5 дана а затим на температури од 60 °C у током 7, 20 и 40 дана (Експеримент Б).

**Табела 7.** Преглед експеримената за испитивање метанола и етанола као производа деградације изолационог система трансформатора

Експеримент	Дани старења/ равнотеже	Температура, °C	Материјали
I	60	120	Минерално уље/Крафт папир/ пресборд/бакар
II	60	120	Минерално уље/бакар
ТП-I	28	140	Минерално уље/термички побољшан папир
ТП-II	28	140	Природни естар/термички побољшани папир
A	40	60	Минерално уље/Крафт папир/пресборд/бакар
B	5+40	60 (5 дана на 25)	Минерално уље/Крафт папир/пресборд/бакар

Почетни садржај воде у осушеном и дегазираном минералном уљу припремљеном за старење је износио 8 mg/kg, док је садржај воде у целулозним материјалима износио приближно 1%. Сви материјали и уље су загревани у бочицама од 50 ml запечаћеним непропусним септама (PTFE/бутил септе). Иста експериментална поставка је коришћена за оба експеримента.

Анализирано је преко 2000 резултата испитивања концентрације метанола у узорцима уља енергетских и дистрибутивних трансформатора електроенергетског система Србије и Преносног система Србије из базе података ИНТ упоредо са измереним концентрацијама 2- ФАЛ и садржаја воде растворене у уљу.

### 3.3.3 Опис материјала, метода и апаратура за утврђивање остарелости изолационих уља и папира

#### 3.3.3.1 Материјали

При експериментима који су рађени у циљу успостављања нове методе за испитивање изолационих папира коришћени су следећи материјали:

- Ново некоришћено минерално уље,
- Нов некоришћен природни естар,
- Нормалан Крафт папир, дебљина 0,06-0,125 mm,
- Термички побољшани папир, дебљина 0,06-0,125 mm, са различитим DICU индексима (0,02-0,15),
- Пресборд,
- Бакарна жица пречника 0,14 cm.

У експериментима за испитивање производа деградације, метанола и етанола, на 120 °C и 60 °C коришћени су следећи материјали:

- папир за баријере (дебљине 0,25 mm),
- бакарни проводници са три слоја крафт папира,
- пресборд (1 mm дебљине),
- минерално изолационо уље (Ninas 4000x),

у следећим односима:

- Однос целулоза/уље: 10% масених,

- Однос површине бабра/уља и масе: 400–500 cm<sup>2</sup>/kg.

При извођењу експеримената и примени метода за испитивање уљне и папирне изолације коришћени су следећи растварачи и реагенси: HPLC вода, гасови под притиском чистоће 5.0 (азот, аргон, хелијум, водоник), HPLC хексан, пентан, дестилована вода, куприетилен-диамин (CED), калијум хидроксид раствор 0.5 mol/dm<sup>3</sup>, изопропанол, индикатор алкално плаво, 2,6-дигерц-бутилпаракрезол (DBPC), HYDRANAL – Coulomat Oil, HYDRANAL – Coulomat Oven, HYDRANAL – Coulomat CG.

### 3.3.3.2 Методе и инструменти

Пре, током и на крају тестова вештачког старења испитиване су следеће карактеристике уља и папира: DICY индекс, степен полимеризације (DP<sub>v</sub>), затезна чврстоћа, садржај воде, деривати фурана, метанол и етанол, киселински број, међуповршински напон уље/вода и фактор диелектричних губитака. У Табели 8 приказане су испитне методе и коришћена мерна опрема.

**Табела 8.** Методе и инструменти за испитивање карактеристика уља и папира

Карактеристика	Мерна опрема	Метода
Садржај воде у целулози	Methrom 737 KF Coulometer with 832 KF Thermoprep	SRPS EN 60814 [71]
DP <sub>v</sub> целулозних материјала	Вискозиметар	SRPS EN 60450 [72]
Затезна чврстоћа	EZ-LX Test Shimadzu	ISO 1924-3 [69]
Фактор диелектричних губитака	Baur Oil Tester DTL C	SRPS EN 60247 [73]
Међуповршински напон уље-вода	Krus GmbH model K11	ASTM D971-12 [74]
Садржај киселина	Колориметријска титрација	SRPS EN 62021-1 [75]
Садржај воде у уљу	Methrom 831 KF Coulometer	SRPS EN 60814 [71]
Деривати фурана	Thermo Scientific DIONEX Ultimate 3000	SRPS EN 61198 [76]
Метанол и етанол	Agilent 7890B TOGA	INT интегрисана метода
DICY индекс	FT-IR Nicolet iS10	INT метода

#### • Одређивање садржаја воде у уљу и у папирној изолацији на бази целулозе

Вода негативно утиче на изолациони систем трансформатора. Њен пораст утиче на погоршање електричних и механичких особина уља и целулозе. У случају узорака целулозе, овом методом се одређује садржај воде у импрегнисаном папиру и пресборду загревањем узорка у пећници термопрепа, чиме издвојена водена пара квантитативно прелази у титрациону посуду ношена струјом сувог азота. Мерења су вршена према Стандарду SRPS EN 60814:2008, помоћу уређаја Metrohm kulometar 737 KF са Metrohm термометром 832 KF.

#### • Одређивање средњег вискозиметријског степена полимеризације папира

Степен полимеризације папира је још један показатељ остарелости папирне изолације. Специфична вискозност раствора папира у CED се одређује помоћу вискозиметра на основу Стандарда SRPS EN 60450:2011, а затим се израчунава вредност степена полимеризације папира.

- ***Затезна чврстоћа***

Циљ испитивања затезањем је одређивање својства отпорности и својства деформације материјала. Током теста се констатно мери примењена сила и издужење до пуцања материјала. Затезна чврстоћа се дефинише као примењена сила затезања у односу на ширину траке (N/m). Мерења затезне чврстоће су вршена на Технолошком факултету, Нови Сад помоћу уређаја EZ-LX Test Shimadzu, а у сладу са Стандардом ISO 1924-3.

- ***Фактор диелектричких губитака***

Овај параметар је веома осетљив на присуство поларних једињења растворљивих у уљу и продуката деградације. Испитиван је помоћу уређаја Vaur Oil Tester DTL C према стандардној методи IEC 60247.

- ***Одређивање међуповршинског напона уље/вода***

Међуповршински напон уље/вода је параметар указује на степен остарелости изолационе течности код уља из погона. Зависи од присуства поларних продуката или контаминаната, а одређује се методом помоћу прстена ASTM D971 - 20, помоћу уређаја KRUSS K6. Заједно са вредношћу киселинског броја може да послужи као параметар за процену остарелости уља.

- ***Одређивање неутрализационог броја колориметријском титрацијом***

Киселине у изолационим уљима настају као продукти оксидације током њихове употребе, а као последица утицаја кисеоника и повишене температуре. Могу утицати на деградацију целулозне изолације. Пораст киселинског броја је поуздан показатељ убрзаног старења изолационе течности. Одређивање садржаја киселина се врши према Стандарду SRPS EN 62021-2:2010.

- ***Одређивање садржаја 2-фурфурала и осталих деривата фурана растворених у уљу***

Ова карактеристика уља указује на то у којој мери је деградирана целулозна изолација трансформатора. Садржај деривата фурана је одређиван према Стандарду SRPS EN 61198:2010, а помоћу уређаја Thermo Scientific DIONEX Ultimate 3000.

- ***Одређивање садржаја гасова растворених у уљу и слободних гасова у електричној опреми***

Ова анализа даје увид у исправност трансформатора и на основу ње се даје процена погонске исправности трансформатора. Испитују се према стандардној методи SRPS EN 60567:2013, помоћу уређаја Agilent 7890B TOGA.

- ***DICU индекс***

Одређиван је FTIR-ATR (eng. Fourier transform infrared with Attenuated total reflection) техником. Карактеристичан је за одређивање дицијандиамида код ТП папира. Вредност DICU индекс се смањује током старења папира.

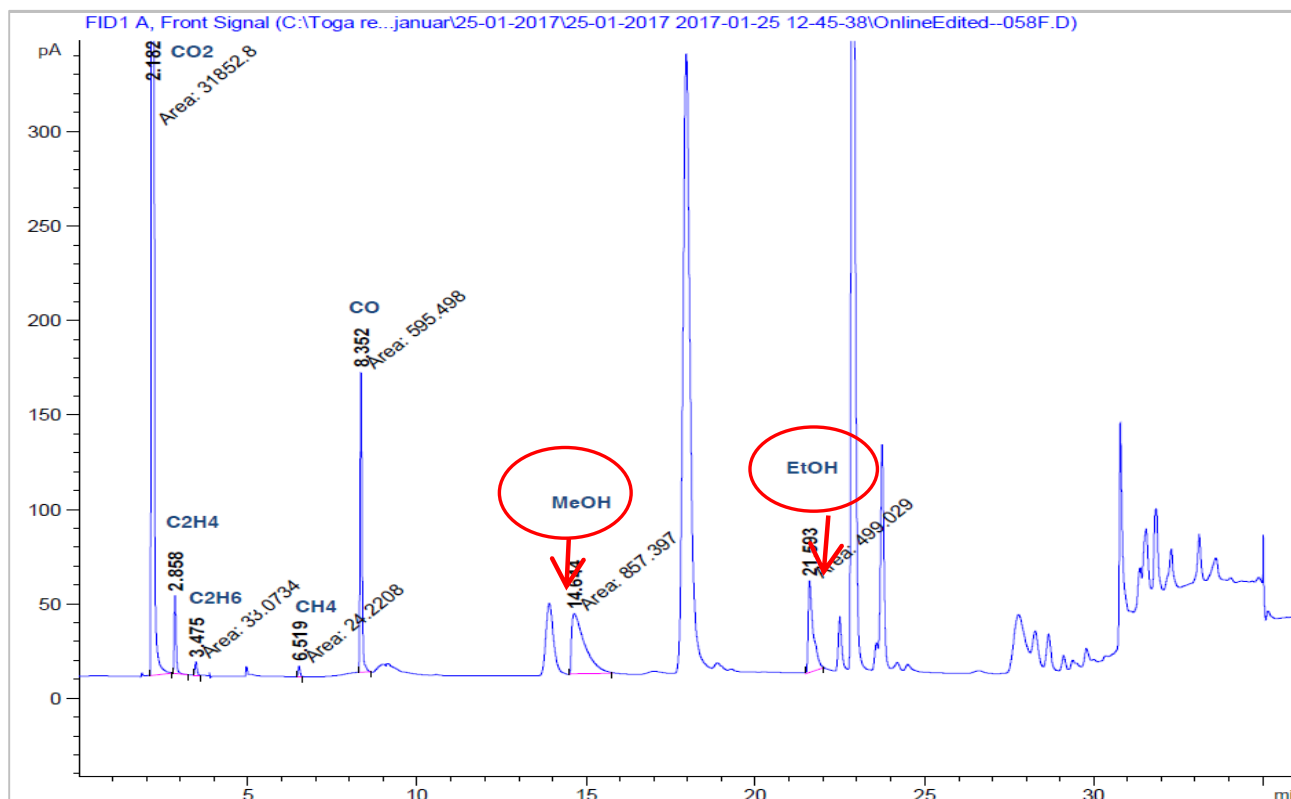
- ***Одређивање садржаја метанола и етанола у изолационим уљима***

Метода за одређивање метанола и етанола је развијена у Институту Никола Тесла у сврху развоја стандардне методе, коју је предложила IEC TC 10 PT 63025 радна група (Стандард IEC TR 63025:2019 [51]). Алкохоли се квантификују коришћењем TOGA GC FID Agilent 7890B анализатора, методом парцијалне екстракције „headspace“, која се иначе користи за анализу

садржаја гасова растворених у уљу (енг. Dissolved gas analysis, DGA), **Слика 29.** Интегрисана метода за квантификацију гасова и алкохола растворених у уљу је практичан за примену и представља додатни дијагностички алат. Изглед типичног хроматограма добијеног анализом узорка уља новом интегрисаном методом, приказан је на **слици 30.** У **Табели 9** су приказани радни услови Agilent 7890B анализатора.



**Слика 29.** Гасни хроматограф, TOGA GC FID Agilent 7890B



**Слика 30.** Типични хроматограм добијен анализом узорка уља новом интегрисаном методом за DGA и одређивање садржаја метанола и етанола [77]

**Табела 9.** Параметри уређаја TOGA GC FID Agilent 7890B

TOGA Систем	Параметри	Вредност
„Headspace“	Температура	70 °C
	Мешање	136 shakes/min
	Инјектована запремина	1000 µL
	Време грејања узорка	30 min
Детектор FID/TCD	Проток водоника	50/20 mL/min
	Makeup проток	5/5 mL/min
	Температура	250/150 °C
	Проток ваздуха	400

Лимит детекције, LOD и лимит квантификације, LOQ (енг. Limits of Detection и Limits of Quantification) су одређени на основу резултата испитивања минералних трансформаторских уља (новог и остарелог уља из експлоатације) са концентрацијама метанола и етанола близу очекиваних лимита. Карактеристике уља из експлоатације су следеће: садржај киселина 0,87 mgKOH/g<sub>уља</sub>, међуповршински напон уље/вода 12 mN/m и фактор диелектричних губитака 1,043 и указују на његову значајну остарелост. Израчунавање је извршено према ЕРА [78] и то на следећи начин:

$$\text{LOD} = \text{Stdev} * 3 \quad (16)$$

$$\text{LOQ} = \text{Stdev} * 10 \quad (17)$$

**Табела 10.** LOD и LOQ за метанол и етанол, TOGA GC FID метода

Минерално уље	Алкохол	LOD, ppb	LOQ, ppb	Линеарност
Ново некоришћено	Метанол	2	7	0,02–2,2 (0,9993)
	Етанол	4	14	0,02–2,2 (0,9994)
Остарело из погона	Метанол	5	15	0,02–2,2 (0,9994)
	Етанол	7	22	0,02–2,2 (0,9993)

Приказани резултати су показали да предложена метода има ниску границу детекције и квантификације у случају новог и остарелог минералног изолационог уља. Применљивост методе је потврђена, међулабораторијским испитивањем и поређењем са резултатима добијеним испитивањем три узорка минералних уља различитих концентрација гасном хроматографијом са масеним детектором, GC-MS. У прва два узорка су додати метанол и етанол у одређеним концентрацијама (узорци 1 и 2), док је узорак 3, остарело уље из експерименталног трансформатора [47]. Добијени резултати указују на добро салгање међу примењеним методама у широком опсегу концентрација, како за ново тако и за остарело минерално уље из погона (Табела 11).

**Табела 11.** Поређење TOGA GC-FID и GC-MS методе

Узорак	TOGA GC-FID		GC-MS	
	MeOH, ppb	EtOH, ppb	MeOH, ppb	EtOH, ppb
1	42	72	47	83
2	1574	1684	1397	1668
3	7919	281	8090	241

## 4. Резултати и дискусија

### 4.1 Модел контаминације полихлорованим бифенилима електроенергетских трансформатора у Републици Србији и верификација модела

Математички модел за предвиђање контаминације ПХБ-а у електроенергетским системима заснован на аналогiji између ширења контаминације ПХБ-а унакрсном контаминацијом и аутокаталитичке хемијске реакције која се изводи у неидеалним хемијским реакторима развијен је у Поглављу 4.1. и примењен како би се проценио ниво контаминације код ВН и НН система. За примену модела потребна су три основна податка: кинетичка константа конверзије у ПХБ јединице, почетни број чистих ПХБ трансформатора у систему и просечни животни век јединица у систему. Експериментални подаци из инвентара за затворени индустријски систем су коришћени за израчунавање кинетичке константе аутокаталитичке реакције.

#### 4.1.1 Детаљан опис развоја математичких реакторских модела за одређивање степена распрострањености контаминације

Ширење контаминације ПХБ -а међу енергетским трансформаторима један је од кључних изазова у решавању проблема ПХБ -а и испуњавању захтева Стокхолмске конвенције [13]. Важно је имати податке о броју контаминираних трансформатора или трансформатори са ниским садржајем ПХБ-а како би се могао дефинисати начин и метода одлагања такве опреме.

Следеће карактеристике електроенергетских система омогућавају да се направи аналогija са аутокаталитичком реакцијом у неидеалним хемијским реакторима:

- Кроз интеракцију трансформатор који није ПХБ са ПХБ трансформатором који је већ присутан у електроенергетском систему настаје трансформатор контаминирани ПХБ-ом, што је аналогija са аутокаталитичком хемијском реакцијом;
- Свака интеракција унутар система између ПХБ јединице која није контаминирана и ПХБ јединице увек резултира са две ПХБ јединице, као у аутокаталитичкој реакцији;
- Трансформаторе у било ком електроенергетском систему карактерише расподела времена задржавања око просечне старости (време боравка у оквиру електроенергетског система), што је такође случај са неидеалним протицањем флуида код неидеалних хемијских реактора.
- 

Коришћењем таквог приступа усвојене су основне претпоставке модела:

- Контаминација енергетских трансформатора ПХБ-ом настаје интеракцијом са трансформаторима који су напуњени чистом ПХБ изолационом течностју и присутни у електроенергетском систему;
- Да би дошло до контаминације неопходно је да трансформатори са минералним уљем без ПХБ-а буду у интеракцији са чистим ПХБ трансформаторима, што је резултат сложеног скупа активности које се уобичајено срећу у свакодневном раду електроенергетског система (активности као што су: производња трансформатора, хитне поправке на терену, разне активности одржавања које захтевају пражњење и допуњавање трансформатора, као и испитивање и доливање уља);
- Ове сложене операције се могу описати аналогijом са аутокаталитичком хемијском реакцијом, пошто интеракција трансформатора који није ПХБ и трансформатора ПХБ

(укључујући чисте ПХБ и ПХБ контаминирани трансформаторе) увек даје два контаминирани трансформатора (**једначина 1**, где А представља трансформатор без ПХБ-а, док R означава ПХБ трансформатор);

- Стехиометрија и кинетика аутокаталитичке хемијске реакције могу се користити за квантификацију брзине ширења унакрсне контаминације ПХБ-а унутар електроенергетског система (енергетски систем се састоји од мреже и других техничких активности унутар мреже, укључујући поправку, одржавање и производњу);
- Енергетски системи се могу описати као системи код којих контаминација ПХБ-а напредује у времену и ова конверзија трансформатора који нису ПХБ у ПХБ трансформаторе може се описати и квантификовати коришћењем аналогије са аутокаталитичком реакцијом и њеном кинетиком;
- Енергетски системи у којима је уочен занемарљив проток трансформатора (улаз и излаз) током дужег временског периода могу се моделовати као шаржни хемијски реактори (дисконтинуални реакторски систем без протока);
- Енергетски системи са континуалним улазом нових трансформатора и излазом трансформатора по достизању краја животног века могу се моделовати коришћењем проточних реактора са сегрегацијом флуида, пошто су трансформатори практично физички одвојени, а електроенергетски систем је подељен на локалне сервисне гране;
- Проточни системи са неидеалним струјањем и мешањем могу описати кретање и задржавање трансформатора унутар електроенергетског система, јер време боравка појединих јединица у систему варира па је цео систем описан неидеалном расподелом времена задржавања (појединачне јединице имају различита времена боравка у систему јер ће неке јединице завршити свој радни век раније, а неке касније);
- Систем трансформатора мреже високог напона (ВН) се може описати коришћењем реактора са идеалним мешањем ПРИМ у серији/низу (каскаде) због чињенице да се такве јединице обично чешће прате и тестирају, што се преводи као одређени степен повратног мешања унутар система чиме се смањује конверзија у ПХБ трансформаторе;
- Системи трансформатора мреже ниског напона (НН) се могу описати коришћењем модела реактора са ламинарним протоком пошто се нисконапонске, односно мање јединице обично слабије одржавају током рада (опрема мале вредности) и одређени број таквих јединица има знатно краћи радни век, док одређени део јединица остаје у систему током дужег временских периода (реактор са ламинарним протоком карактеришу брзине струјања флуида од нуле на зиду цеви до максималне брзине у оси цеви, што је типично за ламинарни ток у цилиндричним геометријама).

Стехиометрија аутокаталитичке реакције, а самим тим и ширење контаминације ПХБ-а у електроенергетским системима, приказана је **једначином 1**,  $A + R \rightarrow R + R$ .

Брзина реакције/конверзије је дата **једначином 18**:

$$(-r_A) = kC_A C_R = kC_{A0}(1 - X_A)(C_{R0} + \Delta C_R) = kC_{A0}(1 - X_A)(C_{R0} + C_{A0}X_A) \quad (18)$$

где је:  $k$  константа брзине,  $C_A$  је концентрација јединица без ПХБ-а у систему,  $C_{A0}$  је почетна концентрација трансформатора без ПХБ-а у систему,  $C_R$  је концентрација ПХБ трансформатора у систему,  $C_{R0}$  је почетна концентрација чистих ПХБ трансформатора у систему, а  $X_A$  је степен конверзије трансформатора без ПХБ-а у ПХБ трансформаторе.

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = kC_A C_R \quad (19)$$



У шаржном реактору, који се може применити да опише контаминацију ПХБ-ом у индустријском систему, материјални биланс трансформатора које нису ПХБ је дат **једначином 19**.

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A)(C_{R0} + C_{A0}X_A) \quad (20)$$

Материјални биланс шаржног система се може користити за израчунавање кинетичке константе конверзије у ПХБ јединице ( $k$ ). То значи да када су познате почетне нормализоване концентрације у систему, уз просечну старост система и број контаминираних јединица у том тренутку старости, може се израчунати константа брзине,  $k$ . Даљом интеграцијом **једначине 20** добија се **једначина 21** и даљим решавањем **једначина 22**.

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(C_{R0} + C_{A0}X_A)} = \int_0^t k dt \quad (21)$$

**Једначина 22** је примењена за израчунавање степена конверзије трансформатора без ПХБ-а у ПХБ трансформаторе, користећи податке из инвентара добијених у индустријском систему. Степен конверзије се може израчунати за било које дато време у затвореном систему помоћу **једначине 23**.

$$\frac{1}{(C_{R0} + C_{A0})} \ln\left(\frac{C_{R0} + C_{A0}X_A}{C_{R0}(1 - X_A)}\right) = kt \quad (22)$$

$$X_A = \frac{C_{R0}(e^{\alpha kt} - 1)}{C_{A0} + C_{R0}e^{\alpha kt}} \quad (23)$$

Где је  $\alpha = C_{R0} + C_{A0}$ .

За разлику од индустријског система, велике електроенергетске системе карактерише константан доток нових трансформатора и константно повлачење трансформатора на крају радног века. Међутим, времена боравка трансформатора у систему се разликују као последица различитих услова рада и квалитета опреме. Дакле, увек постоји расподела времена боравка око просечне старости трансформатора унутар система. Да би се одредио степен конверзије трансформатора без ПХБ, могуће је применити моделе неидеалних хемијских реактора јер ови модели узимају у обзир феномене расподеле времена задржавања у проточним системима.

Изабрана су два неидеална модела реактора како би се описала конверзија трансформатора без ПХБ-а у ПХБ трансформатора у великим енергетским системима, који су аналогни неидеалним хемијским реакторима. Ови модели омогућавају израчунавање степена конверзије за одвојене токове (проток или популацију) када је позната кинетика датог процеса конверзије. Додатни параметри који су потребни су: просечна старост трансформатора у систему (или запреминско време у хемијским реакторима,  $\tau$ , улазна концентрација чистих ПХБ трансформатора  $C_{R0}$  и трансформатора без ПХБ,  $C_{A0}$ ).

Расподела времена задржавања за каскадни модел реактора (ПРИМ у серији),  $E(t)$ , приказана је **једначином 24**, где  $n$  представља број реактора у серији,  $t$  време и  $\tau_i$  запреминско време појединачног реактора у серији [79].

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \tau_i^n} e^{-t/\tau_i} \quad (24)$$

Други одговарајући неидеални модел протока који може да опише електроенергетски систем је реактор са ламинарним струјањем флуида. Карактерише га максимална брзина у оси и минимална брзина нула, на зиду цеви, док су све остале вредности брзина у овом опсегу. Оваква аналогија је погодна за системе НН где је систем одржавања лошији и одређени део популације трансформатора ће остати у систему много краће од осталих јединица. Расподела времена задржавања за системе са ламинарним струјањем дата је **једначинама 25 и 26**, где  $t$  представља време задржавања било које јединице, док  $\tau$  представља запреминско време, или просечну старост, система.

$$E(t) = 0, \quad t < \tau/2 \quad (25)$$

$$E(t) = \frac{\tau^2}{2t^3}, \quad t > \tau/2 \quad (26)$$

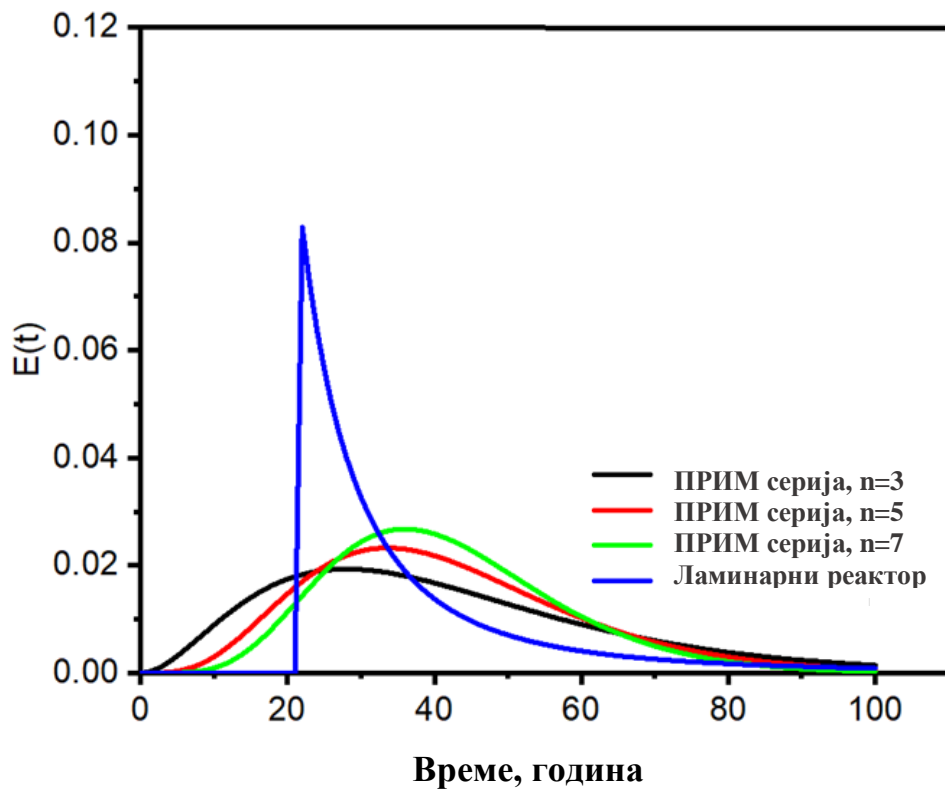
У случају неидеалних система протока које карактерише расподела времена боравка, за било које дато време може се израчунати средњи степен конверзије коришћењем **једначине 27**.

$$\bar{X}_A = \int_0^{+\infty} X_A(t) E(t) dt \quad (27)$$

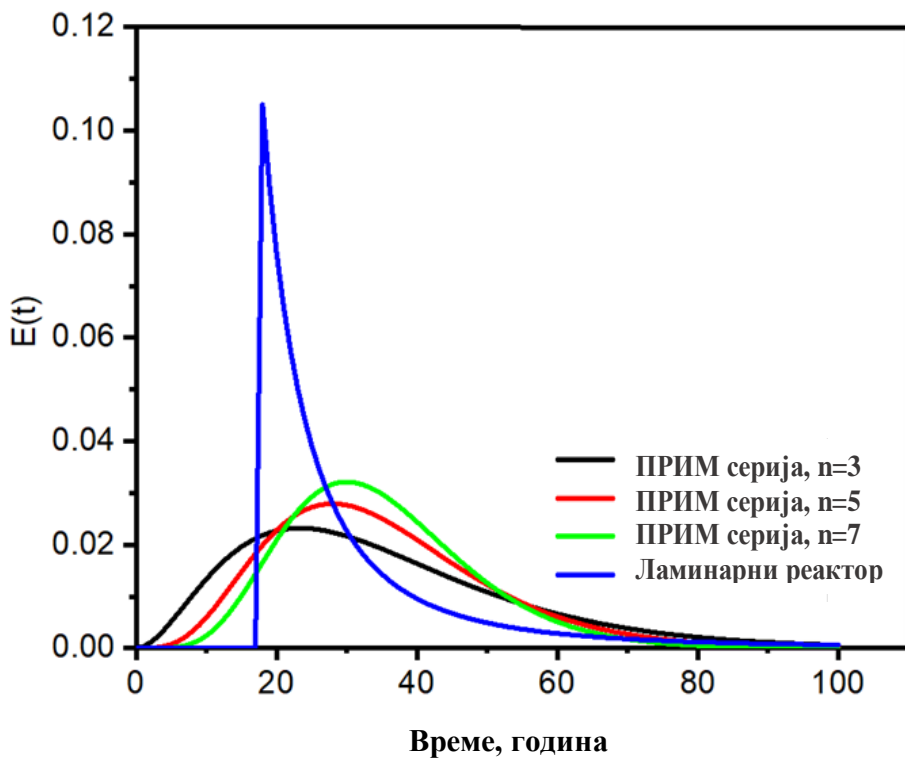
где је  $\bar{X}_A$  средњи степен конверзија,  $X_A(t)$  конверзија унутар једног подсистема (конверзија у шаржном реактору) која се може израчунати коришћењем **једначине 23**, а  $E(t)$  је функција расподеле времена боравка изабраног модела (ПРИМ – **једначина 24** и реактор са ламинарним струјањем – **једначине 25 и 26**).

#### 4.1.2 Функције расподеле времена задржавања

Како би се описали ВН и НН енергетски системи коришћени су реактори: каскадни ПРИМ за ВН и ламинарни за НН систем. На **Слици 31**, приказане су функције расподеле времена задржавања за ВН систем у Србији, а **Слици 32**, за НН систем.



**Слика 31.** Расподела времена задржавања за ВН систем (110/35 и 35/10 kV) добијена коришћењем ПРИМ-а у серији ( $n=3, 5, 7$ ) и модела реактора са ламинарним струјањем



**Слика 32.** Расподела времена задржавања за систем ниског напона (НН) (20/0,4 и 10/0,4 kV) добијена коришћењем ПРИМ-а у серији ( $n=3, 5, 7$ ) и модела реактора са ламинарним струјањем

### 4.1.3 Израчунавање кинетичке константе

Израчунавање просечног степена конверзије у ПХБ трансформаторе захтева познавање вредности кинетичке константе. Кинетичка константа представља параметар који узима у обзир утицај производње, сервисних поправки и одржавања јединица у систему. Подаци инвентара индустријског система (просечна старост 41 година и проценат ПХБ трансформатора 23,4%) коришћени су за израчунавање кинетичке константе процеса аутокаталитичке конверзије у ПХБ трансформаторе. Почетна концентрација чистих ПХБ трансформатора унутар једног система је такође параметар који је потребан за израчунавање кинетичке константе коришћењем **једначине 22**. У време израде инвентара у индустријском систему је било 12 чистих ПХБ трансформатора, али је иницијално број био 17, пошто је 5 трансформатора уклоњено са локације непосредно пре почетка израде инвентара. У **Табели 12** су приказане израчунате вредности константе  $k$ .

**Табела 12.** Израчунате вредности кинетичке константе на основу **једначине 22**

$C_{R0}$	$k$ , 1/ година x фракција
12	0,0485
17	0,0414

Фракција представља концентрацију трансформатора без ПХБ-а и ПХБ трансформатора унутар целе популације (нормализована бездимензионална концентрација).

Израчунати кинетички подаци добијени за затворени индустријски систем су коришћени као кинетички подаци у моделу за прорачун степена конверзије у НН и ВН електроенергетским системима.

### 4.1.4 Моделовање нивоа контаминације у ВН и НН електроенергетским системима и утицај вредности кинетичке константе на ниво контаминације

#### 4.1.4.1 ВН електроенергетски систем

На **Слици 33**, приказани су израчунати нивои контаминације унутар ВН система, добијени коришћењем **једначине 27** и кинетичких података добијених из индустријског система. Коришћене су функције расподеле времена задржавања испитиваних модела (**једначина 24** за ПРИМ са  $n=3, 5$  и  $7$  и **једначине 25** и **26** за реактор са ламинарним протоком) док је **једначина 23** коришћена за израчунавање степена конверзије унутар одвојених подсистема.

Горња граница интеграције постављена је на 100 година као што је приказано на **Сликама 31** и **32**. Вредност почетне фракције чистих ПХБ јединица у ВН систему (**једначина 23**),  $C_{R0}$ , била је позната из података из инвентара и износила је 1,79%. Експериментално добијена вредност нивоа контаминације у ВН систему од 9,01% (приказана испрекиданом линијом) одговара вредности предвиђеној ПРИМ моделом са 5 каскада, када се у моделу користи вредност кинетичке константе од 0,0454. Кинетичке константе израчуната са  $C_{R0}$  вредностима 17 и 12 (подаци из индустријског система) приказане су такође на слици 7. Када се користи ПРИМ модел са  $n=5$  и  $k=0,0414$ , ниво контаминације предвиђен моделом је 7,47 % а ако се користи вредност  $k$  од 0,0485, ниво контаминације предвиђен моделом износи 10,38 %. Одступања резултата модела од експерименталних података су редом -17,09% и +15,20%. Ниво контаминације које предвиђају

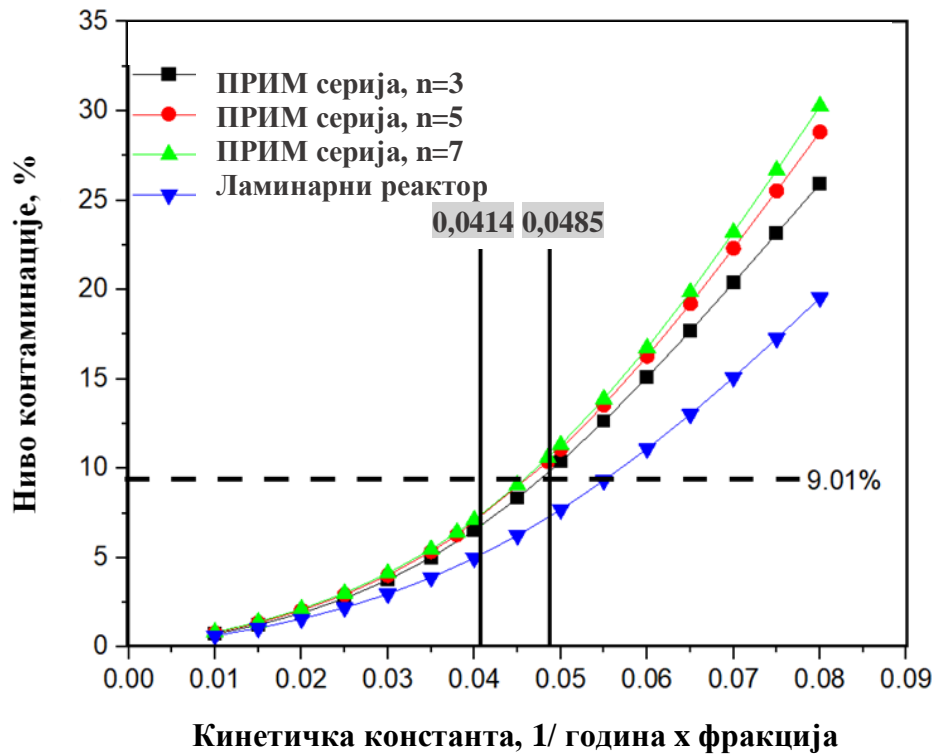
ПРИМ модели који имају 3 и 7 каскада су веома сличне моделу са 5. Вредности нивоа контаминације предвиђен моделом реактора са ламинарним струјањем су са друге стране знатно ниже, а одступања од експерименталне вредности су – 38,60% и – 19,53%.

#### 4.1.4.1 НН електроенергетски систем

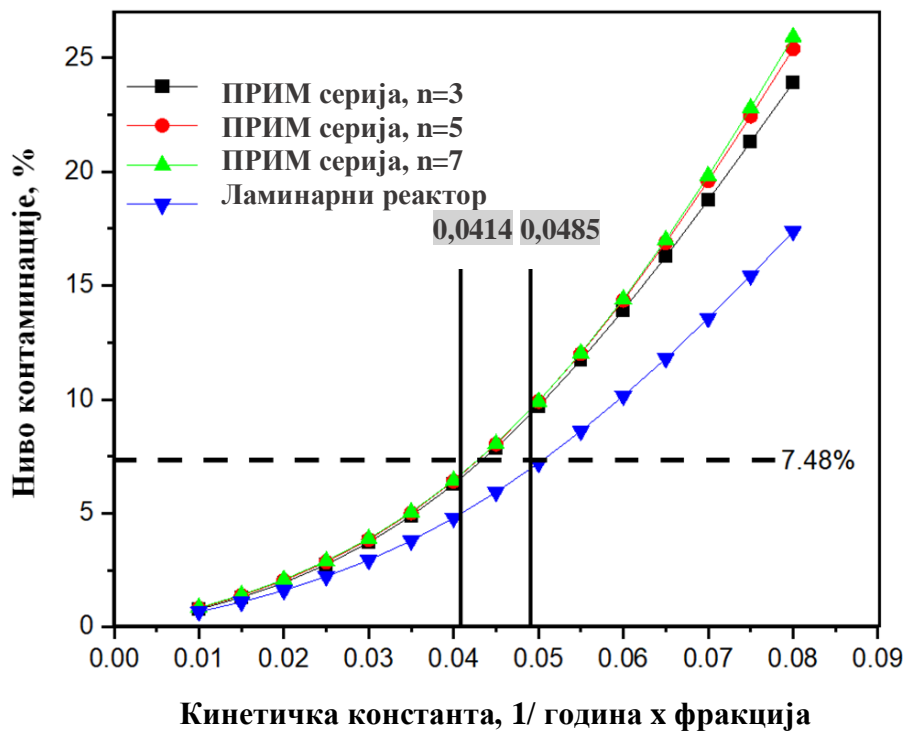
Слична анализа је урађена за симулацију и предвиђање степена контаминације НН система. У овом случају тачна вредност  $C_{R0}$  није била позната из података о инвентару па је усвојена просечна вредност за Србију од 2%. Ова процена је оправдана јер је инвентар урађен на великом делу целокупног НН система трансформатора у Србији који чини око 20% укупне популације НН трансформатора. На **Слици 34** су приказани израчунати нивои контаминације, док је експериментална вредност од 7,48% представљена испрекиданом линијом. Вредности које предвиђају модели су прилично добре, посебно у случају ПРИМ модела када се користи нижа израчуната вредност  $k$ . Конверзија предвиђена ПРИМ моделом са  $n=5$  каскада износи 6,84% (одступање од експерименталне вредности од – 8,56%) уз коришћење ниже  $k$  вредности и 9,32% (одступање од + 24,60%) за вишу вредност  $k$ . Предвиђене конверзије са другим ПРИМ моделима су сличне, док су предвиђене конверзије помоћу Ламинарног модела 5,09% за нижу  $k$  вредност и 6,80% за вишу  $k$  вредност (одступања редом од – 31,66% и – 9,09%). У овом случају предвиђање коришћењем ламинарног модела и више  $k$  вредности је задовољавајуће. Симулације које користе неидеалне моделе проточних реактора и кинетике аутокаталитичке реакције, приказане на **Сликама 33 и 34**, показују да су предвиђени нивои контаминације прихватљиве тачности, посебно за ПРИМ каскадни модел, **Табела 13**. Такође, указују на важност кинетичке константе као параметра модела јер се за испитивани електроенергетски систем могу очекивати нивои контаминације између 1% и 25% у зависности од вредности кинетичке константе. Као што је раније објашњено, овај параметар обухвата допринос различитих својстава система и пракси производње, сервиса, поправке и одржавања. То значи да се добро уређеним и добро успостављеним активностима и праксама могу доделити ниже  $k$  вредности, док у мање уређеним системима одржавања, поправка и производња треба да буду окарактерисане већим  $k$  вредностима. Сходно томе, системи које карактеришу веће вредности  $k$  могу да генеришу веома високе нивое контаминације у великим енергетским системима, што све заједно може довести до превеликих трошкова одлагања трансформатора. На основу стеченог знања у оквиру одржавања, поправке и производње трансформатора у електроенергетском систему Србије, тенденција ширења ПХБ контаминације би се могла оценити средњом до високом. Изражено квантитативно, сви системи који се могу окарактерисати са  $k$  вредностима испод 0,02 имају ниску тенденцију ширења контаминације ПХБ-ом. Системи које карактеришу  $k$  вредности између 0,02 и 0,05 имају средњу тенденцију ширења контаминације ПХБ-а, док они које карактерише  $k$  изнад 0,05 имају високу тенденцију ширења контаминације ПХБ-а међу трансформаторима унутар система.

**Табела 13.** Одступање нивоа контаминације добијеног помоћу модела од експерименталне вредности

Систем	$k$ , 1/год. x фракција	ПРИМ	Реактор са
		$n=5$	ламинарним струјањем
		Одступање, %	
ВН	0,0414	-17,09	+38,60
	0,0485	+15,20	+19,53
НН	0,0414	-8,56	-31,66
	0,0485	+24,60	-9,09



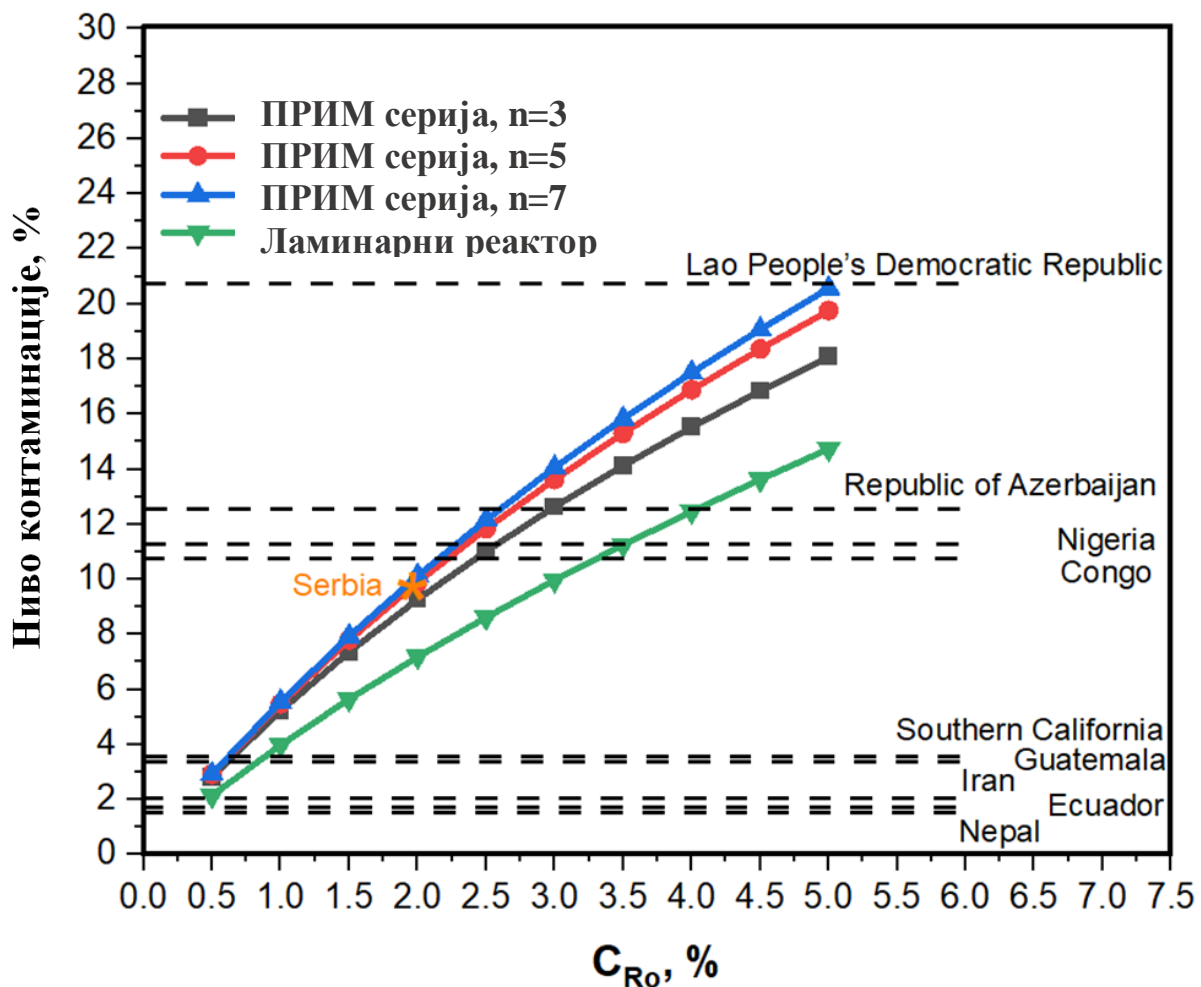
Слика 33. Утицај вредности кинетичке константе на ниво контаминације у високонапонском електроенергетском систему коришћењем модела ПРИМ-а у серији (n=3, 5, 7) и модела ламинарног реактора



Слика 34. Утицај вредности кинетичке константе на ниво контаминације у НН електроенергетском систему коришћењем модела ПРИМ-а у серији (n=3, 5, 7) и модела реактора са ламинарним струјањем

#### 4.1.5 Утицај почетне концентрације чистих ПХБ трансформатора на ниво контаминације у електроенергетском систему

Други параметри који утичу на нивое контаминације ПХБ-ом су почетни удео чистих ПХБ трансформатора у систему и њихова просечна старост. Утицај иницијалног присуства чистих ПХБ јединица приказан је на **Слици 35**. Нивои конверзије су израчунати коришћењем свих предложених модела и  $k$  вредности од 0,0454, за коју се показало да је оптимална вредност при примени ПРИМ модела са  $n=5$ , каскада односно где је минимално одступање од експериментално добијене вредности за ВН. Распон израчунатих нивоа контаминације код свих модела је широк, од око 2% ( $C_{R0}$  вредност од 0,5%) до око 20% ( $C_{R0}$  вредност од 5%). Широк распон израчунатих вредности контаминације потврђују и експериментални подаци објављени у литератури и добијени инвентарима у неколико земаља [80] - [88]. Иницијалне вредности броја чистих ПХБ трансформатора нису доступне, па су ови резултати инвентара приказани како би се илустровало шта је реалност на терену и како ове вредности одговарају резултатима симулације модела.

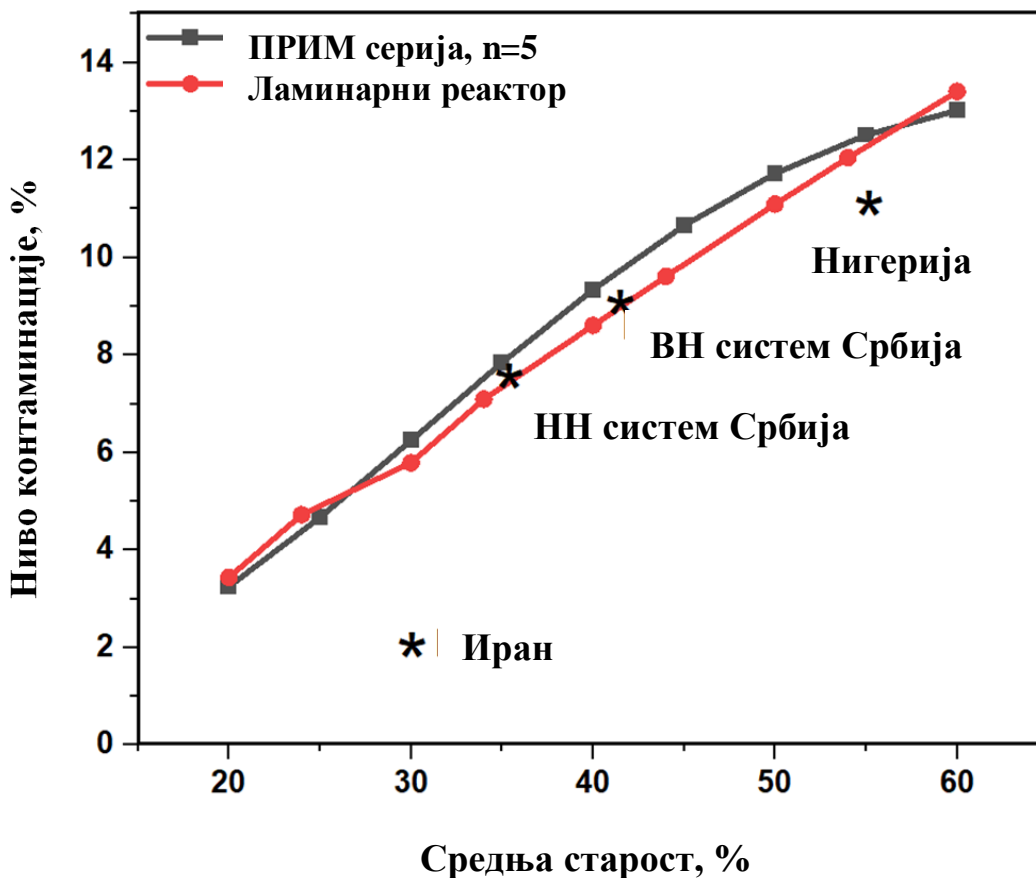


**Слика 35.** Утицај почетног присуства ПХБ трансформатора у систему ( $C_{R0}$ ) на ниво контаминације у високонапонском електроенергетском систему коришћењем модела ПРИМ-а у серији ( $n=3, 5, 7$ ) и модела ламинарног реактора (референтна вредност кинетичке константе,  $k=0,0454$ )

#### 4.1.6 Утицај просечне старости трансформатора на ниво контаминације

За прорачун нивоа контаминације са предложеним моделима потребна је просечна старост популације трансформатора. Овај параметар је обично доступан без потешкоћа и његов утицај на ниво контаминације је приказан моделом ПРИМ  $n=5$  за ВН у Србији и ламинарним моделом за НН у Србији. За кинетичку константу и почетну концентрацију јединица са чистим ПХБ-ом изабране су репрезентативне вредности од 0,0454 за  $k$  и 2% за  $C_{R0}$ . У већини случајева се очекује да ће просечна старост трансформатора у раду бити између 20 и 60 година и оба модела предвиђају нивое контаминације од око 3% до око 13%. Доступни подаци из литературе, за Србију, Иран [80] и Нигерију [82], такође су приказани на **Слици 36**. Иако друга два параметра нису позната у случају Ирана и Нигерије, предвиђени нивои контаминације прихватљиви су, а у случају Нигерије чак и прилично добри. Нажалост, већина извештаја о овој теми, који се могу наћи у литератури [80]-[84], не садрже податке о просечним годинама рада трансформатора и податке о иницијалном броју ПХБ јединица. Ипак, прилично добро предвиђање модела, као што је приказано на **Слици 36**, указује на њихову применљивост у покушајима да се што ближе процени степен контаминације ПХБ-ом у електроенергетским системима.

Када се за израчунавање очекиваног нивоа контаминације система користе релевантне вредности: кинетичке константе, почетна концентрација ПХБ јединица у систему и просечни радни век, тачност резултата треба да буде у оквиру  $\pm 20\%$ . Грешке у овом опсегу се могу сматрати прилично добрим за потребе извођења релевантних студија изводљивости и планирања активности одлагања ПХБ јединица.



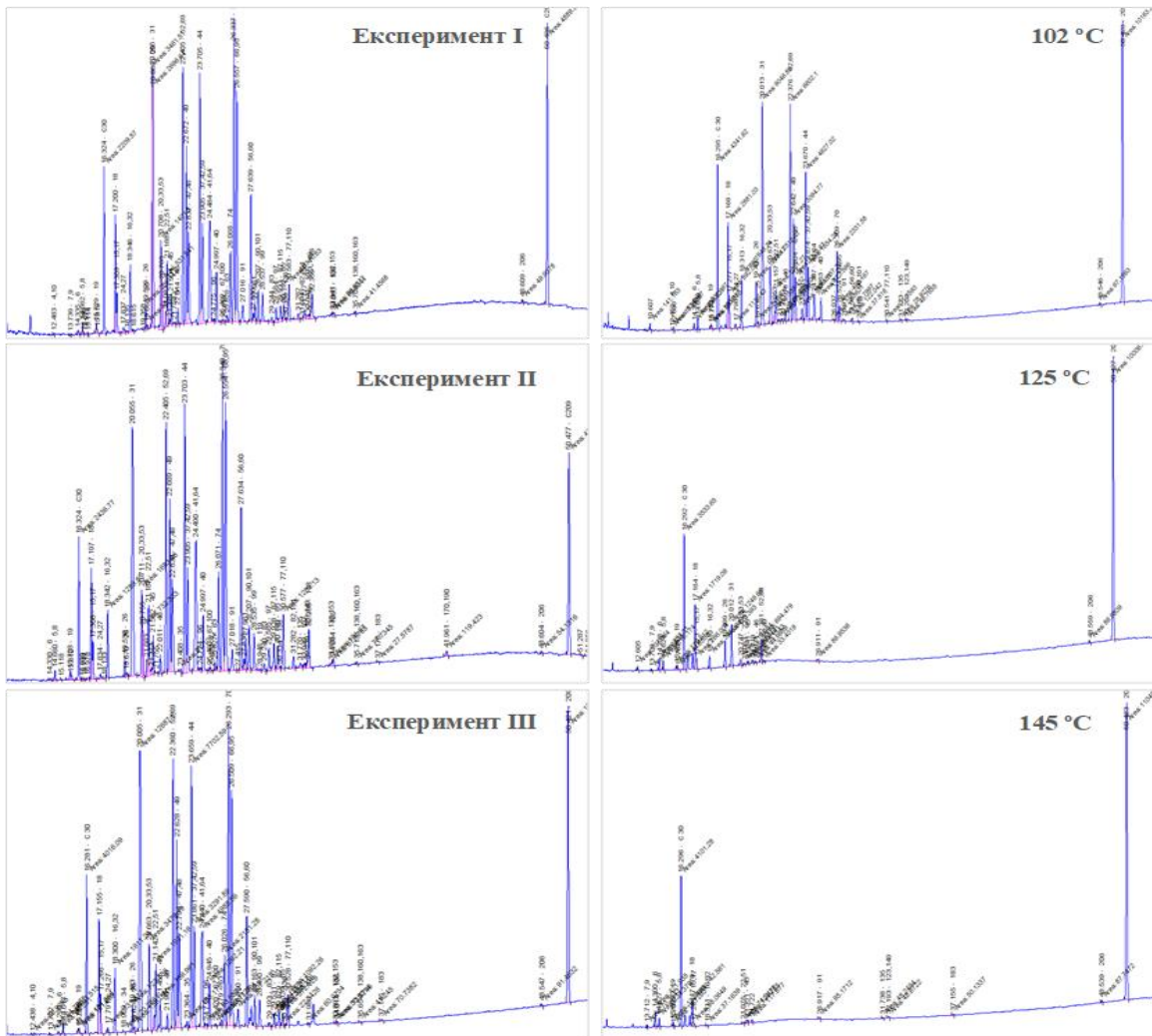
**Слика 36.** Утицај просечне старости трансформатора у систему на нивое контаминације коришћењем модела ПРИМ-а у серији ( $n=5$ ) и моделу ламинарног реактора



## 4.2 Кинетички модел реакције дехлоринације трансформаторског уља контаминираног полихлорованим бифенилима у индустријском постројењу, одређивање кинетичких параметара базно катализоване реакције дехлоринације и оптимизација процеса

### 4.2.1 Резултати експеримента базно катализоване дехлоринације трансформаторског уља контаминираног ПХБ-ом на индустријском постројењу

У овом делу дисертације приказани су резултати експеримента базно катализоване реакције дехлоринације трансформаторског уља контаминираног ПХБ-ом на индустријском постројењу. Полазно уље са концентрацијом ПХБ-а од 90 mg/kg у коме су највећи удео имали конгенери из групе Арохлор 1242 је коришћено при реакцији дехлоринације. На **Слици 37**, приказани су хроматограми ПХБ-а пре и после примењеног поступка дехлоринације у сва три експеримента. Вредности промене концентрације детектованих конгенера ПХБ-а, изражене у јединицама mg/kg, током времена трајања реакције на све три а нализираних температуре су приказане у **Табелама 14-16**.



Слика 37. Хроматограми ПХБ конгенера у уљу пре и после реакције дехлоринације у мобилном постројењу

**Табела 14.** Експериментални резултати концентрација ПХБ конгенера током времена реакције на температури од 102 °С, у mg/kg

Ознака Конгенера	Време реакције, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, mg/kg													
5	0.9168	0.7649	0.6663	0.8417	0.9465	0.7500	0.8484	0.6975	0.6674	0.7163	0.6619	0.0000	0.6800	0.7152
6	0.1360	0.2034	0.1416	0.2112	0.2581	0.1264	0.2406	0.1240	0.1383	0.1578	0.1623	0.1311	0.1310	0.1917
8	0.2292	0.1912	0.1666	0.2104	0.2366	0.1875	0.2121	0.1744	0.1668	0.1791	0.1655	0.0000	0.1700	0.1788
9	0.0529	0.0476	0.0000	0.0450	0.0000	0.0542	0.0542	0.0200	0.0191	0.0176	0.0200	0.0308	0.0202	0.0000
15	1.1492	0.9582	0.9568	1.0065	0.0000	0.9303	1.0160	0.8023	0.7426	0.7692	0.7289	0.7644	0.7266	0.7615
16	2.6470	2.1165	2.1055	2.6130	2.4022	1.9522	2.2996	1.5192	1.4064	1.4743	1.3656	1.4925	1.3948	1.4211
17	1.1492	0.9582	0.9568	1.0065	0.0000	0.9303	1.0160	0.8023	0.7426	0.7692	0.7289	0.7644	0.7266	0.7615
18	4.5969	3.6921	3.6722	3.9324	4.1662	3.6022	4.0227	3.2963	3.1299	3.3296	3.1497	3.3786	3.1937	3.2552
20	4.2190	2.5508	3.4180	2.6226	3.7196	3.1786	2.8000	2.2652	1.4961	1.5013	1.4493	1.4568	1.3281	1.8523
31	11.5263	9.7807	9.6209	8.0446	9.7861	9.0309	9.4763	5.6400	6.1508	5.5055	5.2315	5.2638	4.9187	5.4794
37	2.1708	1.7182	1.6257	1.7276	1.9457	1.5142	1.6036	1.1292	0.9555	0.9356	0.8727	0.8340	0.7348	0.7086
41	5.0305	3.6803	3.3457	3.0703	1.3138	2.2829	1.9235	1.2724	0.9209	0.7976	0.8148	0.6255	0.7074	0.4442
44	6.2038	4.8821	4.8002	5.0413	5.2916	4.5326	4.8857	3.6471	3.2497	3.2162	3.0189	2.9872	2.7915	2.6413
47	1.1122	0.8726	0.8062	0.7890	0.7258	0.6678	0.6070	0.4883	0.4154	0.3859	0.3833	0.3392	0.3424	0.2799
48	1.1122	0.8726	0.8062	0.7890	0.7258	0.6678	0.6070	0.4883	0.4154	0.3859	0.3833	0.3392	0.3424	0.2799
49	3.5306	2.8985	2.7704	2.8554	2.8244	2.6347	2.5827	2.1166	1.8854	1.7983	1.7429	1.6315	1.5975	1.4282
52	6.9690	5.7648	5.6102	5.8950	6.0311	5.6664	5.8048	4.9307	4.6972	4.7642	4.6382	4.6841	4.5250	4.4565
56	2.8115	1.9239	1.7182	1.5761	1.3463	1.1001	0.9161	0.4961	0.3401	0.2171	0.2482	0.1232	0.2087	0.0450
66	9.7279	7.3485	6.7126	6.2417	5.4345	4.8129	3.7815	2.5891	1.6892	1.2247	1.3583	0.7577	0.9706	0.3492
70	6.9553	5.5784	5.3029	5.2747	5.1137	4.7032	4.3138	3.4269	2.7354	2.2600	2.2317	1.7124	1.8147	1.1912
74	2.4926	1.8206	1.4725	1.1902	0.8113	0.7113	0.3589	0.2403	0.1402	0.0986	0.1530	0.0568	0.1289	0.0117
90	0.6178	0.4245	0.3498	0.2644	0.1779	0.1580	0.0868	0.0487	0.0289	0.0224	0.0348	0.0160	0.0303	0.0095
99	1.1598	0.8436	0.7306	0.6087	0.3819	0.4995	0.1465	0.1413	0.0668	0.0635	0.0998	0.0448	0.0736	0.0000
101	0.6178	0.4245	0.3498	0.2644	0.1779	0.1580	0.0868	0.0487	0.0289	0.0224	0.0348	0.0160	0.0303	0.0095
110	0.8256	0.9155	0.9604	0.7386	0.4557	0.4073	0.2156	0.1395	0.1061	0.0641	0.0844	0.0401	0.0635	0.0106
118	0.9645	0.5482	0.4922	0.3621	0.1359	0.1366	0.0479	0.0310	0.0197	0.0166	0.0286	0.0000	0.0142	0.0000
149	0.1626	0.0980	0.1363	0.1195	0.0543	0.0680	0.0663	0.0244	0.0212	0.0238	0.0284	0.0190	0.0157	0.0250
183	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0149	0.0097	0.0111	0.0165	0.0160	0.0161	0.0000
195	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0110	0.0000	0.0000	0.0181	0.0120	0.0000	0.0000
206	0.0209	0.0135	0.0198	0.0175	0.0187	0.0000	0.0147	0.0126	0.0178	0.0154	0.0171	0.0175	0.0185	0.0120

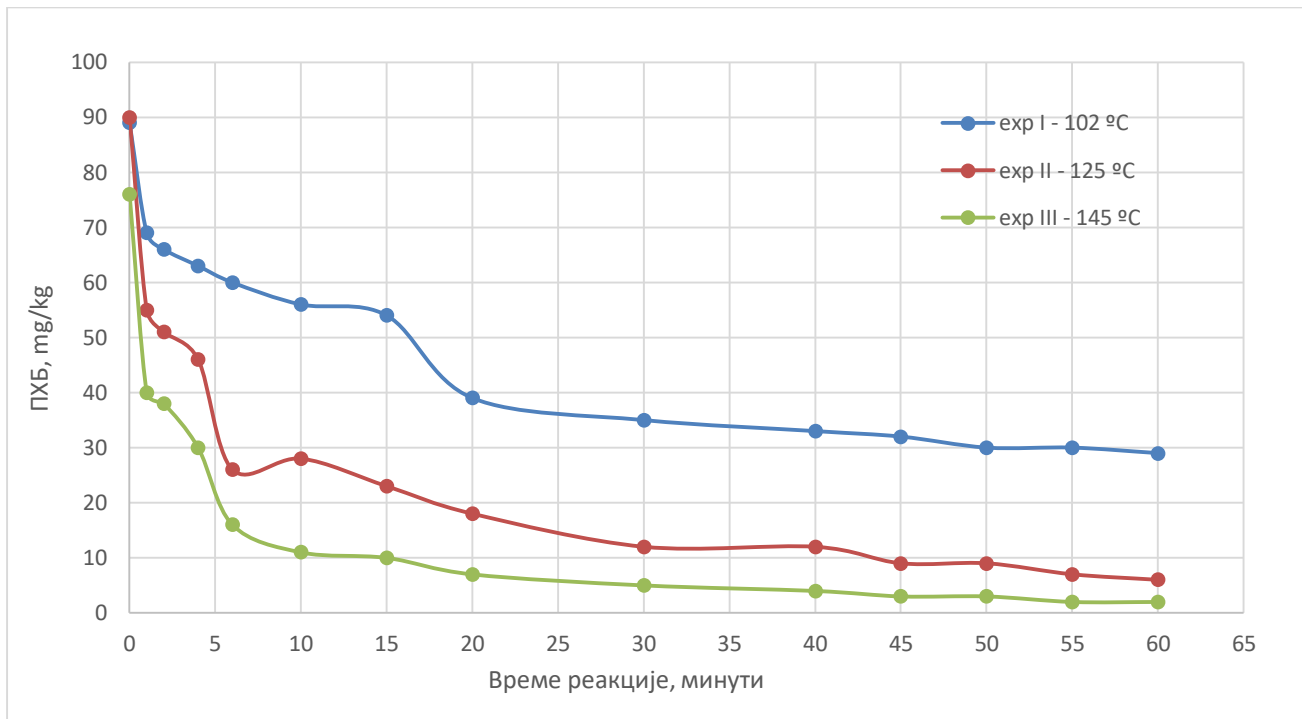
**Табела 15.** Експериментални резултати концентрација ПХБ конгенера током времена реакције на температури од 125 °С, у mg/kg

Ознака Конгенера	Време реакције, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, mg/kg													
5	0.9594	0.7154	0.7241	0.7102	0.4978	0.6375	0.6018	0.6341	0.7187	0.6464	0.6593	0.6800	0.6137	0.5259
6	0.1715	0.1809	0.0000	0.1716	0.1199	0.1461	0.1399	0.1875	0.2714	0.2550	0.2762	0.2993	0.2630	0.2426
8	0.2399	0.1789	0.1810	0.1776	0.1245	0.1594	0.1504	0.1585	0.1797	0.1616	0.1648	0.1700	0.1534	0.1315
9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0458	0.0000	0.0000	0.0172	0.0206	0.0262	0.0262	0.0290	0.0327	0.0300	0.0255
15	1.2671	0.9202	0.9475	0.8809	0.6423	0.7622	0.6285	0.5942	0.5262	0.4757	0.3657	0.3397	0.2623	0.2302
16	2.9200	2.0220	2.0927	1.9175	1.1028	1.3719	1.1445	1.0385	0.9431	0.7766	0.5881	0.5728	0.4262	0.3456
17	1.2671	0.9202	0.9475	0.8809	0.6423	0.7622	0.6285	0.5942	0.5262	0.4757	0.3657	0.3397	0.2623	0.2302
18	4.9525	3.5493	3.6860	3.4325	2.5999	3.0938	2.9425	2.9107	2.9780	2.7152	2.5262	2.5409	2.2149	1.9689
20	3.2607	2.3347	2.2555	3.1216	1.6124	1.7689	1.4255	0.5945	0.3214	0.2346	0.3802	0.3218	0.2042	0.1640
31	12.3409	8.7068	8.7503	8.1511	4.9900	5.1795	4.3625	3.3647	2.3437	2.1605	1.3402	1.1560	0.9240	0.7672
37	2.4045	1.5113	1.4049	1.3115	0.7065	0.7034	0.4836	0.2290	0.0930	0.0675	0.0111	0.0000	0.0000	0.0000
41	5.0168	2.2958	1.9111	1.3446	0.4736	0.4494	0.2833	0.0836	0.0298	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
44	6.9350	4.5515	4.4629	3.8596	1.9239	2.2605	1.5611	0.7801	0.3254	0.2839	0.0635	0.0532	0.0000	0.0000
47	1.1186	0.6744	0.5996	0.4874	0.2953	0.2818	0.1934	0.1113	0.0457	0.0297	0.0065	0.0000	0.0000	0.0000
48	1.1186	0.6744	0.5996	0.4874	0.2953	0.2818	0.1934	0.1113	0.0457	0.0297	0.0065	0.0000	0.0000	0.0000
49	3.7361	2.6170	2.4797	2.1619	1.4001	1.3733	0.9831	0.5885	0.2729	0.2110	0.0644	0.0450	0.0225	0.0156
52	7.3691	5.4805	5.4597	5.0241	3.8147	4.0802	3.4773	2.6580	1.7623	1.6321	0.9560	0.8175	0.6130	0.4752
56	2.7059	1.0395	0.8357	0.4914	0.0000	0.0580	0.0247	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
66	9.7168	4.9507	4.0499	2.7074	0.5070	0.5819	0.2590	0.0371	0.0197	0.0286	0.0000	0.0306	0.0000	0.0000
70	7.2368	4.5183	4.0664	3.0791	0.9771	1.0541	0.5177	0.0820	0.0273	0.0224	0.0000	0.0158	0.0000	0.0000
74	2.2441	0.7777	0.5360	0.2499	0.0000	0.0000	0.0413	0.0000	0.0000	0.0000	0.0174	0.0000	0.0000	0.0000
90	0.5040	0.1518	0.1090	0.0639	0.0000	0.0000	0.0113	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0136	0.0000	0.0000
99	1.0545	0.3894	0.2223	0.3091	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
101	0.5040	0.1518	0.1090	0.0639	0.0000	0.0000	0.0113	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0136	0.0000	0.0000
110	1.3892	0.3841	0.2121	0.1266	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0228	0.0000	0.0000
118	0.7264	0.1458	0.0584	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0304	0.0000	0.0000
149	0.0980	0.0731	0.0756	0.0514	0.0214	0.0203	0.0179	0.0166	0.0232	0.0223	0.0298	0.0428	0.0169	0.0000
183	0.0153	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0094	0.0107	0.0000	0.0114	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
195	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0098	0.0052	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
206	0.0196	0.0327	0.0149	0.0221	0.0129	0.0144	0.0151	0.0141	0.0169	0.0196	0.0159	0.0132	0.0147	0.0157

**Табела 16.** Експериментални резултати концентрација ПХБ конгенера током времена реакције на температури од 145 °С, у mg/kg

Ознака Конгенера	Време реакције, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, mg/kg													
5	0.7623	0.6225	0.6772	0.6722	0.6560	0.6201	0.8187	0.8043	0.7756	0.7201	0.5538	0.6971	0.4834	0.5110
6	0.2052	0.1810	0.1475	0.2480	0.2344	0.2365	0.3622	0.3959	0.4404	0.4544	0.3527	0.4752	0.3467	0.3615
8	0.1906	0.1556	0.1693	0.1681	0.1640	0.1550	0.2047	0.2011	0.1939	0.1800	0.1384	0.1743	0.1209	0.1277
9	0.0608	0.0466	0.0405	0.0471	0.0297	0.0318	0.0412	0.0466	0.0517	0.0506	0.0409	0.0472	0.0000	0.0444
15	1.1487	0.7927	0.8424	0.7459	0.5679	0.4382	0.4080	0.3045	0.1758	0.1194	0.1023	0.0879	0.1011	0.0535
16	2.6458	1.7277	1.8657	1.5362	0.8771	0.6821	0.6490	0.4469	0.2121	0.1152	0.0579	0.0601	0.0312	0.0295
17	1.1487	0.7927	0.8424	0.7459	0.5679	0.4382	0.4080	0.3045	0.1758	0.1194	0.1023	0.0879	0.1011	0.0535
18	4.4050	3.1701	3.4802	3.2314	2.6984	2.3975	2.7416	2.4480	1.9854	1.5865	1.1013	1.2719	0.8453	0.7726
20	2.9240	2.8000	2.6985	2.0581	0.5232	0.2428	0.1422	0.2519	0.0923	0.0459	0.0098	0.0000	0.0000	0.0000
31	9.9856	7.2603	6.6513	5.6768	2.9622	1.9450	1.2880	0.6860	0.2303	0.0802	0.0294	0.0384	0.0000	0.0000
37	1.8721	1.0676	1.1744	0.7144	0.2045	0.0842	0.0442	0.0129	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
41	3.3588	1.0339	1.1225	0.4890	0.0942	0.0413	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0189	0.0000	0.0350	0.0000
44	5.8113	3.3675	3.3253	2.2079	0.6107	0.3014	0.1634	0.0596	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
47	0.9034	0.4251	0.4009	0.2441	0.1161	0.0504	0.0216	0.0061	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
48	0.9034	0.4251	0.4009	0.2441	0.1161	0.0504	0.0216	0.0061	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
49	3.3483	1.9336	1.8366	1.2433	0.5754	0.2750	0.1395	0.0463	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
52	6.8562	4.6696	4.6265	3.7815	2.1649	1.4238	0.8495	0.3981	0.0959	0.0365	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
56	1.6211	0.3734	0.2953	0.1233	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
66	6.9935	2.1000	1.6894	0.6881	0.0464	0.0184	0.0231	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
70	5.7657	2.4884	2.0696	0.9537	0.0883	0.0293	0.0251	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
74	1.3215	0.1849	0.1120	0.0000	0.0000	0.0000	0.0130	0.0000	0.0000	0.0000	0.0081	0.0000	0.0079	0.0000
90	0.2901	0.0522	0.0184	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
99	0.7634	0.1317	0.0635	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0186	0.0000	0.0258	0.0000
101	0.2901	0.0522	0.0184	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
110	0.6722	0.0557	0.0329	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
118	0.3830	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0208	0.0000
149	0.1640	0.0568	0.0369	0.0703	0.0281	0.0235	0.0233	0.0258	0.0301	0.0248	0.0143	0.0281	0.0199	0.0240
183	0.0000	0.0173	0.0280	0.0240	0.0092	0.0127	0.0126	0.0000	0.0102	0.0131	0.0000	0.0147	0.0000	0.0116
195	0.0000	0.0086	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0076	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
206	0.0000	0.0215	0.0131	0.0151	0.0124	0.0152	0.0170	0.0124	0.0161	0.0182	0.0119	0.0000	0.0134	0.0144

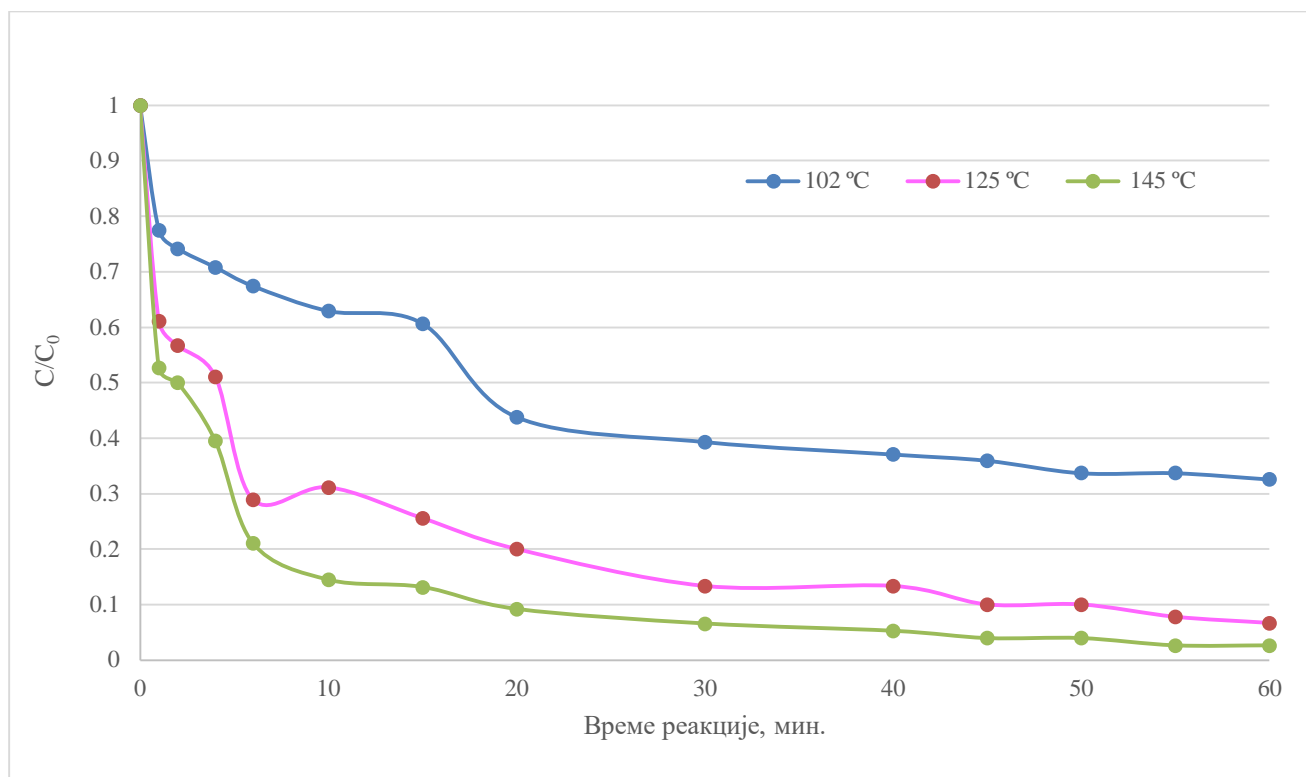
На **Слици 38** приказани су резултати испитивања концентрације укупног ПХБ-а током процеса деконтаминације у сва три експеримента, односно за различите температуре реакција. Најнижа концентрација ПХБ у уљу је измерена после 60 мин реакције на 145 °С и износила је 2 mg/kg (експеримент III). У експерименту III, на температури од 145 °С, већ после 30 минута реакције концентрација ПХБ-а је снижена на 5 mg/kg, док је за исто време у експерименту I, на температури од 102 °С, концентрација ПХБ-а 35 mg/kg. У наредних пола сата реакције током експеримента I концентрација ПХБ-а није значајно смањена па је после 60 минута реакције износила 29 mg/kg. Пад концентрације ПХБ-а у првим минутима реакције је најизраженији у експерименту са највишом температуром реакције од 145 °С.



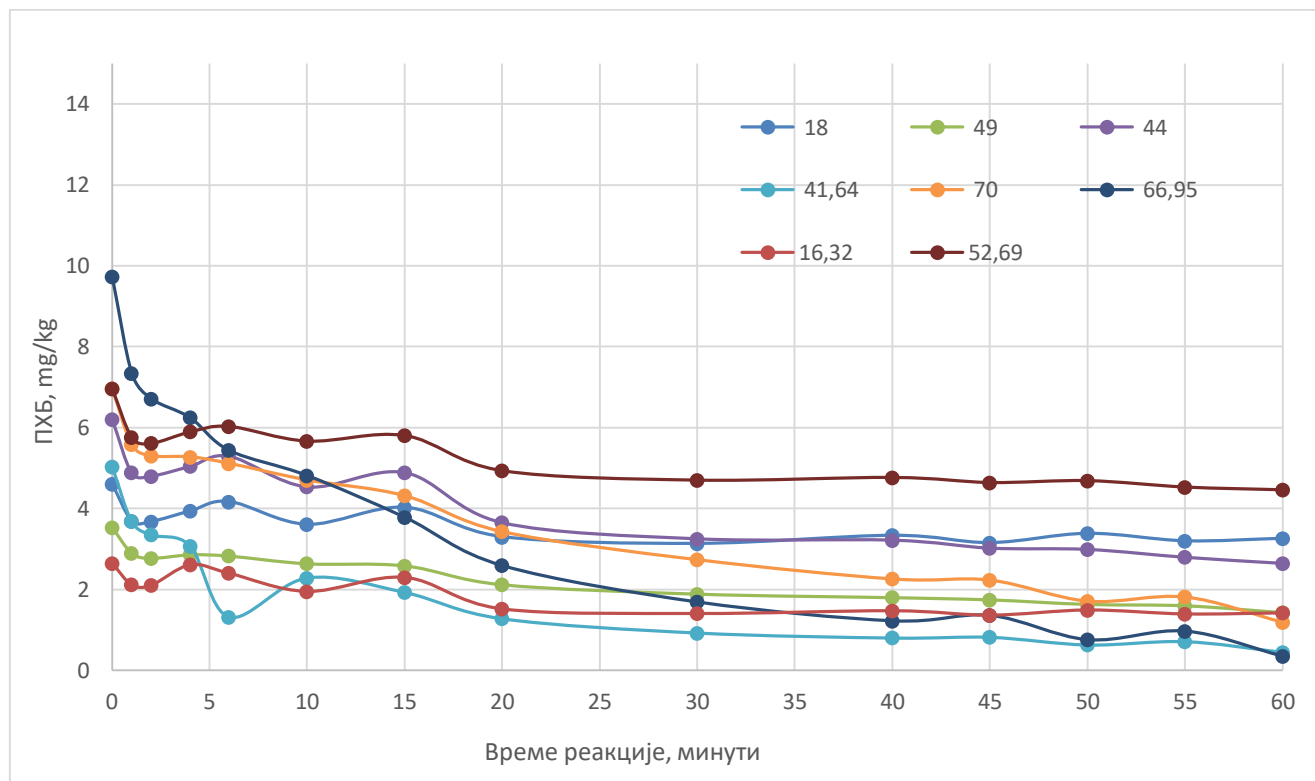
**Слика 38.** Промена укупне концентрације ПХБ током реакције дехлоринације на различитим температурама реакције

Односно, ако се посматра ефикасног дехлоринације на различитим температурама може се закључити да се постиже степен дехлоринације од 65,2%, 93,0% и 96,4% на температурама од 102 °С, 125 °С и 145 °С, респективно као што је приказано на **Слици 39**.

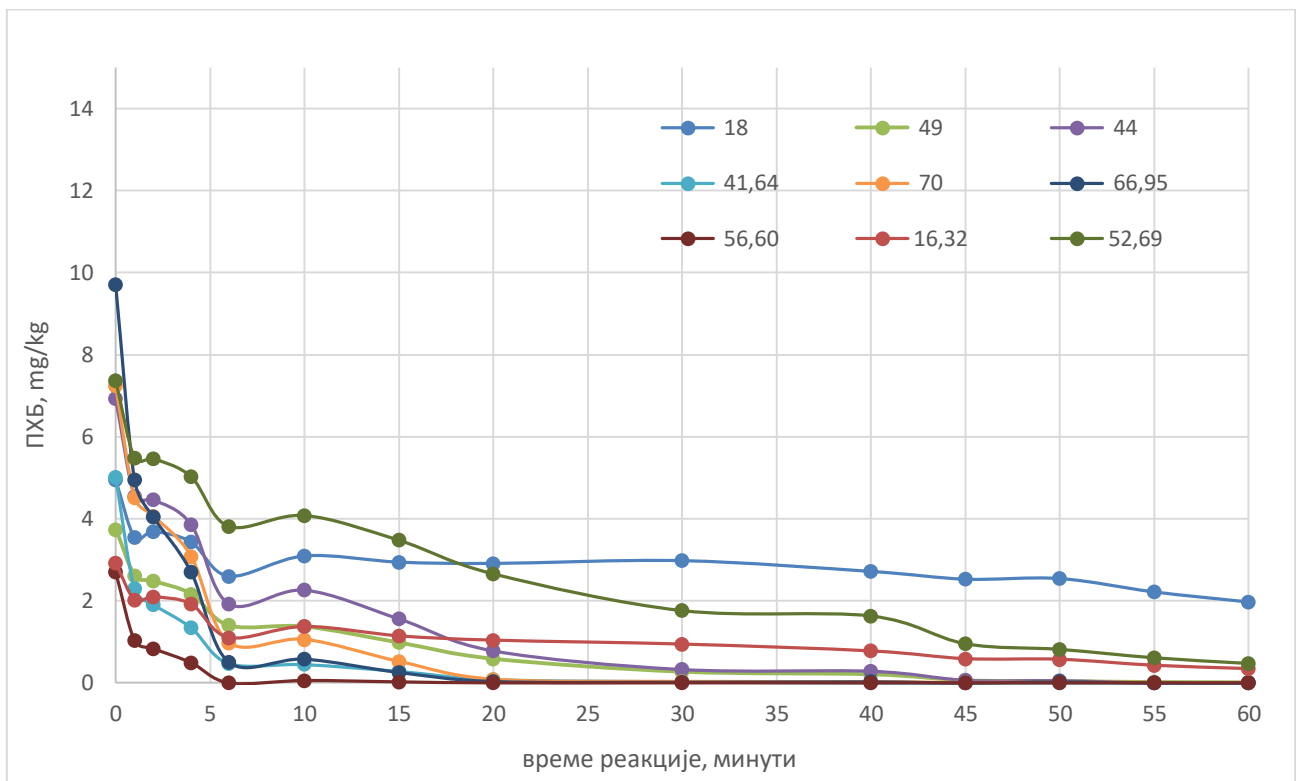
Како је хроматограм ПХБ подељен на 9 сегмената [18], На **Сликама 40-42** приказане су промене концентрације одабраних конгенера који припадају различитим сегментима: Сегмент 1 – Конгенер 18, Сегмент 2 – Конгенери 16,32, Сегмент 3 – Конгенери 49, 41, 41,46, 52,69 и Сегмент 4 – Конгенери 70, 66,95 на различитим температурама реакције. На основу приказаних резултата може се приметити да је код концентрације конгенера 18 у односу на остале приказане конгенере, промена концентрације најспорија, чак и током реакције на 145 °С (експеримент III). Овакво понашање указује на чињеницу да је раскидање веза теже код конгенера са мањим бројем атома хлора чак и при врло високим температурама реакције и да је њихово уклањање/разградња из уља најтеже.



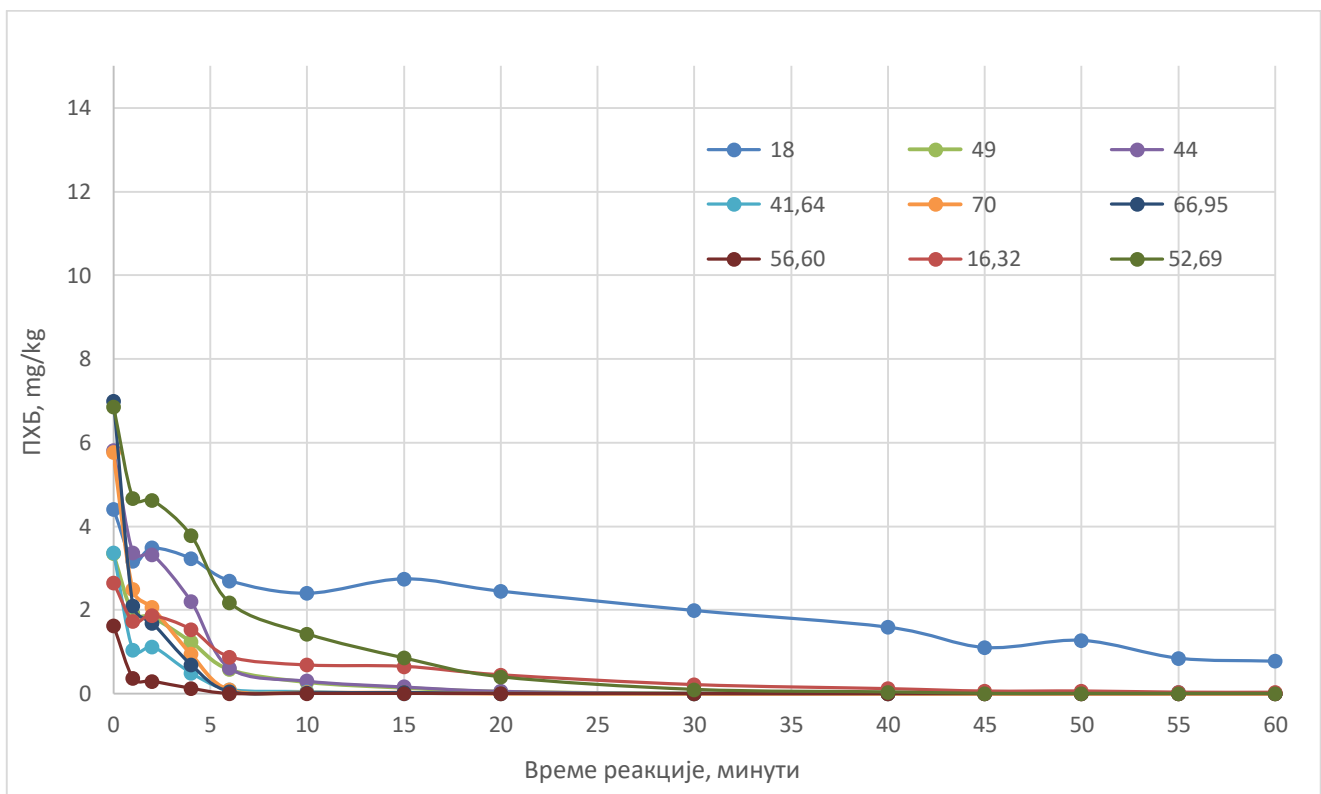
Слика 39. Ефикасност дехлоринације са КОН/ПЕГ 400 на три температуре



Слика 40. Промена концентрација различитих конгенера током реакције дехлоринације у експерименту I, 102 °C



Слика 41. Промена концентрација различитих конгенера током реакције дехлоринације у експерименту II, 125 °C



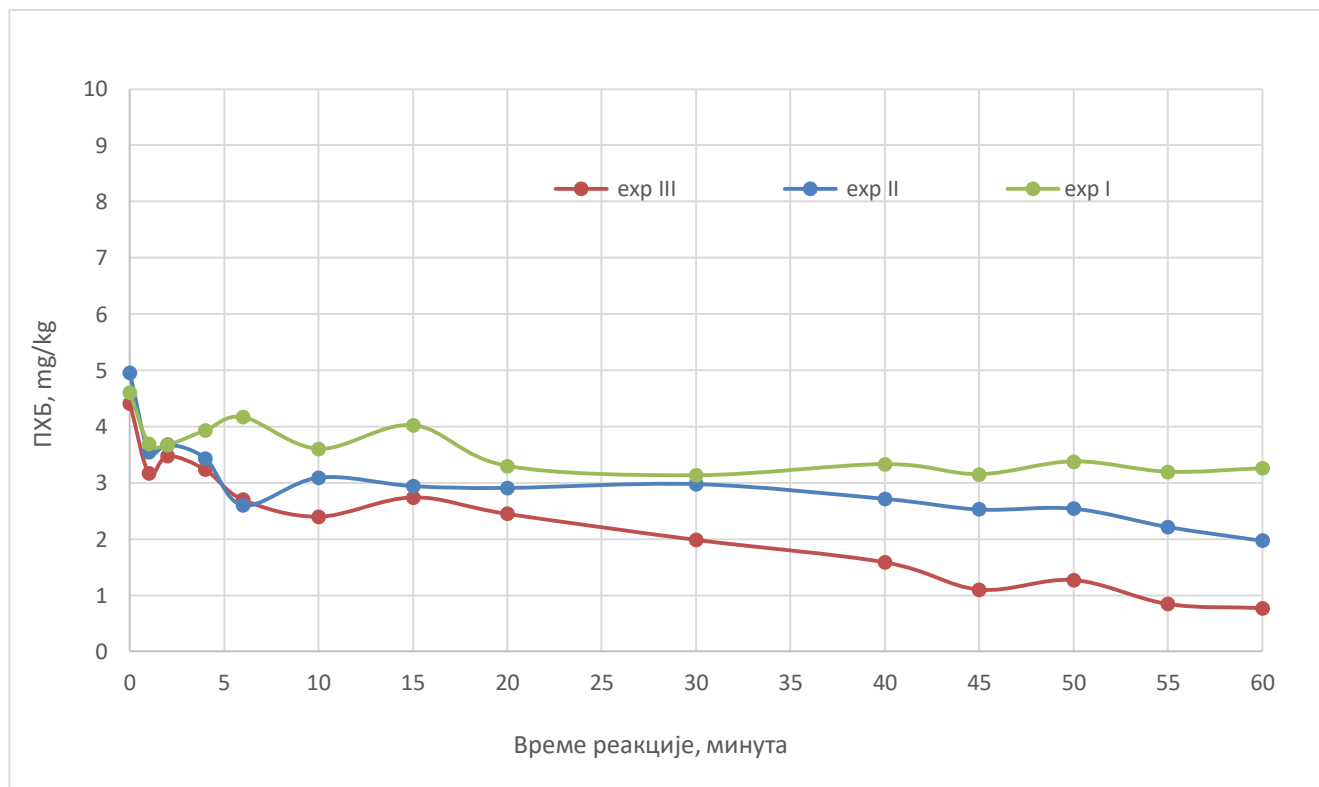
Слика 42. Промена концентрација различитих конгенера током реакције дехлоринације у експерименту III, 145 °C

Промене концентрација појединачних конгенера из различитих сегмента у сва три експеримента, односно поређење брзине разградње појединих конгенера у зависности од температуре реакције упоредно је приказана на **Сликама 43-48**.

Приметно је да је утицај температуре од великог значаја за реакцију дехлоринације, наручито у случају конгенера са малим бројем атома хлора, конгенери 16, 18, 31, 32, 52 и 69. Тако је у експерименту са највишом температуром реакције степен разградње највећи и после 60 минута реакције измерена је најнижа концентрација Конгенера 18 (**Слика 44**). Ефикасност разградње током експеримента I, температури од 102 °С, после 60 минута реакције је само 29% од почетне концентрације конгенера 18, док је за исто време на температури од 145 °С ефикасност 82%.

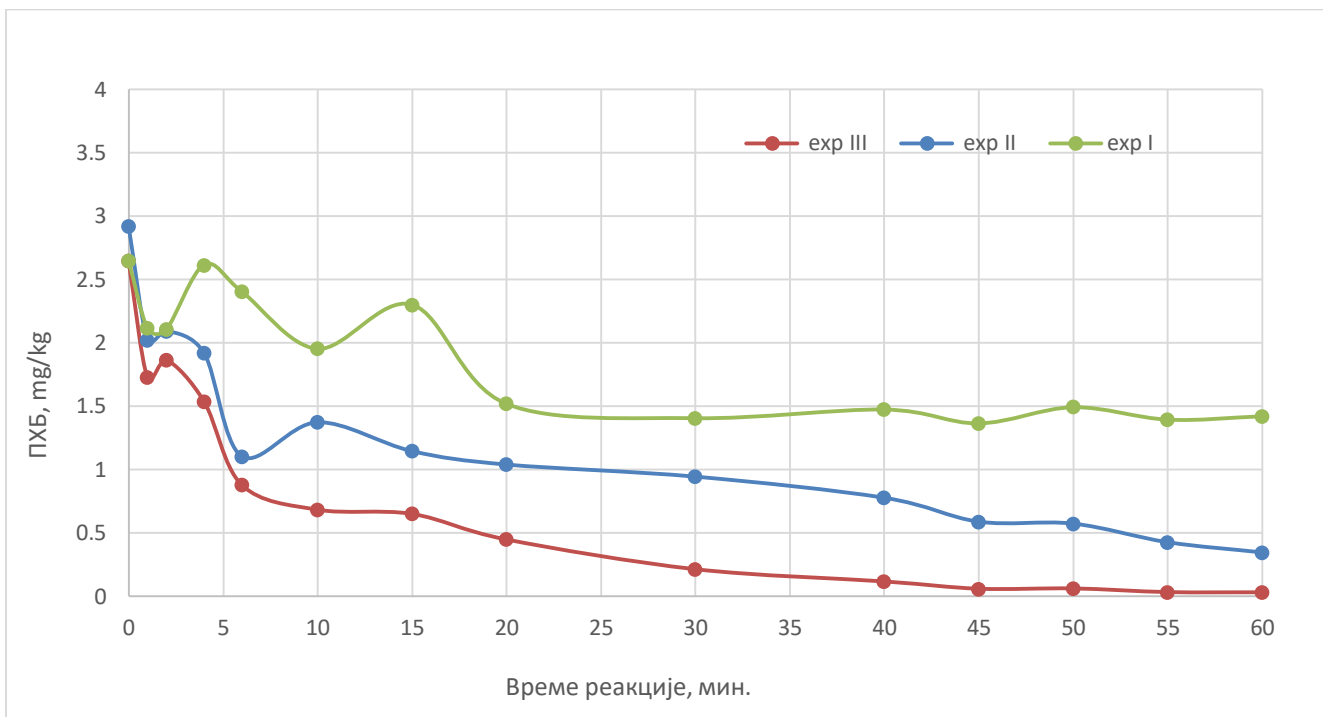
На **Слици 46** приказана је промена концентрације Конгенера 52,69 током реакције у сва три експеримента. Ефикасност процеса разградње конгенера 52,69, који припада сегменту 3 и има више атома хлора од конгенера 18, је добра и на нижој температури реакције. После 60 минута реакције у експерименту II и III су постигнути слични резултати. На температури од 145 °С значајано снижење концентрације конгенера 52,69 је присутна у првим минутима реакције, а после 15 минута реакције измерена концентрација је износила 1 mg/kg. Иста концентрација је постигнута после 45 минута реакције на температури реакције од 125 °С.

За Конгенер 66,95 из Сегмента 4 и Конгенер 77, 110 из сегмента 5 видљиво је да је ефикасност процеса разградње знатно боља неко код конгенера који припадају другим сегментима, услед чињенице да код конгенера са већим бројем атома хлора долази до лакшег раскидања веза, **Слике 47 и 48**.

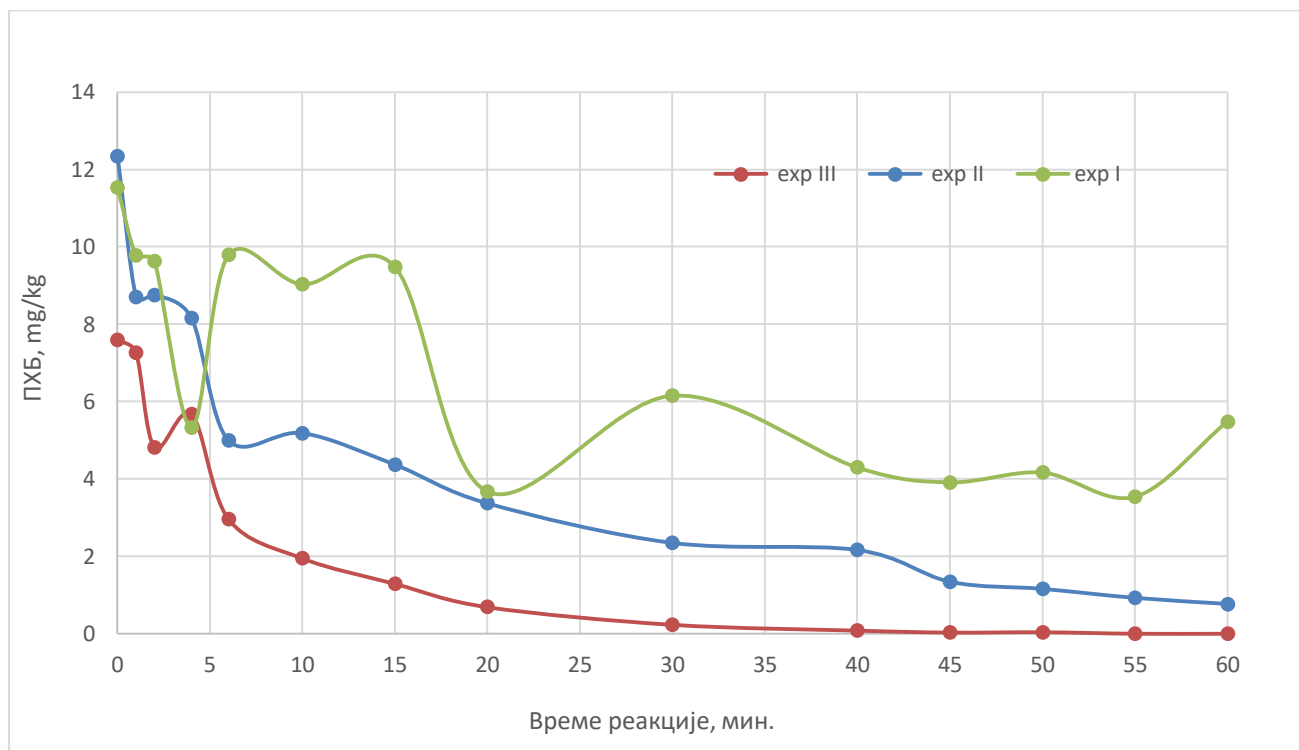


**Слика 43.** Промена концентарције Конгенера 18 – сегмент 1 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента

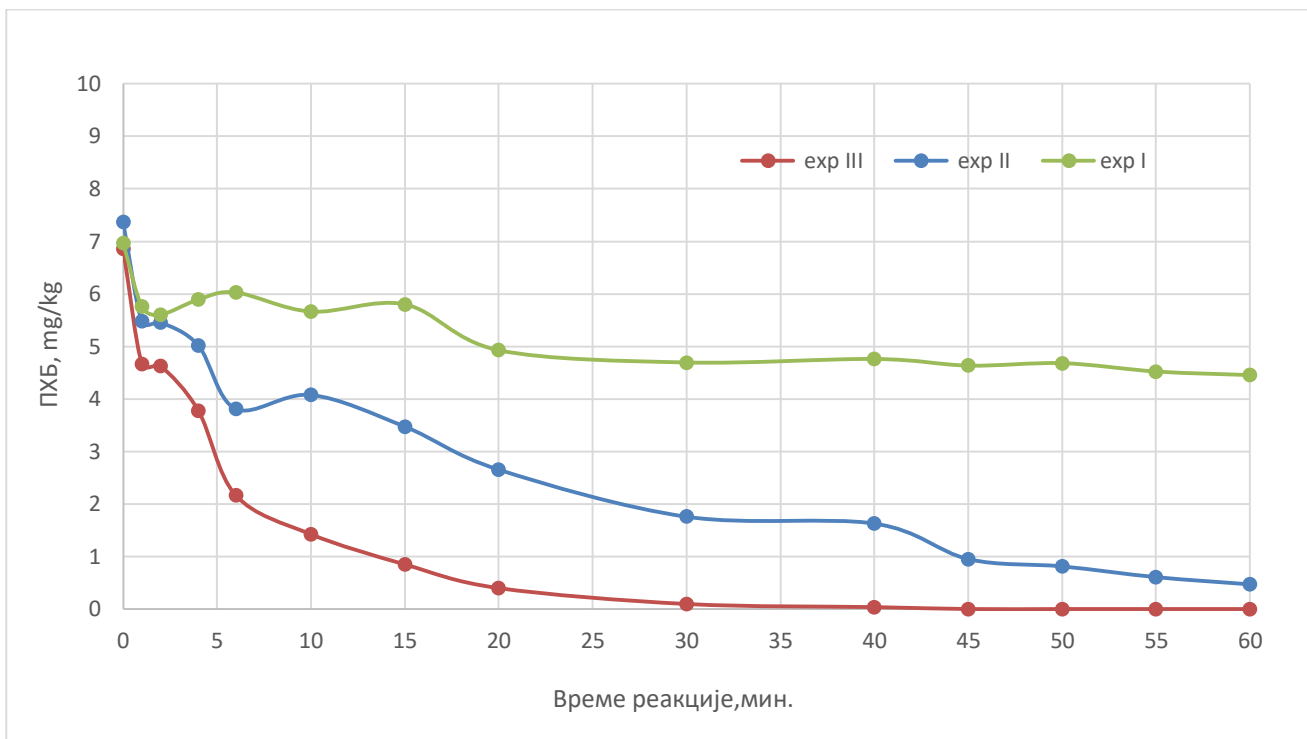




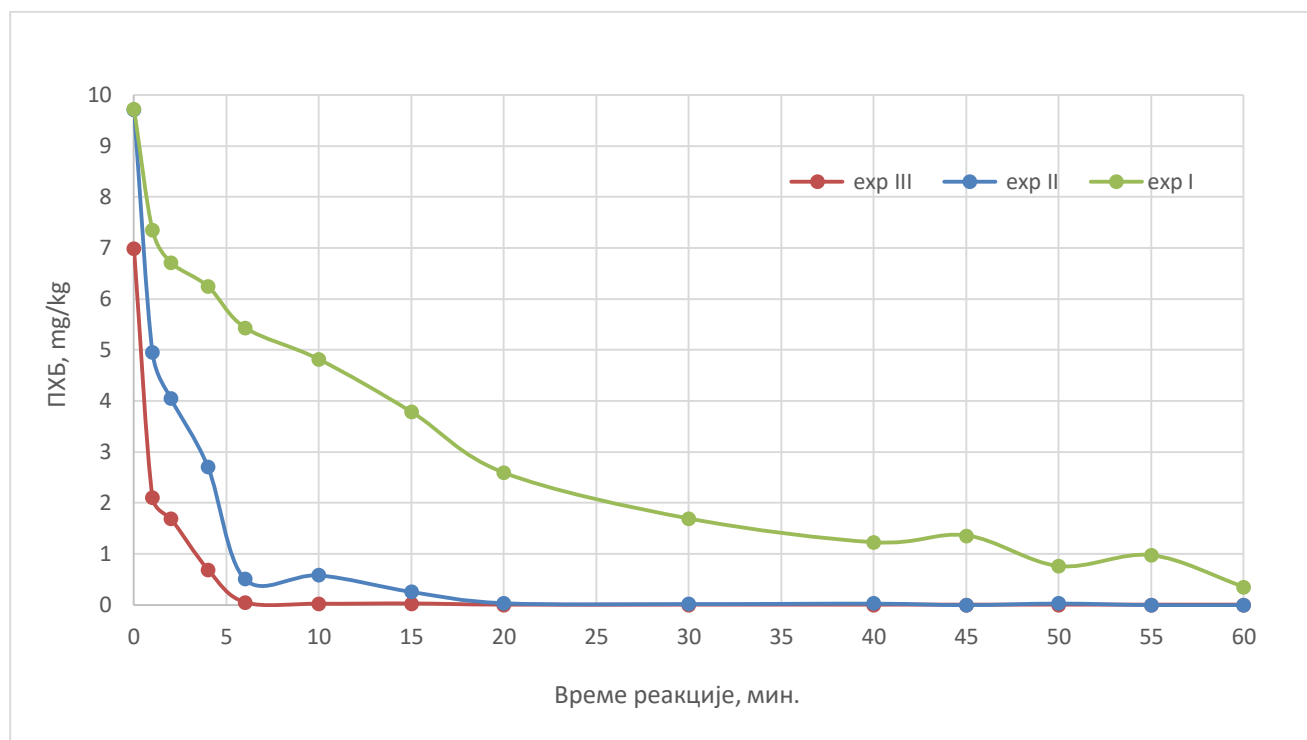
Слика 44. Промена концентарције Конгенера 16,32 – Сегмент 2 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента



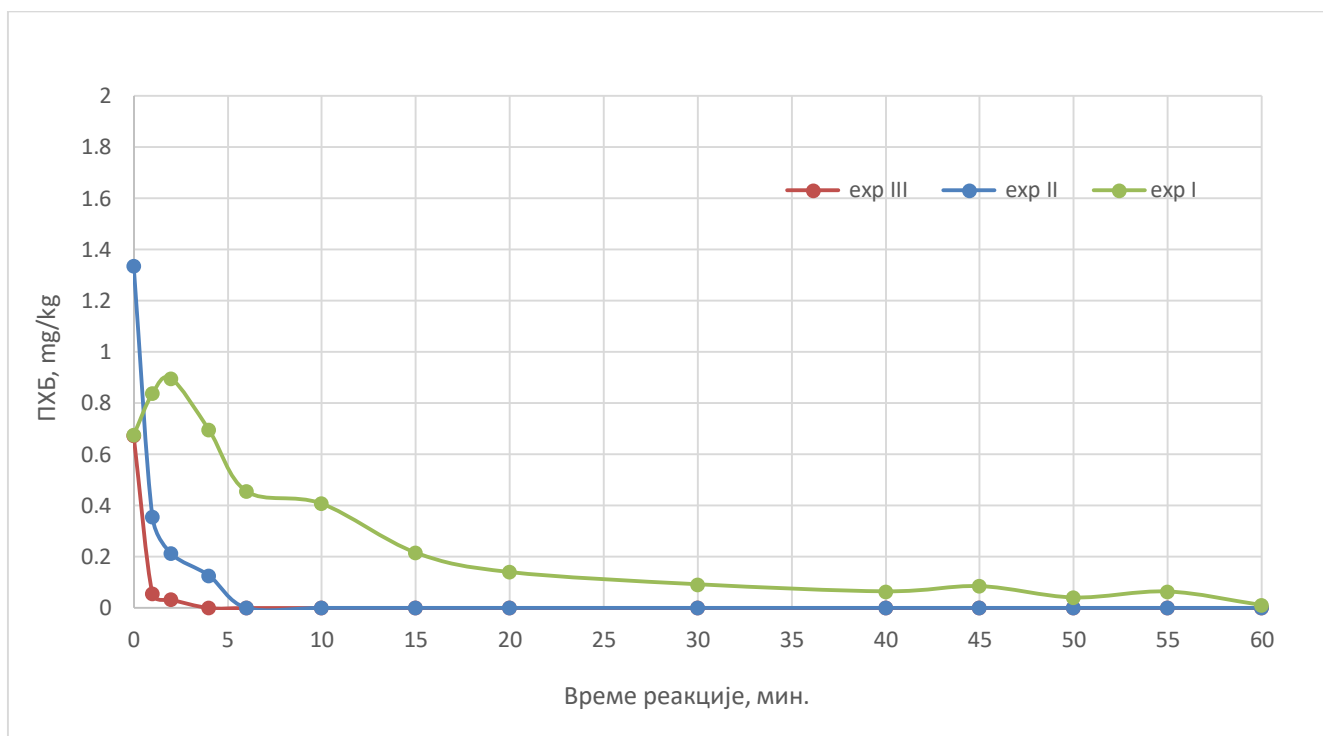
Слика 45. Промена концентарције Конгенера 31 – сегмент 3 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента



Слика 46. Промена концентарције Конгенера 52,69 – Сегмент 3 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента



Слика 47. Промена концентарције Конгенера 66,95 – Сегмент 4 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента



**Слика 48.** Промена концентарције Конгенера 77,110 – Сегмент 5 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента

Физичке, хемијске и електричне карактеристике уља по завршетку третмана у експерименту III су измерене и њихове вредности су приказане у **Табели 17**. На основу приказаних резултата може се закључити да обрађено уље има боље карактеристике у односу на вредности параметара измерених пре почетка третмана.

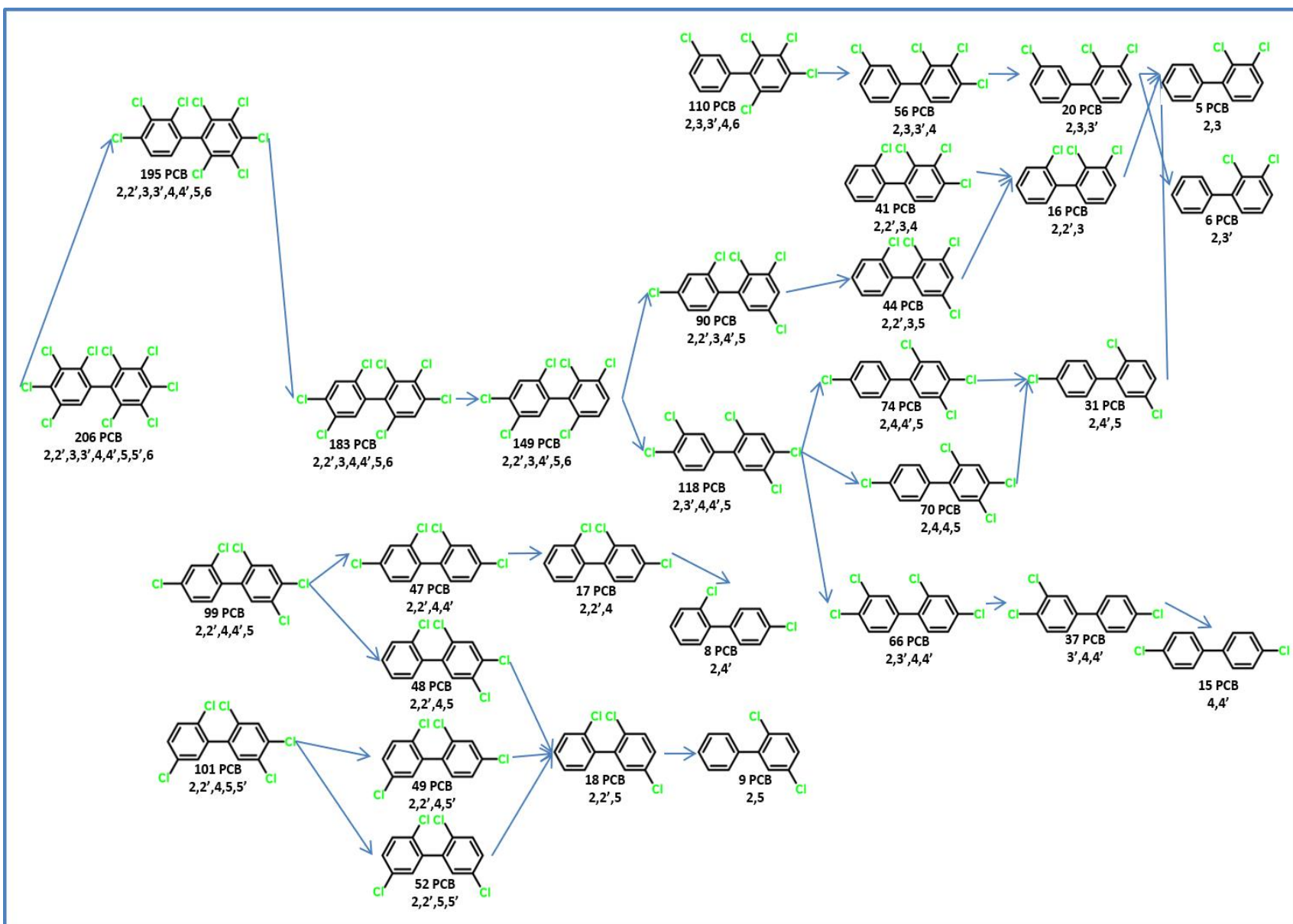
**Табела 17.** Резултати испитивања карактеристика уља пре и после дехлоринације, експеримент III на температури од 145 °C

Карактеристике уља	ПХБ, mg/kg	$\sigma$ , mN/m	$tg\delta \cdot 10^3$	Nb, mgKOH/g <sub>уља</sub>	DBPC, %	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
Пре дехлоринације	90	34	9,4	<0,01	0,30	0,875
После дехлоринације експеримент III	2	48	4,08	<0,01	нема	0,875

$\sigma$  – међуповршински напон,  $tg\delta$  – фактор диелектричних губитака, Nb – неутрализациони број, DBPC – инхибитор оксидације,  $\rho$  – густина уља

#### 4.2.2 Опис развоја кинетичког модела реакције дехлоринације

На основу експерименталних података добијених праћењем промене концентрације свих детектованих конгенера ПХБ-а током времена одигравања реакције дехлоринације на различитим температурама (приказаним у претходном поглављу) као и на основу детектованих врста/конгенера на самом почетку а и током реакције, предложена је следећа реакциона шема приказана на **Слици 49**.



Слика 49. Кинетичка шема реакције дехлоринације ПХБ контаминаног уља

На Слици 49 као и у Табелама 14-16 се може видети да 30 различитих конгенера ПХБ-а чини реакциони механизам овог ПХБ контаминираниог уља које је подвргнуто реакцији дехлоринације са КОН/ПЕГ реактантом на температурама од 102-145 °С.

На основу анализе састава реакционе смеше током времена трајања реакције и предложене реакционе шеме дефинисане су једначине материјалног биланси сваког конгенера у шаржном реактору које су представљене једначинама 28-57 у Табели 18.

**Табела 18.** Материјални биланси

Назив Конгенера	Материјални биланс	Једначина број
206	$-\frac{dC^{206}}{dt} = k_{195}^{206} C^{206}$	28
195	$-\frac{dC^{195}}{dt} = -k_{195}^{206} C^{206} + k_{183}^{195} C^{195}$	29
183	$-\frac{dC^{183}}{dt} = -k_{183}^{195} C^{195} + k_{149}^{183} C^{183}$	30
149	$-\frac{dC^{149}}{dt} = -k_{149}^{183} C^{183} + k_{118}^{149} C^{149} + k_{90}^{149} C^{149}$	31
118	$-\frac{dC^{118}}{dt} = -k_{118}^{149} C^{149} + k_{74}^{118} C^{118} + k_{66}^{118} C^{118}$	32
110	$-\frac{dC^{110}}{dt} = k_{5695}^{110} C^{110}$	33
101	$-\frac{dC^{101}}{dt} = -k_{52}^{101} C^{101} + k_{49}^{101} C^{101}$	34
99	$-\frac{dC^{99}}{dt} = -k_{48}^{99} C^{99} + k_{47}^{99} C^{99}$	35
90	$-\frac{dC^{90}}{dt} = -k_{90}^{149} C^{149} + k_{44}^{90} C^{90}$	36
74	$-\frac{dC^{74}}{dt} = -k_{74}^{118} C^{118} + k_{31}^{74} C^{74}$	37
70	$-\frac{dC^{70}}{dt} = -k_{70}^{118} C^{118} + k_{31}^{70} C^{70}$	38
66	$-\frac{dC^{66}}{dt} = -k_{66}^{118} C^{118} + k_{37}^{66} C^{66}$	39

Назив Конгенера	Материјални биланс	Једначина број
56	$-\frac{dC^{56}}{dt} = -k_{56}^{110}C^{110} + k_{20}^{56}C^{56}$	40
52	$-\frac{dC^{52}}{dt} = -k_{52}^{101}C^{101} + k_{18}^{52}C^{52}$	41
49	$-\frac{dC^{49}}{dt} = -k_{49}^{101}C^{101} + k_{18}^{49}C^{49}$	42
48	$-\frac{dC^{48}}{dt} = -k_{48}^{99}C^{99} + k_{18}^{48}C^{48}$	43
47	$-\frac{dC^{47}}{dt} = -k_{47}^{99}C^{99} + k_{17}^{47}C^{47}$	44
44	$-\frac{dC^{44}}{dt} = -k_{44}^{90}C^{90} + k_{16}^{44}C^{44}$	45
41	$-\frac{dC^{41}}{dt} = k_{16}^{41}C^{41}$	46
37	$-\frac{dC^{37}}{dt} = -k_{37}^{66}C^{66} + k_{15}^{37}C^{37}$	47
31	$-\frac{dC^{31}}{dt} = -k_{31}^{74}C^{74} - k_{31}^{70}C^{70} + k_5^{31}C^{31}$	48
20	$-\frac{dC^{20}}{dt} = -k_{20}^{56}C^{56} + k_5^{20}C^{20} + k_6^{20}C^{20}$	49
18	$-\frac{dC^{18}}{dt} = -k_{18}^{52}C^{52} - k_{18}^{49}C^{49} - k_{18}^{48}C^{48} + k_9^{18}C^{18}$	50
17	$-\frac{dC^{17}}{dt} = -k_{17}^{47}C^{47} + k_8^{17}C^{17}$	51
16	$-\frac{dC^{16}}{dt} = -k_{16}^{44}C^{44} - k_{16}^{41}C^{41} + k_5^{16}C^{16}$	52
15	$-\frac{dC^{15}}{dt} = -k_{17}^{37}C^{43} + k_0^{15}C^{15}$	53

Назив Конгенера	Материјални биланс	Једначина број
9	$-\frac{dC^9}{dt} = -k_9^{18}C^{18} + k_0^9C^9$	54
8	$-\frac{dC^8}{dt} = -k_8^{17}C^{17} + k_0^8C^8$	55
6	$-\frac{dC^6}{dt} = -k_6^{20}C^{20} + k_0^6C^6$	56
5	$-\frac{dC^5}{dt} = -k_5^{31}C^{31} - k_5^{20}C^{20} - k_5^{16}C^{16} + k_0^5C^5$	57

#### 4.2.3 Оптимизација кинетичких параметара процеса дехалогенације ПХБ-а у индустријском постројењу

На основу претходно дефинисане реакционе шеме и кинетичког модела, кинетички параметри модела, одређени су коришћењем оптимизационе технике у програму MATLAB. Коришћена техника представља комбинацију метода Генетичког Алгоритма (ГА) и „Fminsearch“. Добијене вредности кинетичких константи за појединачне ПХБ конгенере су приказане у Табели 19.

**Табела 19.** Вредности константе брзине добијених оптимизацијом применом методе Генетичког Алгоритма и „Fminsearch“

Константа брзине	Температура реакције		
	102 °C	125 °C	145 °C
$k_0^5$	0,8223	6,9650	7,1716
$k_0^6$	0,3949	2,0433	2,8060
$k_0^8$	0,2133	1,5903	1,5260
$k_0^9$	5,2835	10,0000	10,0000
$k_0^{15}$	0,4228	2,4549	2,3913
$k_5^{16}$	0,1163	0,8182	1,1722
$k_5^{20}$	0,0342	0,1225	0,1686
$k_5^{31}$	0,0368	0,2809	0,3401
$k_5^{20}$	0,0342	0,1225	0,1686
$k_8^{17}$	0,0391	0,3183	0,3484
$k_9^{18}$	0,0393	0,3376	0,4606
$k_{15}^{37}$	0,2538	1,6624	1,6007
$k_{16}^{41}$	0,0672	0,5215	0,6059
$k_{16}^{44}$	0,0196	0,1874	0,3423

	Константа брзине	Температура реакције	
	102 °C	125 °C	145 °C
$k_{17}^{47}$	0,0722	0,3612	0,7148
$k_{18}^{48}$	0,0722	0,3613	0,7148
$k_{18}^{49}$	0,0194	0,1791	0,3483
$k_{18}^{52}$	0,0101	0,0542	0,1760
$k_{20}^{56}$	0,1141	1,0422	2,5320
$k_{31}^{70}$	0,0311	0,3380	0,5585
$k_{31}^{74}$	0,2466	0,9642	2,6805
$k_{37}^{66}$	0,0721	0,4693	0,7850
$k_{44}^{90}$	0,3072	1,1699	2,7527
$k_{47}^{99}$	0,1029	0,6222	1,1086
$k_{48}^{99}$	0,1029	0,6222	1,1086
$k_{49}^{101}$	0,1455	0,5780	1,2180
$k_{52}^{101}$	0,1455	0,5780	1,2180
$k_{56}^{110}$	0,0792	1,5490	3,4748
$k_{66}^{118}$	0,1279	0,6872	3,3400
$k_{70}^{118}$	0,1275	0,6851	3,3300
$k_{74}^{118}$	0,1275	0,6851	3,3300
$k_{90}^{149}$	0,0422	0,0987	0,4618
$k_{118}^{149}$	0,0422	0,0987	0,4618
$k_{149}^{183}$	0,0120	0,0296	0,0157
$k_{183}^{195}$	0,0267	0,1001	0,1618
$k_{195}^{206}$	0,0055	0,0071	0,0140

Резултати добијени експерименталним путем, одређивањем ПХБ у уљу GC-ECD техником, изражени као концентрације у јединицама  $\text{kmol/m}^3$  и приказани су у **Табелама 20-22**, док су резултати добијени симулацијом на основу добијених кинетичких константи и на основу предложеног кинетичког модела, приказани у **Табелама 23-25**.

Упоредни приказ резултата је дат графички на **Сликама 50-53**. Приказани резултати показују да концентрације ПХБ конгенера добијене кинетичким моделом имају добро слагање са експерименталним вредностима уз мала одступања (вредности одступања приказане у **Табели 26**).



**Табела 20.** Експериментално добијене вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 102 °С

Ознака Конгенера	Време реакције, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација $\text{kmol/m}^3$													
5	3.16E-06	2.64E-06	2.30E-06	2.91E-06	3.27E-06	2.59E-06	2.93E-06	2.41E-06	2.30E-06	2.47E-06	2.28E-06	0.00E+00	2.35E-06	2.47E-06
6	4.69E-07	7.02E-07	4.89E-07	7.29E-07	8.91E-07	4.36E-07	8.30E-07	4.28E-07	4.77E-07	5.45E-07	5.60E-07	4.53E-07	4.52E-07	6.61E-07
8	7.91E-07	6.60E-07	5.75E-07	7.26E-07	8.17E-07	6.47E-07	7.32E-07	6.02E-07	5.76E-07	6.18E-07	5.71E-07	0.00E+00	5.87E-07	6.17E-07
9	1.83E-07	1.64E-07	0.00	1.55E-07	0.00	1.87E-07	1.87E-07	6.91E-08	6.60E-08	6.07E-08	6.91E-08	1.06E-07	6.97E-08	0.00
15	3.97E-06	3.31E-06	3.30E-06	3.47E-06	0.00	3.21E-06	3.51E-06	2.77E-06	2.56E-06	2.65E-06	2.52E-06	2.64E-06	2.51E-06	2.63E-06
16	7.91E-06	6.33E-06	6.30E-06	7.81E-06	7.18E-06	5.84E-06	6.88E-06	4.54E-06	4.20E-06	4.41E-06	4.08E-06	4.46E-06	4.17E-06	4.25E-06
17	3.44E-06	2.86E-06	2.86E-06	3.01E-06	0.00E+00	2.78E-06	3.04E-06	2.40E-06	2.22E-06	2.30E-06	2.18E-06	2.29E-06	2.17E-06	2.28E-06
18	1.37E-05	1.10E-05	1.10E-05	1.18E-05	1.25E-05	1.08E-05	1.20E-05	9.86E-06	9.36E-06	9.95E-06	9.42E-06	1.01E-05	9.55E-06	9.73E-06
20	1.26E-05	7.63E-06	1.02E-05	7.84E-06	1.11E-05	9.50E-06	8.37E-06	6.77E-06	4.47E-06	4.49E-06	4.33E-06	4.36E-06	3.97E-06	5.54E-06
31	3.45E-05	2.92E-05	2.88E-05	2.41E-05	2.93E-05	2.70E-05	2.83E-05	1.69E-05	1.84E-05	1.65E-05	1.56E-05	1.57E-05	1.47E-05	1.64E-05
37	6.49E-06	5.14E-06	4.86E-06	5.17E-06	5.82E-06	4.53E-06	4.79E-06	3.38E-06	2.86E-06	2.80E-06	2.61E-06	2.49E-06	2.20E-06	2.12E-06
41	1.33E-05	9.71E-06	8.82E-06	8.10E-06	3.46E-06	6.02E-06	5.07E-06	3.36E-06	2.43E-06	2.10E-06	2.15E-06	1.65E-06	1.87E-06	1.17E-06
44	1.64E-05	1.29E-05	1.27E-05	1.33E-05	1.40E-05	1.20E-05	1.29E-05	9.62E-06	8.57E-06	8.48E-06	7.96E-06	7.88E-06	7.36E-06	6.97E-06
47	2.93E-06	2.30E-06	2.13E-06	2.08E-06	1.91E-06	1.76E-06	1.60E-06	1.29E-06	1.10E-06	1.02E-06	1.01E-06	8.95E-07	9.03E-07	7.38E-07
48	2.93E-06	2.30E-06	2.13E-06	2.08E-06	1.91E-06	1.76E-06	1.60E-06	1.29E-06	1.10E-06	1.02E-06	1.01E-06	8.95E-07	9.03E-07	7.38E-07
49	9.31E-06	7.64E-06	7.31E-06	7.53E-06	7.45E-06	6.95E-06	6.81E-06	5.58E-06	4.97E-06	4.74E-06	4.60E-06	4.30E-06	4.21E-06	3.77E-06
52	1.84E-05	1.52E-05	1.48E-05	1.55E-05	1.59E-05	1.49E-05	1.53E-05	1.30E-05	1.24E-05	1.26E-05	1.22E-05	1.24E-05	1.19E-05	1.18E-05
56	7.41E-06	5.07E-06	4.53E-06	4.16E-06	3.55E-06	2.90E-06	2.42E-06	1.31E-06	8.97E-07	5.73E-07	6.55E-07	3.25E-07	5.50E-07	1.19E-07
66	2.57E-05	1.94E-05	1.77E-05	1.65E-05	1.43E-05	1.27E-05	9.97E-06	6.83E-06	4.45E-06	3.23E-06	3.58E-06	2.00E-06	2.56E-06	9.21E-07
70	1.83E-05	1.47E-05	1.40E-05	1.39E-05	1.35E-05	1.24E-05	1.14E-05	9.04E-06	7.21E-06	5.96E-06	5.89E-06	4.52E-06	4.79E-06	3.14E-06
74	6.57E-06	4.80E-06	3.88E-06	3.14E-06	2.14E-06	1.88E-06	9.46E-07	6.34E-07	3.70E-07	2.60E-07	4.03E-07	1.50E-07	3.40E-07	3.09E-08
90	1.46E-06	1.00E-06	8.25E-07	6.24E-07	4.20E-07	3.73E-07	2.05E-07	1.15E-07	6.83E-08	5.28E-08	8.21E-08	3.78E-08	7.15E-08	2.25E-08
99	2.74E-06	1.99E-06	1.72E-06	1.44E-06	9.01E-07	1.18E-06	3.46E-07	3.33E-07	1.58E-07	1.50E-07	2.35E-07	1.06E-07	1.74E-07	0.00E+00
101	1.46E-06	1.00E-06	8.25E-07	6.24E-07	4.20E-07	3.73E-07	2.05E-07	1.15E-07	6.83E-08	5.28E-08	8.21E-08	3.78E-08	7.15E-08	2.25E-08
110	1.95E-06	2.16E-06	2.27E-06	1.74E-06	1.07E-06	9.61E-07	5.09E-07	3.29E-07	2.50E-07	1.51E-07	1.99E-07	9.45E-08	1.50E-07	2.51E-08
118	2.28E-06	1.29E-06	1.16E-06	8.54E-07	3.20E-07	3.22E-07	1.13E-07	7.30E-08	4.64E-08	3.90E-08	6.74E-08	0.00E+00	3.35E-08	0.00
149	3.47E-07	2.09E-07	2.91E-07	2.55E-07	1.16E-07	1.45E-07	1.42E-07	5.20E-08	4.51E-08	5.08E-08	6.06E-08	4.05E-08	3.34E-08	5.33E-08
183	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.91E-08	1.90E-08	2.17E-08	3.22E-08	3.11E-08	3.13E-08	0.00
195	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.97E-08	0.00	0.00	3.25E-08	2.14E-08	0.00	0.00
206	3.47E-08	2.24E-08	3.29E-08	2.90E-08	3.09E-08	0.00	2.43E-08	2.08E-08	2.96E-08	2.55E-08	2.84E-08	2.90E-08	3.07E-08	1.99E-08

Табела 21. Експериментално добијене вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 125 °С

Ознака Конгенера	Време реакције, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, $\mu\text{mol}/\text{m}^3$													
5	3.25E-06	2.42E-06	2.45E-06	2.40E-06	1.68E-06	2.16E-06	2.04E-06	2.15E-06	2.43E-06	2.19E-06	2.23E-06	2.30E-06	2.08E-06	1.78E-06
6	5.80E-07	6.12E-07	0.00E+00	5.81E-07	4.06E-07	4.94E-07	4.73E-07	6.34E-07	9.19E-07	8.63E-07	9.35E-07	1.01E-06	8.90E-07	8.21E-07
8	8.12E-07	6.05E-07	6.13E-07	6.01E-07	4.21E-07	5.39E-07	5.09E-07	5.36E-07	6.08E-07	5.47E-07	5.58E-07	5.75E-07	5.19E-07	4.45E-07
9	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.55E-07	0.00E+00	0.00E+00	5.83E-08	6.97E-08	8.87E-08	8.87E-08	9.81E-08	1.11E-07	1.01E-07	8.62E-08
15	4.29E-06	3.11E-06	3.21E-06	2.98E-06	2.17E-06	2.58E-06	2.13E-06	2.01E-06	1.78E-06	1.61E-06	1.24E-06	1.15E-06	8.88E-07	7.79E-07
16	8.56E-06	5.93E-06	6.13E-06	5.62E-06	3.23E-06	4.02E-06	3.36E-06	3.04E-06	2.76E-06	2.28E-06	1.72E-06	1.68E-06	1.25E-06	1.01E-06
17	3.71E-06	2.70E-06	2.78E-06	2.58E-06	1.88E-06	2.23E-06	1.84E-06	1.74E-06	1.54E-06	1.39E-06	1.07E-06	9.96E-07	7.69E-07	6.75E-07
18	1.45E-05	1.04E-05	1.08E-05	1.01E-05	7.62E-06	9.07E-06	8.63E-06	8.53E-06	8.73E-06	7.96E-06	7.41E-06	7.45E-06	6.49E-06	5.77E-06
20	9.56E-06	6.84E-06	6.61E-06	9.15E-06	4.73E-06	5.19E-06	4.18E-06	1.74E-06	9.42E-07	6.88E-07	1.11E-06	9.43E-07	5.99E-07	4.81E-07
31	3.62E-05	2.55E-05	2.57E-05	2.39E-05	1.46E-05	1.52E-05	1.28E-05	9.86E-06	6.87E-06	6.33E-06	3.93E-06	3.39E-06	2.71E-06	2.25E-06
37	7.05E-06	4.43E-06	4.12E-06	3.84E-06	2.07E-06	2.06E-06	1.42E-06	6.71E-07	2.73E-07	1.98E-07	3.26E-08	0.00	0.00	0.00
41	1.30E-05	5.94E-06	4.94E-06	3.48E-06	1.22E-06	1.16E-06	7.33E-07	2.16E-07	7.71E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
44	1.79E-05	1.18E-05	1.15E-05	9.98E-06	4.97E-06	5.85E-06	4.04E-06	2.02E-06	8.41E-07	7.34E-07	1.64E-07	1.38E-07	0.00	0.00
47	2.89E-06	1.74E-06	1.55E-06	1.26E-06	7.64E-07	7.29E-07	5.00E-07	2.88E-07	1.18E-07	7.68E-08	1.67E-08	0.00E+00	0.00	0.00
48	2.89E-06	1.74E-06	1.55E-06	1.26E-06	7.64E-07	7.29E-07	5.00E-07	2.88E-07	1.18E-07	7.68E-08	1.67E-08	0.00E+00	0.00	0.00
49	9.66E-06	6.77E-06	6.41E-06	5.59E-06	3.62E-06	3.55E-06	2.54E-06	1.52E-06	7.06E-07	5.46E-07	1.66E-07	1.16E-07	5.81E-08	4.04E-08
52	1.91E-05	1.42E-05	1.41E-05	1.30E-05	9.86E-06	1.06E-05	8.99E-06	6.87E-06	4.56E-06	4.22E-06	2.47E-06	2.11E-06	1.59E-06	1.23E-06
56	7.00E-06	2.69E-06	2.16E-06	1.27E-06	0.00	1.50E-07	6.39E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
66	2.51E-05	1.28E-05	1.05E-05	7.00E-06	1.31E-06	1.50E-06	6.70E-07	9.59E-08	5.10E-08	7.40E-08	0.00E+00	7.92E-08	0.00	0.00
70	1.87E-05	1.17E-05	1.05E-05	7.96E-06	2.53E-06	2.73E-06	1.34E-06	2.12E-07	7.06E-08	5.80E-08	0.00E+00	4.09E-08	0.00	0.00
74	5.80E-06	2.01E-06	1.39E-06	6.46E-07	0.00	0.00	1.07E-07	0.00	0.00	0.00	4.51E-08	0.00	0.00	0.00
90	1.17E-06	3.51E-07	2.52E-07	1.48E-07	0.00	0.00	2.61E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	3.15E-08	0.00	0.00
99	2.44E-06	9.01E-07	5.14E-07	7.15E-07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
101	1.17E-06	3.51E-07	2.52E-07	1.48E-07	0.00	0.00	2.61E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	3.15E-08	0.00	0.00
110	3.21E-06	8.88E-07	4.90E-07	2.93E-07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.27E-08	0.00	0.00
118	1.68E-06	3.37E-07	1.35E-07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.03E-08	0.00	0.00
149	2.05E-07	1.53E-07	1.58E-07	1.08E-07	4.48E-08	4.24E-08	3.75E-08	3.47E-08	4.85E-08	4.67E-08	6.23E-08	8.95E-08	3.54E-08	0.00
183	2.92E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.80E-08	2.05E-08	0.00	2.17E-08	0.00	0.00	0.00	0.00
195	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.72E-08	9.18E-09	0.00	0.00	0.00	0.00
206	3.19E-08	5.31E-08	2.42E-08	3.59E-08	2.10E-08	2.34E-08	2.46E-08	2.30E-08	2.75E-08	3.19E-08	2.58E-08	2.15E-08	2.38E-08	2.56E-08

**Табела 22.** Експериментално добијене вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 145 °С

Ознака Конгенера	Време реакције, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, $\mu\text{mol}/\text{m}^3$													
5	2.53E-06	2.06E-06	2.25E-06	2.23E-06	2.18E-06	2.06E-06	2.72E-06	2.67E-06	2.57E-06	2.39E-06	1.84E-06	2.31E-06	1.60E-06	1.69E-06
6	6.80E-07	6.00E-07	4.89E-07	8.22E-07	7.77E-07	7.85E-07	1.20E-06	1.31E-06	1.46E-06	1.51E-06	1.17E-06	1.58E-06	1.15E-06	1.20E-06
8	6.32E-07	5.16E-07	5.62E-07	5.57E-07	5.44E-07	5.14E-07	6.79E-07	6.67E-07	6.43E-07	5.97E-07	4.59E-07	5.78E-07	4.01E-07	4.24E-07
9	2.02E-07	1.54E-07	1.34E-07	1.56E-07	9.85E-08	1.05E-07	1.37E-07	1.55E-07	1.72E-07	1.68E-07	1.36E-07	1.57E-07	0.00E+00	1.47E-07
15	3.81E-06	2.63E-06	2.79E-06	2.47E-06	1.88E-06	1.45E-06	1.35E-06	1.01E-06	5.83E-07	3.96E-07	3.39E-07	2.92E-07	3.35E-07	1.77E-07
16	7.60E-06	4.96E-06	5.36E-06	4.41E-06	2.52E-06	1.96E-06	1.86E-06	1.28E-06	6.09E-07	3.31E-07	1.66E-07	1.73E-07	8.97E-08	8.49E-08
17	3.30E-06	2.28E-06	2.42E-06	2.14E-06	1.63E-06	1.26E-06	1.17E-06	8.75E-07	5.05E-07	3.43E-07	2.94E-07	2.53E-07	2.90E-07	1.54E-07
18	1.27E-05	9.11E-06	1.00E-05	9.28E-06	7.75E-06	6.89E-06	7.88E-06	7.03E-06	5.70E-06	4.56E-06	3.16E-06	3.65E-06	2.43E-06	2.22E-06
20	8.40E-06	8.05E-06	7.75E-06	5.91E-06	1.50E-06	6.98E-07	4.09E-07	7.24E-07	2.65E-07	1.32E-07	2.81E-08	0.00	0.00	0.00
31	2.87E-05	2.09E-05	1.91E-05	1.63E-05	8.51E-06	5.59E-06	3.70E-06	1.97E-06	6.62E-07	2.31E-07	8.46E-08	1.10E-07	0.00	0.00
37	5.38E-06	3.07E-06	3.37E-06	2.05E-06	5.88E-07	2.42E-07	1.27E-07	3.70E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
41	8.51E-06	2.62E-06	2.84E-06	1.24E-06	2.39E-07	1.05E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.80E-08	0.00	8.87E-08	0.00
44	1.47E-05	8.53E-06	8.43E-06	5.60E-06	1.55E-06	7.64E-07	4.14E-07	1.51E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
47	2.29E-06	1.08E-06	1.02E-06	6.19E-07	2.94E-07	1.28E-07	5.48E-08	1.55E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
48	2.29E-06	1.08E-06	1.02E-06	6.19E-07	2.94E-07	1.28E-07	5.48E-08	1.55E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
49	8.49E-06	4.90E-06	4.65E-06	3.15E-06	1.46E-06	6.97E-07	3.54E-07	1.17E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
52	1.74E-05	1.18E-05	1.17E-05	9.58E-06	5.49E-06	3.61E-06	2.15E-06	1.01E-06	2.43E-07	9.26E-08	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
56	4.11E-06	9.46E-07	7.48E-07	3.12E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
66	1.77E-05	5.32E-06	4.28E-06	1.74E-06	1.18E-07	4.65E-08	5.86E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
70	1.46E-05	6.31E-06	5.25E-06	2.42E-06	2.24E-07	7.42E-08	6.37E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
74	3.35E-06	4.69E-07	2.84E-07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.06E-08	0.00	2.01E-08	0.00
90	6.58E-07	1.18E-07	4.17E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00
99	1.73E-06	2.99E-07	1.44E-07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.21E-08	0.00	5.85E-08	0.00
101	6.58E-07	1.18E-07	4.17E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
110	1.52E-06	1.26E-07	7.46E-08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
118	8.68E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.72E-08	0.00
149	3.36E-07	1.16E-07	7.56E-08	1.44E-07	5.76E-08	4.82E-08	4.77E-08	5.29E-08	6.17E-08	5.09E-08	2.93E-08	5.75E-08	4.08E-08	4.91E-08
183	0.00	3.23E-08	5.24E-08	4.48E-08	1.72E-08	2.38E-08	2.37E-08	0.00E+00	1.91E-08	2.46E-08	0.00E+00	2.75E-08	0.00E+00	2.17E-08
195	0.00	1.48E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.30E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
206	0.00	3.43E-08	2.09E-08	2.41E-08	1.98E-08	2.42E-08	2.70E-08	1.97E-08	2.57E-08	2.91E-08	1.89E-08	0.00E+00	2.13E-08	2.30E-08

**Табела 23.** Вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 102 °C добијене оптимизацијом

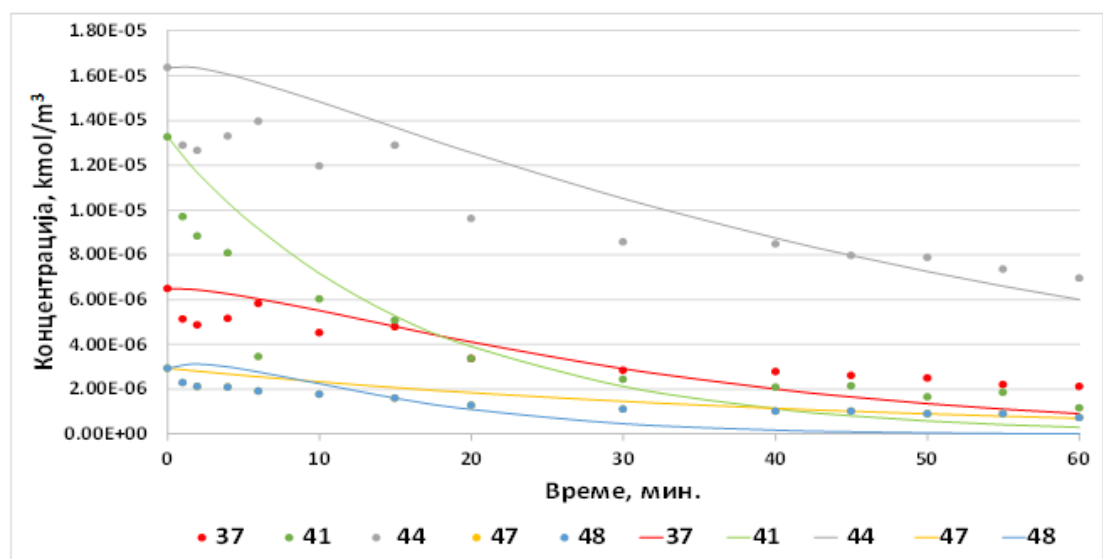
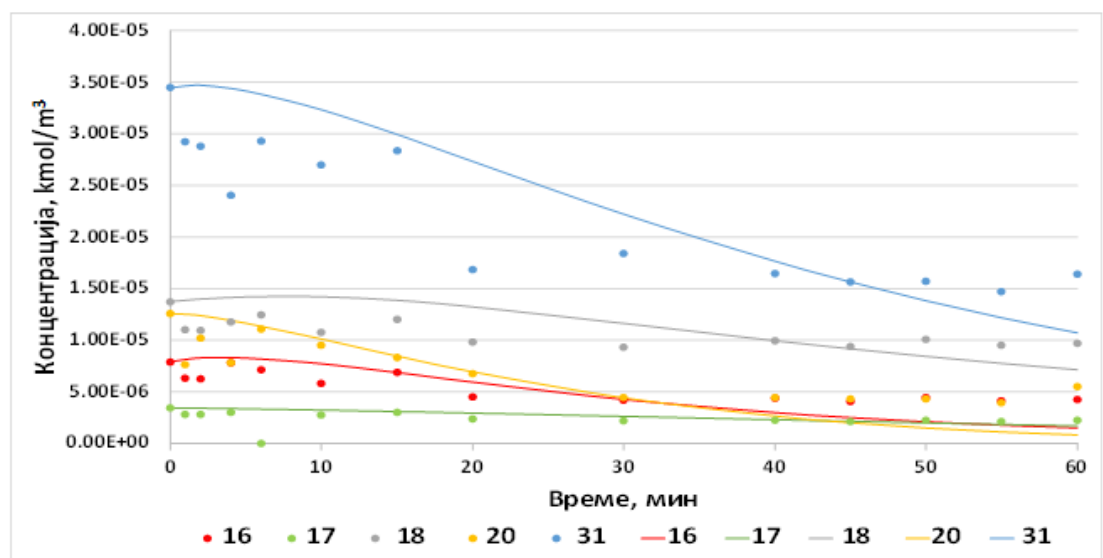
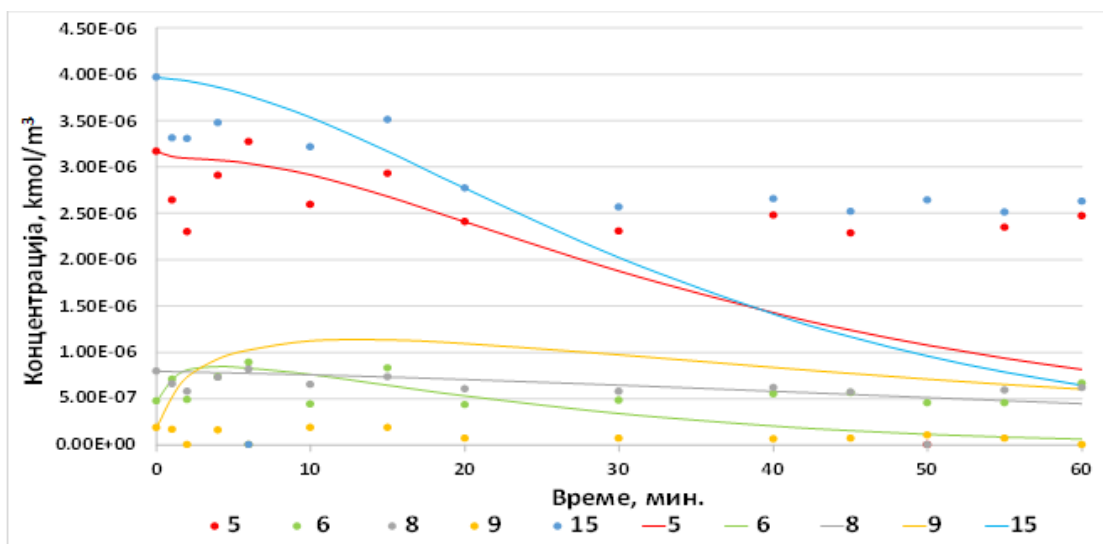
Ознака конгенера	Време, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, kmol/m <sup>3</sup>													
5	3.16E-06	3.20E-06	3.24E-06	3.29E-06	3.28E-06	3.10E-06	2.75E-06	2.38E-06	1.73E-06	1.26E-06	1.07E-06	9.18E-07	7.89E-07	6.80E-07
6	4.69E-07	6.72E-07	8.06E-07	9.44E-07	9.84E-07	9.36E-07	7.99E-07	6.50E-07	3.99E-07	2.31E-07	1.73E-07	1.29E-07	9.59E-08	7.08E-08
8	7.91E-07	7.62E-07	7.40E-07	7.16E-07	7.08E-07	7.11E-07	7.12E-07	6.91E-07	5.93E-07	4.66E-07	4.05E-07	3.48E-07	2.96E-07	2.51E-07
9	1.83E-07	1.03E-07	1.03E-07	1.03E-07	1.03E-07	1.03E-07	1.00E-07	9.57E-08	8.49E-08	7.35E-08	6.82E-08	6.31E-08	5.83E-08	5.39E-08
15	3.97E-06	3.96E-06	3.97E-06	3.93E-06	3.78E-06	3.24E-06	2.45E-06	1.77E-06	8.78E-07	4.29E-07	2.99E-07	2.09E-07	1.46E-07	1.02E-07
16	7.91E-06	8.16E-06	8.33E-06	8.47E-06	8.40E-06	7.88E-06	6.89E-06	5.83E-06	4.02E-06	2.77E-06	2.33E-06	1.97E-06	1.68E-06	1.44E-06
17	3.44E-06	3.51E-06	3.59E-06	3.72E-06	3.83E-06	3.92E-06	3.84E-06	3.61E-06	2.93E-06	2.22E-06	1.90E-06	1.62E-06	1.37E-06	1.15E-06
18	1.37E-05	1.38E-05	1.38E-05	1.39E-05	1.39E-05	1.38E-05	1.34E-05	1.28E-05	1.14E-05	9.86E-06	9.13E-06	8.45E-06	7.82E-06	7.23E-06
20	1.26E-05	1.26E-05	1.24E-05	1.20E-05	1.15E-05	1.02E-05	8.35E-06	6.66E-06	4.00E-06	2.29E-06	1.71E-06	1.27E-06	9.39E-07	6.92E-07
31	3.45E-05	3.52E-05	3.56E-05	3.58E-05	3.53E-05	3.33E-05	3.00E-05	2.67E-05	2.08E-05	1.61E-05	1.41E-05	1.24E-05	1.08E-05	9.46E-06
37	6.49E-06	6.62E-06	6.62E-06	6.36E-06	5.90E-06	4.78E-06	3.48E-06	2.47E-06	1.22E-06	5.93E-07	4.14E-07	2.89E-07	2.01E-07	1.41E-07
41	1.33E-05	1.24E-05	1.16E-05	1.01E-05	8.86E-06	6.77E-06	4.84E-06	3.45E-06	1.76E-06	8.99E-07	6.42E-07	4.59E-07	3.28E-07	2.34E-07
44	1.64E-05	1.64E-05	1.64E-05	1.61E-05	1.57E-05	1.47E-05	1.34E-05	1.22E-05	1.01E-05	8.30E-06	7.53E-06	6.83E-06	6.20E-06	5.62E-06
47	2.93E-06	2.97E-06	2.97E-06	2.85E-06	2.66E-06	2.18E-06	1.61E-06	1.16E-06	5.74E-07	2.81E-07	1.96E-07	1.37E-07	9.52E-08	6.64E-08
48	2.93E-06	2.97E-06	2.97E-06	2.85E-06	2.65E-06	2.18E-06	1.61E-06	1.15E-06	5.73E-07	2.80E-07	1.95E-07	1.36E-07	9.48E-08	6.60E-08
49	9.31E-06	9.31E-06	9.27E-06	9.09E-06	8.84E-06	8.26E-06	7.52E-06	6.83E-06	5.62E-06	4.62E-06	4.19E-06	3.80E-06	3.45E-06	3.13E-06
52	1.84E-05	1.84E-05	1.83E-05	1.81E-05	1.79E-05	1.72E-05	1.64E-05	1.56E-05	1.41E-05	1.28E-05	1.21E-05	1.15E-05	1.10E-05	1.04E-05
56	7.41E-06	6.75E-06	6.16E-06	5.12E-06	4.26E-06	2.96E-06	1.89E-06	1.21E-06	5.08E-07	2.17E-07	1.43E-07	9.42E-08	6.24E-08	4.14E-08
66	2.57E-05	2.41E-05	2.26E-05	1.97E-05	1.72E-05	1.29E-05	9.03E-06	6.31E-06	3.07E-06	1.50E-06	1.04E-06	7.28E-07	5.08E-07	3.54E-07
70	1.83E-05	1.80E-05	1.76E-05	1.68E-05	1.58E-05	1.41E-05	1.21E-05	1.03E-05	7.57E-06	5.55E-06	4.76E-06	4.07E-06	3.49E-06	2.98E-06
74	6.57E-06	5.35E-06	4.33E-06	2.79E-06	1.78E-06	7.03E-07	2.17E-07	6.83E-08	8.31E-09	1.76E-09	9.93E-10	6.04E-10	3.82E-10	2.46E-10
90	1.46E-06	1.08E-06	8.08E-07	4.54E-07	2.60E-07	9.27E-08	3.24E-08	1.51E-08	5.36E-09	2.25E-09	1.47E-09	9.64E-10	6.32E-10	4.14E-10
99	2.74E-06	2.23E-06	1.81E-06	1.20E-06	7.96E-07	3.50E-07	1.25E-07	4.47E-08	5.71E-09	7.30E-10	2.61E-10	9.33E-11	3.34E-11	1.19E-11
101	1.46E-06	1.09E-06	8.14E-07	4.55E-07	2.54E-07	7.93E-08	1.85E-08	4.31E-09	2.35E-10	1.28E-11	2.98E-12	6.95E-13	1.62E-13	3.78E-14
110	1.95E-06	1.80E-06	1.66E-06	1.42E-06	1.21E-06	8.82E-07	5.94E-07	4.00E-07	1.81E-07	8.21E-08	5.52E-08	3.72E-08	2.50E-08	1.68E-08
118	2.28E-06	1.56E-06	1.08E-06	5.16E-07	2.53E-07	6.95E-08	2.10E-08	1.01E-08	3.92E-09	1.67E-09	1.10E-09	7.20E-10	4.72E-10	3.09E-10
149	3.47E-07	3.19E-07	2.93E-07	2.47E-07	2.09E-07	1.49E-07	9.77E-08	6.41E-08	2.75E-08	1.18E-08	7.76E-09	5.09E-09	3.34E-09	2.19E-09
183	0.00E+00	1.71E-10	3.61E-10	7.36E-10	1.11E-09	1.84E-09	2.73E-09	3.60E-09	5.26E-09	6.84E-09	7.59E-09	8.33E-09	9.04E-09	9.74E-09
195	0.00E+00	1.90E-11	1.89E-11	1.87E-11	1.85E-11	1.81E-11	1.76E-11	1.71E-11	1.62E-11	1.53E-11	1.49E-11	1.45E-11	1.41E-11	1.37E-11
206	3.47E-08	3.45E-08	3.43E-08	3.40E-08	3.36E-08	3.29E-08	3.20E-08	3.11E-08	2.95E-08	2.79E-08	2.71E-08	2.64E-08	2.57E-08	2.50E-08

**Табела 24.** Вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 125 °С добијене оптимизацијом

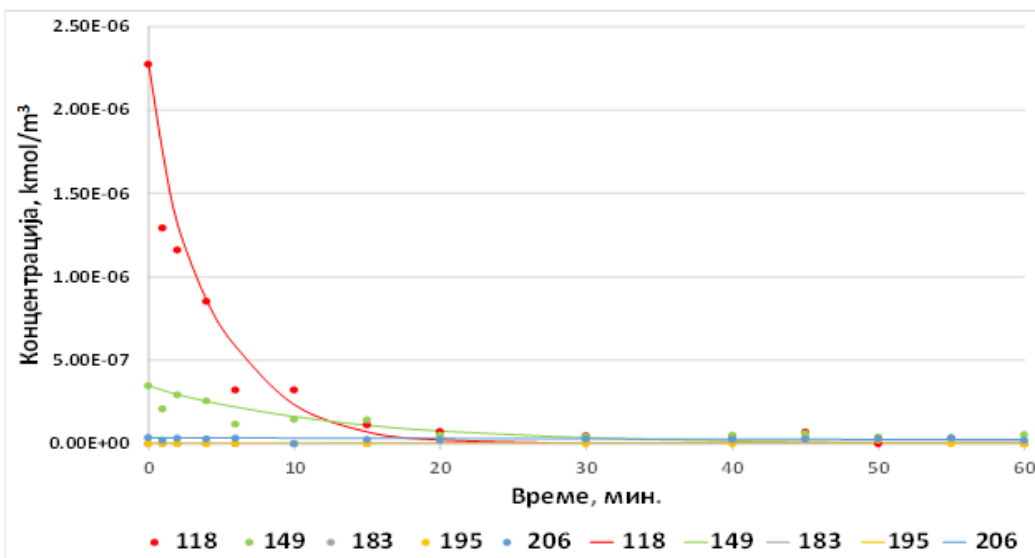
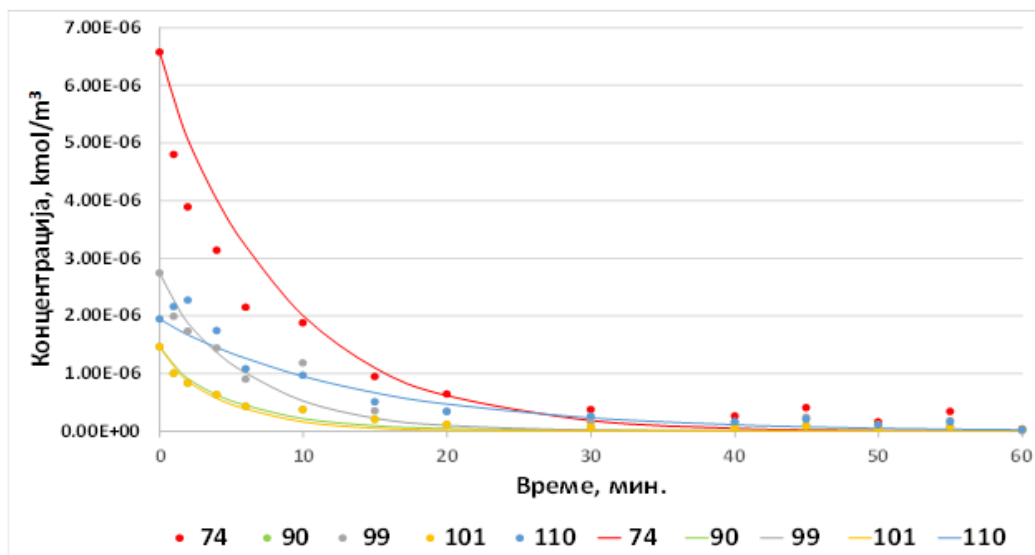
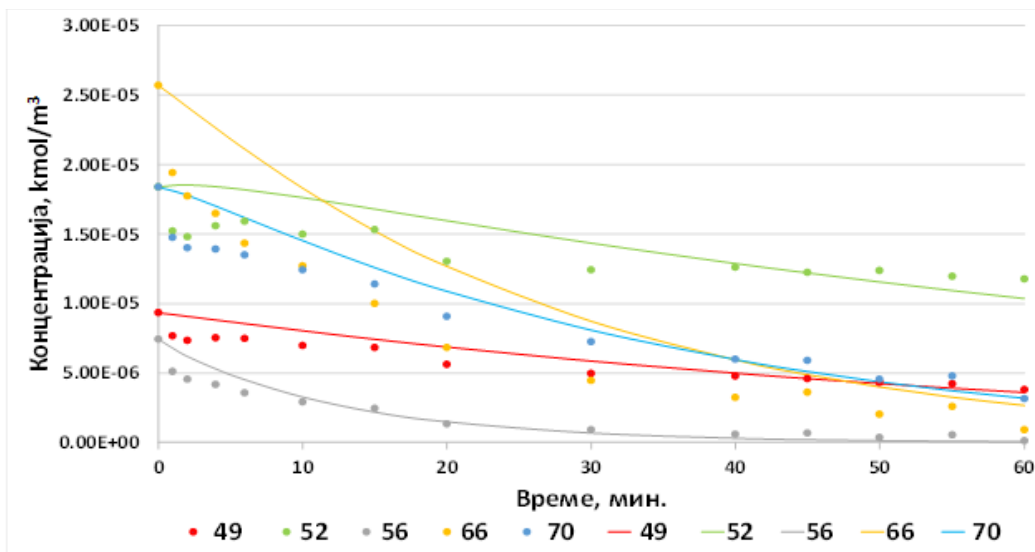
Ознака конгенера	Време, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, $\text{kmol/m}^3$													
5	3.25E-06	2.85E-06	2.71E-06	2.03E-06	1.45E-06	7.75E-07	3.77E-07	1.85E-07	4.46E-08	1.07E-08	5.30E-09	2.63E-09	1.31E-09	6.54E-10
6	5.80E-07	6.74E-07	7.28E-07	5.78E-07	3.77E-07	1.44E-07	4.24E-08	1.25E-08	1.08E-09	9.29E-11	2.73E-11	8.02E-12	2.36E-12	6.93E-13
8	8.12E-07	7.30E-07	6.77E-07	6.23E-07	5.99E-07	5.69E-07	5.15E-07	4.45E-07	3.06E-07	2.00E-07	1.60E-07	1.28E-07	1.02E-07	8.09E-08
9	0.00	2.35E-06	3.22E-06	3.41E-06	2.97E-06	2.01E-06	1.25E-06	8.30E-07	4.09E-07	2.17E-07	1.61E-07	1.20E-07	8.96E-08	6.75E-08
15	4.29E-06	3.74E-06	3.25E-06	1.98E-06	1.08E-06	2.99E-07	5.93E-08	1.18E-08	4.64E-10	1.85E-11	3.71E-12	7.50E-13	1.54E-13	3.21E-14
16	8.56E-06	9.54E-06	8.39E-06	5.29E-06	3.21E-06	1.42E-06	6.83E-07	3.60E-07	1.04E-07	2.99E-08	1.60E-08	8.59E-09	4.61E-09	2.47E-09
17	3.71E-06	3.90E-06	4.03E-06	4.17E-06	4.18E-06	3.96E-06	3.47E-06	2.92E-06	1.96E-06	1.26E-06	1.01E-06	8.04E-07	6.40E-07	5.09E-07
18	1.45E-05	1.44E-05	1.40E-05	1.22E-05	1.01E-05	6.73E-06	4.25E-06	2.85E-06	1.42E-06	7.59E-07	5.63E-07	4.20E-07	3.15E-07	2.37E-07
20	9.56E-06	1.25E-05	1.21E-05	8.57E-06	5.41E-06	2.05E-06	6.02E-07	1.77E-07	1.53E-08	1.32E-09	3.88E-10	1.14E-10	3.35E-11	9.84E-12
31	3.62E-05	3.79E-05	3.69E-05	3.18E-05	2.60E-05	1.61E-05	8.26E-06	4.07E-06	9.29E-07	2.05E-07	9.54E-08	4.44E-08	2.06E-08	9.59E-09
37	7.05E-06	6.94E-06	5.74E-06	3.30E-06	1.77E-06	4.87E-07	9.67E-08	1.92E-08	7.57E-10	3.01E-11	6.06E-12	1.23E-12	2.52E-13	5.28E-14
41	1.30E-05	7.70E-06	4.57E-06	1.61E-06	5.68E-07	7.05E-08	5.20E-09	3.83E-10	2.08E-12	1.13E-14	8.34E-16	6.15E-17	4.54E-18	3.34E-19
44	1.79E-05	1.65E-05	1.49E-05	1.18E-05	9.21E-06	5.63E-06	3.03E-06	1.63E-06	4.70E-07	1.35E-07	7.26E-08	3.89E-08	2.09E-08	1.12E-08
47	2.89E-06	2.53E-06	2.22E-06	1.70E-06	1.31E-06	7.69E-07	3.96E-07	2.04E-07	5.43E-08	1.44E-08	7.45E-09	3.84E-09	1.98E-09	1.02E-09
48	2.89E-06	3.12E-06	2.33E-06	1.01E-06	3.99E-07	6.07E-08	5.73E-09	5.41E-10	4.82E-12	4.29E-14	4.05E-15	3.82E-16	3.61E-17	3.41E-18
49	9.66E-06	8.71E-06	7.86E-06	6.39E-06	5.20E-06	3.44E-06	2.05E-06	1.22E-06	4.34E-07	1.54E-07	9.21E-08	5.49E-08	3.27E-08	1.95E-08
52	1.91E-05	1.88E-05	1.81E-05	1.64E-05	1.47E-05	1.19E-05	9.10E-06	6.97E-06	4.09E-06	2.40E-06	1.83E-06	1.40E-06	1.08E-06	8.23E-07
56	7.00E-06	3.84E-06	1.65E-06	2.40E-07	3.15E-08	4.99E-10	2.73E-12	1.49E-14	4.46E-19	1.34E-23	7.36E-26	4.07E-28	2.28E-30	1.31E-32
66	2.51E-05	1.87E-05	1.36E-05	7.12E-06	3.73E-06	1.02E-06	2.03E-07	4.02E-08	1.59E-09	6.33E-11	1.28E-11	2.59E-12	5.35E-13	1.13E-13
70	1.87E-05	1.53E-05	1.21E-05	7.47E-06	4.60E-06	1.75E-06	5.23E-07	1.56E-07	1.39E-08	1.24E-09	3.71E-10	1.11E-10	3.31E-11	9.90E-12
74	5.80E-06	2.55E-06	1.10E-06	2.03E-07	3.72E-08	1.28E-09	2.97E-11	4.11E-12	4.17E-13	4.51E-14	1.48E-14	4.88E-15	1.61E-15	5.28E-16
90	1.17E-06	4.67E-07	1.97E-07	4.70E-08	1.86E-08	6.36E-09	2.07E-09	6.80E-10	7.36E-11	7.96E-12	2.62E-12	8.61E-13	2.83E-13	9.31E-14
99	2.44E-06	7.03E-07	2.02E-07	1.68E-08	1.39E-09	9.61E-12	1.91E-14	3.79E-17	1.51E-22	6.08E-28	1.24E-30	2.57E-33	5.85E-36	1.09E-38
101	1.17E-06	3.67E-07	1.15E-07	1.14E-08	1.13E-09	1.11E-11	3.44E-14	1.06E-16	1.02E-21	9.85E-27	3.09E-29	9.80E-32	3.19E-34	1.11E-36
110	3.21E-06	6.83E-07	1.45E-07	6.55E-09	2.96E-10	6.02E-13	2.61E-16	1.13E-19	2.19E-26	4.50E-33	2.73E-36	1.06E-38	-1.03E-39	2.54E-41
118	1.68E-06	2.16E-07	2.82E-08	9.57E-10	3.34E-10	1.34E-10	4.41E-11	1.45E-11	1.57E-12	1.70E-13	5.59E-14	1.84E-14	6.04E-15	1.99E-15
149	2.05E-07	1.64E-07	1.31E-07	8.42E-08	5.40E-08	2.22E-08	7.29E-09	2.40E-09	2.60E-10	2.81E-11	9.23E-12	3.04E-12	9.99E-13	3.29E-13
183	2.92E-08	2.94E-08	2.96E-08	3.01E-08	3.06E-08	3.16E-08	3.27E-08	3.38E-08	3.59E-08	3.78E-08	3.87E-08	3.96E-08	4.05E-08	4.13E-08
195	0.00	4.91E-11	4.91E-11	4.84E-11	4.77E-11	4.64E-11	4.47E-11	4.32E-11	4.02E-11	3.75E-11	3.62E-11	3.49E-11	3.37E-11	3.25E-11
206	3.50E-08	3.48E-08	3.45E-08	3.40E-08	3.35E-08	3.26E-08	3.15E-08	3.04E-08	2.83E-08	2.63E-08	2.54E-08	2.45E-08	2.37E-08	2.29E-08

**Табела 25.** Вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 145 °C добијене оптимизацијом

Ознака конгенера	Време, мин.													
	0	1	2	4	6	10	15	20	30	40	45	50	55	60
	Концентрација, $\text{kmol/m}^3$													
5	2.53E-06	3.17E-06	2.82E-06	1.80E-06	1.05E-06	3.49E-07	8.78E-08	2.20E-08	1.38E-09	8.69E-11	2.18E-11	5.47E-12	1.37E-12	3.44E-13
6	6.80E-07	6.20E-07	5.01E-07	2.61E-07	1.33E-07	3.45E-08	6.39E-09	1.18E-09	4.07E-11	1.40E-12	2.59E-13	4.79E-14	8.87E-15	1.64E-15
8	6.32E-07	6.12E-07	6.16E-07	6.07E-07	5.58E-07	4.08E-07	2.46E-07	1.43E-07	4.71E-08	1.54E-08	8.82E-09	5.05E-09	2.89E-09	1.65E-09
9	2.02E-07	6.47E-06	1.15E-05	1.70E-05	1.80E-05	1.46E-05	8.89E-06	4.89E-06	1.30E-06	3.15E-07	1.53E-07	7.33E-08	3.49E-08	1.65E-08
15	3.81E-06	3.62E-06	2.76E-06	1.21E-06	4.77E-07	7.25E-08	6.85E-09	6.46E-10	5.76E-12	5.14E-14	4.85E-15	4.58E-16	4.32E-17	4.08E-18
16	7.60E-06	8.55E-06	7.25E-06	4.08E-06	2.11E-06	5.90E-07	1.36E-07	3.31E-08	2.02E-09	1.24E-10	3.08E-11	7.62E-12	1.89E-12	4.68E-13
17	3.30E-06	3.61E-06	3.69E-06	3.45E-06	3.01E-06	2.07E-06	1.22E-06	7.05E-07	2.31E-07	7.58E-08	4.33E-08	2.48E-08	1.42E-08	8.12E-09
18	1.27E-05	1.29E-05	1.15E-05	7.83E-06	5.06E-06	2.16E-06	7.99E-07	3.12E-07	5.21E-08	9.12E-09	3.84E-09	1.62E-09	6.86E-10	2.90E-10
20	8.40E-06	1.00E-05	7.62E-06	3.92E-06	2.00E-06	5.18E-07	9.59E-08	1.78E-08	6.10E-10	2.09E-11	3.88E-12	7.19E-13	1.33E-13	2.47E-14
31	2.87E-05	2.86E-05	2.55E-05	1.76E-05	1.12E-05	4.09E-06	1.08E-06	2.76E-07	1.77E-08	1.12E-09	2.84E-10	7.16E-11	1.80E-11	4.55E-12
37	5.38E-06	4.67E-06	3.22E-06	1.32E-06	5.17E-07	7.83E-08	7.39E-09	6.98E-10	6.22E-12	5.55E-14	5.24E-15	4.95E-16	4.67E-17	4.41E-18
41	8.51E-06	4.64E-06	2.53E-06	7.54E-07	2.24E-07	1.99E-08	9.62E-10	4.65E-11	1.09E-13	2.54E-16	1.23E-17	5.93E-19	2.87E-20	1.39E-21
44	1.47E-05	1.18E-05	9.02E-06	5.21E-06	2.99E-06	9.80E-07	2.43E-07	6.02E-08	3.70E-09	2.27E-10	5.63E-11	1.39E-11	3.46E-12	8.57E-13
47	2.29E-06	1.59E-06	1.11E-06	5.35E-07	2.59E-07	6.05E-08	9.84E-09	1.60E-09	4.23E-11	1.12E-12	1.82E-13	2.96E-14	4.81E-15	7.82E-16
48	2.29E-06	1.76E-06	7.95E-07	1.31E-07	2.07E-08	5.16E-10	5.12E-12	5.07E-14	4.98E-18	4.90E-22	4.85E-24	4.81E-26	4.77E-28	4.73E-30
49	8.49E-06	6.35E-06	4.76E-06	2.67E-06	1.50E-06	4.70E-07	1.11E-07	2.61E-08	1.44E-09	8.00E-11	1.88E-11	4.43E-12	1.04E-12	2.46E-13
52	1.74E-05	1.52E-05	1.28E-05	9.09E-06	6.45E-06	3.24E-06	1.37E-06	5.81E-07	1.04E-07	1.87E-08	7.90E-09	3.35E-09	1.42E-09	6.00E-10
56	4.11E-06	5.99E-07	5.61E-08	3.83E-10	2.45E-12	9.81E-17	3.11E-22	9.89E-28	9.98E-39	1.01E-49	3.20E-55	1.02E-60	3.24E-66	1.03E-71
66	1.77E-05	1.13E-05	7.03E-06	2.74E-06	1.06E-06	1.61E-07	1.52E-08	1.44E-09	1.28E-11	1.14E-13	1.08E-14	1.02E-15	9.61E-17	9.07E-18
70	1.46E-05	9.24E-06	5.71E-06	2.18E-06	8.31E-07	1.21E-07	1.09E-08	9.78E-10	7.90E-12	6.39E-14	5.74E-15	5.16E-16	4.64E-17	4.17E-18
74	3.35E-06	1.42E-06	5.61E-07	8.74E-08	1.36E-08	3.31E-10	3.17E-12	3.04E-14	2.81E-18	2.59E-22	2.49E-24	2.39E-26	2.30E-28	2.21E-30
90	6.58E-07	9.07E-08	2.58E-08	3.79E-09	5.97E-10	1.48E-11	1.47E-13	1.45E-15	1.41E-19	1.38E-23	1.36E-25	1.35E-27	1.33E-29	1.31E-31
99	1.73E-06	1.88E-07	2.05E-08	2.44E-10	2.89E-12	4.06E-16	6.23E-21	9.55E-26	2.24E-35	5.27E-45	8.08E-50	1.24E-54	1.90E-59	2.91E-64
101	6.58E-07	5.75E-08	5.04E-09	3.86E-11	2.95E-13	1.73E-17	8.89E-23	4.56E-28	1.20E-38	3.17E-49	1.63E-54	8.35E-60	4.29E-65	2.21E-70
110	1.52E-06	4.72E-08	1.46E-09	1.40E-12	1.34E-15	1.24E-21	3.52E-29	1.00E-36	8.14E-52	6.65E-67	1.91E-74	5.48E-82	1.58E-89	4.64E-97
118	8.68E-07	7.83E-10	3.10E-10	4.88E-11	7.70E-12	1.92E-13	1.89E-15	1.87E-17	1.82E-21	1.78E-25	1.76E-27	1.74E-29	1.71E-31	1.69E-33
149	3.36E-07	1.34E-07	5.30E-08	8.36E-09	1.32E-09	3.28E-11	3.24E-13	3.20E-15	3.12E-19	3.05E-23	3.01E-25	2.97E-27	2.94E-29	2.90E-31
183	0.00E+00	2.93E-10	6.55E-10	1.37E-09	2.07E-09	3.42E-09	5.04E-09	6.57E-09	9.40E-09	1.20E-08	1.31E-08	1.43E-08	1.53E-08	1.63E-08
195	0.00E+00	7.24E-11	7.21E-11	7.06E-11	6.92E-11	6.63E-11	6.29E-11	5.97E-11	5.38E-11	4.84E-11	4.59E-11	4.36E-11	4.13E-11	3.92E-11
206	3.50E-08	3.46E-08	3.43E-08	3.36E-08	3.29E-08	3.15E-08	2.99E-08	2.84E-08	2.55E-08	2.30E-08	2.18E-08	2.07E-08	1.96E-08	1.86E-08

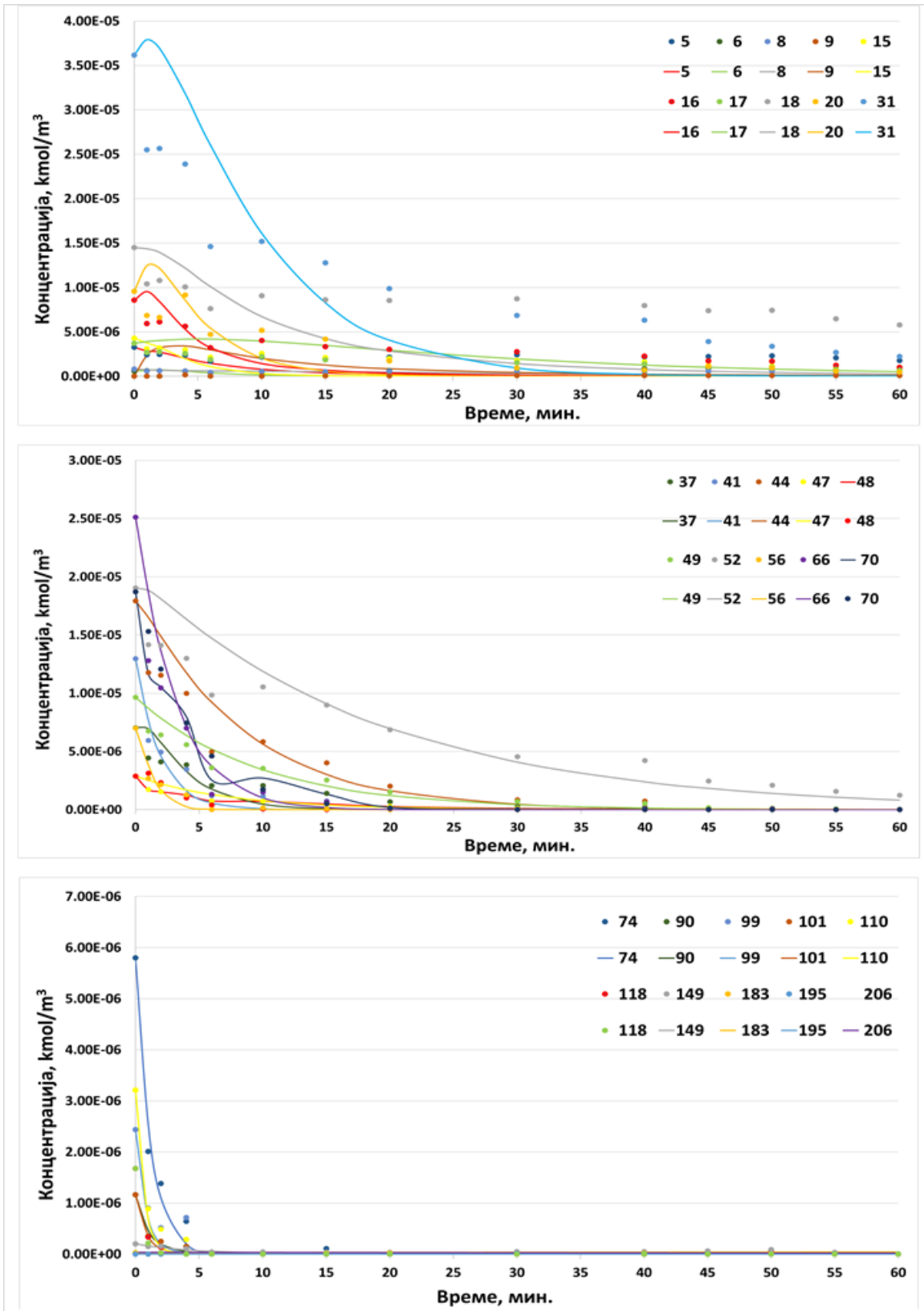


Слика 50. Поређење концентрација ПХБ конгенера (5-48) добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 102 °С

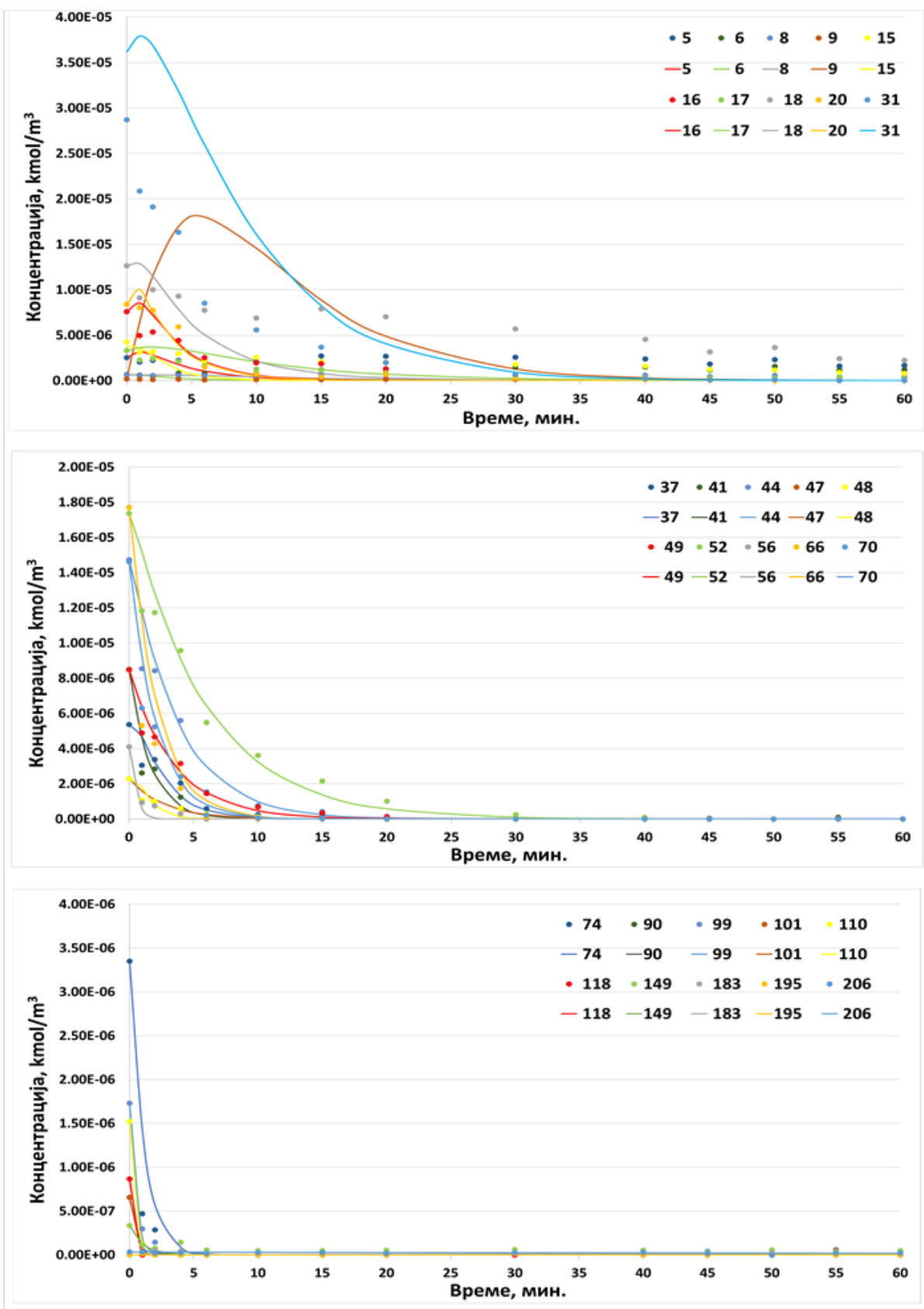


Слика 51. Поређење концентрација ПХБ конгенера (49-206) добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 102 °С





Слика 52. Поређење концентрација ПХБ конгенера добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 125 °С



Слика 53. Поређење концентрација ПХБ конгенера добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 145 °С

Функција циља, **једначина 58**, представља минимално одступање резултата модела од експерименталних резултата (исказани као концентрације хемијских врста):

$$Error = \sum_i \frac{\sum_j |c_{i,j}^{Exp} - c_{i,j}^{Model}|}{\bar{c}_i^{Exp}} \times 100 \quad (58)$$

Где се индекс „i“ се односи на хемијска једињења ПХБ конгенере, а индекс „j“ се односи на време реакције.

**Табела 26.** Одступање резултата модела од експериментално добијених концентрација појединачних конгенера

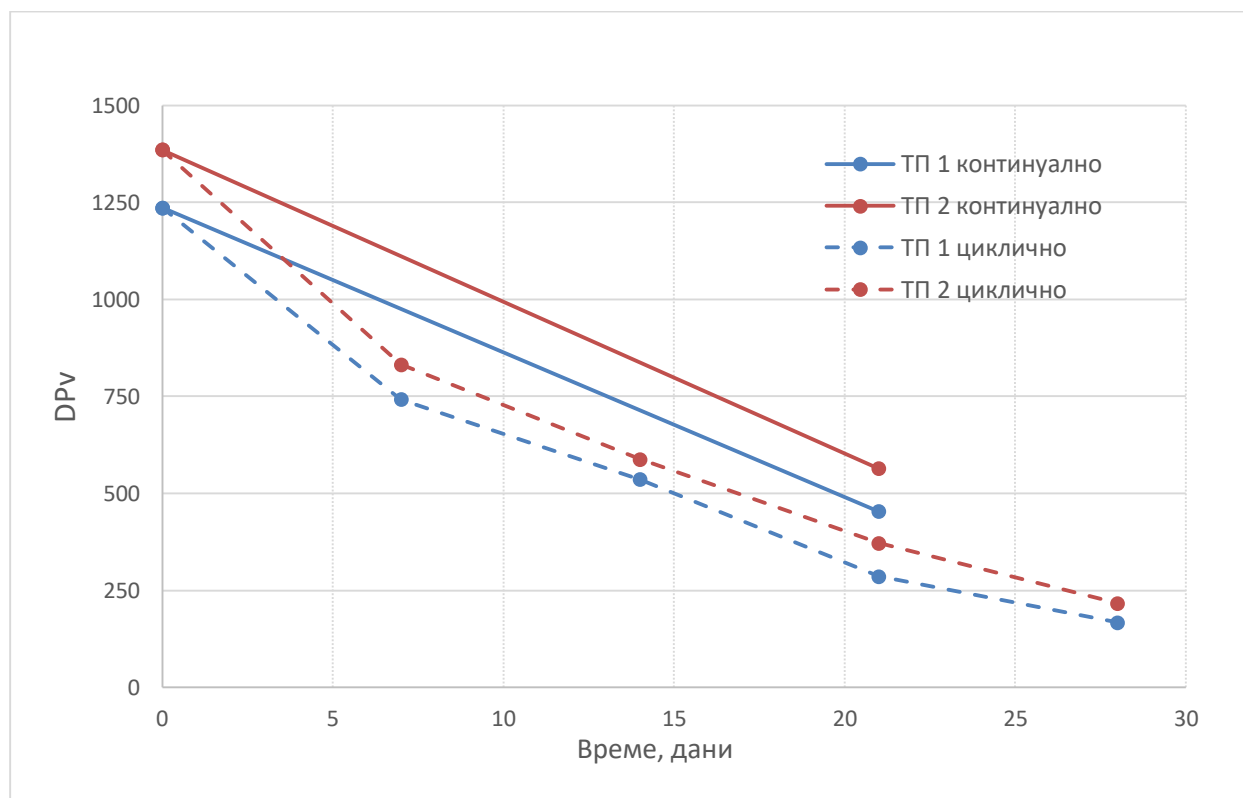
Ознака Конгенера	Температура реакције		
	102 °C	125 °C	145 °C
5	3,02	6,33	8,46
6	3,88	7,62	7,96
8	2,33	6,04	8,17
9	3,52	13,08	11,85
15	5,31	4,35	2,85
16	2,59	3,07	1,58
17	3,71	3,49	2,27
18	1,81	4,40	3,82
20	2,28	2,66	0,74
31	1,94	2,01	0,85
37	2,96	1,40	0,90
41	1,59	0,52	0,36
44	1,44	0,93	0,39
47	2,69	1,22	0,68
48	2,69	1,22	0,68
49	1,38	0,99	0,44
52	1,22	1,13	0,43
56	1,04	0,42	0,33
66	1,05	0,36	0,26
70	1,07	0,50	0,26
74	0,87	0,27	0,16
90	0,90	0,30	0,12
99	1,03	0,50	0,19
101	0,93	0,30	0,15
110	0,94	0,28	0,10
118	0,59	0,18	0,07
149	1,43	1,97	1,99
183	4,82	6,92	5,08
195	2,62	2,18	3,00
206	2,55	1,77	2,61

У Табели 26 су приказане добијене вредности одступања модела од експериментално добијених концентрација на температурама реакције дехлоринације. Одступање модела су мања од 10% за све три температуре, једино је за ПХБ конгенер са ознаком 9 на вишим температурама реакције (125 °C и 145 °C) дошло до мало већег одступања. За ПХБ конгенере који припадају Сегментима 1-4 (ознаке 18, 31, 41, 44, 52, 66, 70), за које је карактеристичан мањи број атома хлора везаних за бифенилни прстен и чији је удео у почетном уљу био највећи (концентрације појединачних ПХБ конгенера су износиле од 5-12 mg/kg) одступање модела је мање од 5.

### 4.3 Механизми деградације изолационог система енергетских трансформатора

#### 4.3.1 Резултати експеримената у циљу успостављања нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације

Резултати припремних експеримената, приказани на **Слици 54**, су показали да постоји разлика у брзини деградације папирне изолације при континуалном и цикличном старењу код два термички побољшана папира у минералном уљу на температури од 160 °C [89].



**Слика 54.** Промена DPv током континуалног и цикличног старења на температури од 160 °C

Деградација папирне изолације је праћена одређивањем DPv пре и по завршетку периода вештачког старења код континуалних експеримената, док је код цикличних DPv одређиван и по завршетку сваког циклуса, на седам дана. После 21 дана цикличног старења, DPv вредности су биле ниже за обе врсте папира, односно брзина старења је била већа 1,5-1,6 пута него код експеримената који су спроведени континуално. Дицијандиаמיד (DICU) индекс папира ТП 1 је износио 0,04 док је за ТП 2 износио 0,15 [90]. DICU адитив успорава деградацију целулозне изолације разлагањем на друге продукте. Исте врсте папира су испитиване у претходно рађеним експериментима вештачког старења [90] на температури од 140 °C са високим садржајем влаге у папиру (око 3%) у четири циклуса. У оквиру ових експеримената утврђено је спорије старење ТП2 у поређењу са ТП1 папиром што одговара већој почетној вредности DICU индекса код овог папира, који указује на већи садржај једињења азота који штите папир. Већи садржај азотних једињења неутрализује продукте деградације и на тај начин чува папирну изолацију [91]-[93]. Како су експерименти вештачког старења рађени у веома кратким периодима, а утврђено је да DICU индекс врло брзо падне на вредност испод границе детекције, DICU индекс није праћен током експеримента [90], [91]. Деградација папира са већом почетном вредношћу DICU индекса

и након пада његове вредности остаје мање интензивна, јер папир настављају да штите друга азотна једињења која нису више у облику DICU адитива.

Резултати тестова на температури од 160 °C указују да су у случају ТП папира импрегнисаних природним естром била потребна дугачка времена старења папирне изолације како би се достигао задат критеријум за вредност DPv. Из тог разлога је у даљим тестовима температура старења подигнута на 170 °C. ТП папир су подвргнути овом тесту током 672 часа и 1344 часа. У циљу убрзања процеса деградације папира уведен је повишен садржај воде у папирној изолацији. Резултати садржаја воде у папиру и пресборду као и вредности DPv после сваког циклуса су приказане у Табели 27.

**Табела 27.** Садржај воде у папиру и пресборду и вредности DPv за сув и влажан систем на 170 °C са односом 10% целулоза/уље (5% папир + 5% пресборд, 10% папир)

Изолациони систем			Сув			Влажан			Влажан (папир)
			Садржај воде, %		DPv	Садржај воде, %		DPv	DPv
течност	папир	Време, сати	папир	пресборд		папир	пресборд		
Минерално уље	ТП1	почетно	0,35	0,11	1236	3,32	3,10	1236	1236
		192	2,00	1,10	426	8,93	8,43	94	236
		336	1,74	0,60	220				118
		504	3,66	2,06	147				
		672	12,26	4,67	75				
	ТП2	почетно	0,44	0,11	1385	3,14	3,10	1385	
		192	1,45	0,70	557	5,00	6,00	152	
		336	0,21	0,24	417				
		504	1,44	0,65	318				
		672	3,51	1,73	192				
Природни естар	ТП1	почетно	0,41	0,13	1249	3,56	3,37	1249	1249
		192	0,97	0,23	516	0,57	0,07	353	304
		336	0,33	0,11	385	0,92	0,22	312	244
		504	0,64	0,15	326	0,70	0,39	239	238
		672	0,33	0,19	260	0,94	0,24	209	
		840	0,93	0,24	239	1,10	0,42		
		1008	0,43	0,32	208				
	ТП2	почетно	0,41	0,13	1417	3,40	3,37	1417	1417
		192	0,78	0,18	547	0,60	0,20	427	420
		336	0,28	0,13	420	0,68	0,29	314	335
		504	0,23	0,24	372	0,53	0,24	272	296
		672	0,15	0,15	322			256	
		840	0,37	0,16	308				
		1008	0,45	0,14	294				
	1176	0,84	0,17	267					
	1344	1,28	0,25	239					

Поређењем различитих система, утврђено је да је деградација папира била очекивано убрзана при повишеном садржају воде (посебно код система са минералним уљем), али такође и у присуству пресборда, што је највероватније последица лакше миграције воде из пресборда у

папир [49]. Овај ефекат није примећен у случају природног естра, услед доминантнијег ефекта исушивања целулозне изолације у случају старења са природним естрима због утрошка воде у реакцији хидролизе естара. Око два пута брже старење је примећено код влажних система у односу на оне са ниским садржајем воде. У случају старења ТП папира импрегнисаних минералним уљем разлика у садржају воде у папиру је значајна. Код ТП2, са већим D<sub>Pv</sub> индексом, измерен је нижи садржај воде, због њеног утрошка у реакцији са амидима [90].

Имајући у виду да пресборд није подвргнут високим температурама приликом примене у трансформаторима, а да је на основу добијених резултата експеримената утврђено да може изазвати различите миграције у систему уље/папир, даљи експерименти су припремани без пресборда. На овај начин биће омогућено боље поређење квалитета испитиване папирне изолације.

Утицај температуре је даље испитиван старењем система са ТП 1 папиром у минералном уљу и природном естру на температури од 180 °С. Приказани резултати указују на чињеницу да је при овој температури преовладава пиролитичка деградација, без видљивог утицаја механизма хидролизе и оксидације. Време старења Утицај бакра као катализатора на деградацију папирне изолације импрегнисане са оба уља такође није био значајан, **Табела 28**.

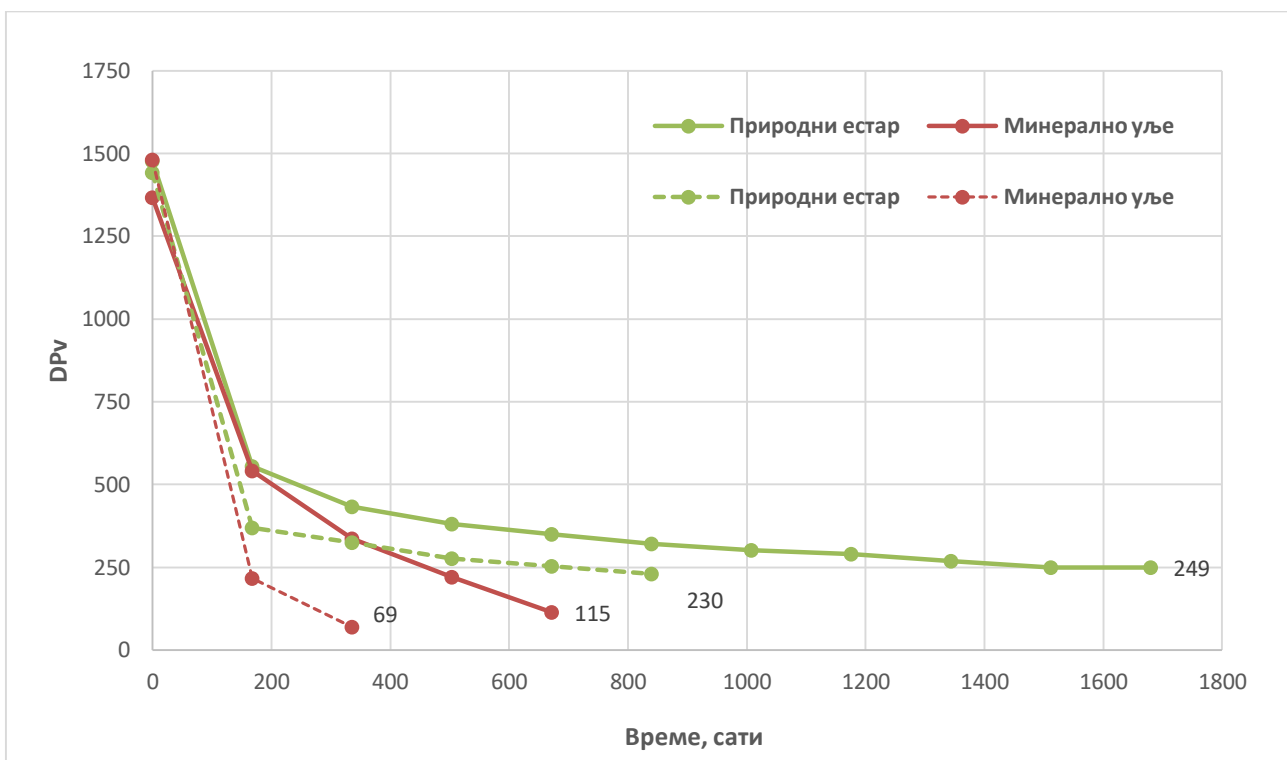
**Табела 28.** D<sub>Pv</sub> вредности папира: само папир и папир/бакар на температури од 180 °С

Изолациони папир	Изолациона течност	Време, сати	D <sub>Pv</sub>	
			Само папир	Папир и бакар
ТП 1	Минерално уље	0	1236	1236
		192	299	281
		336	167	146
		0	1249	1249
		192	364	378
		336	299	300
	Природни естар	504	266	249
		672	237	238
		840	210	218

#### 4.3.1.1 Утицај присуства воде на брзину деградације папирне изолације

На основу резултата добијених у припремним експериментима, одређени су параметри и начин поставке експеримената у циљу развоја нове методе испитивања квалитета термички побољшаних папира и нормалног Крафт изолационог папира. Систем папир-уље испитиван је у циклусима на две различите температуре у присуству кисеоника и бакра. Експерименти су рађени са ниским и високим садржајем воде у целулози. Прва експериментална поставка подразумевала је сув папир са почетним вредностима воде испод 0,5%, а друга овлажен папир са почетном вредношћу воде од 3–3,5%. Температуре старења за нормалан Крафт папир и ТП папир су износиле редом, 150 °С и 170 °С. Температура од 170 °С је одабрана као оптимална за поређење различитих типова папира са прихватљивом дужином трајања теста.

Број циклуса за постизање D<sub>Pv</sub> ≤ 250 ТП 3 папира је био између 3 и 11 за различите системе уље/папир и почетне нивое влаге. Карактеристике папира и уља су мерене након сваког циклуса и на крају експеримента вештачког старења. Промена D<sub>Pv</sub> током експеримента за ТП 3 папира у сувим и влажним (испрекидана линија) условима приказан је на **Слици 55**.



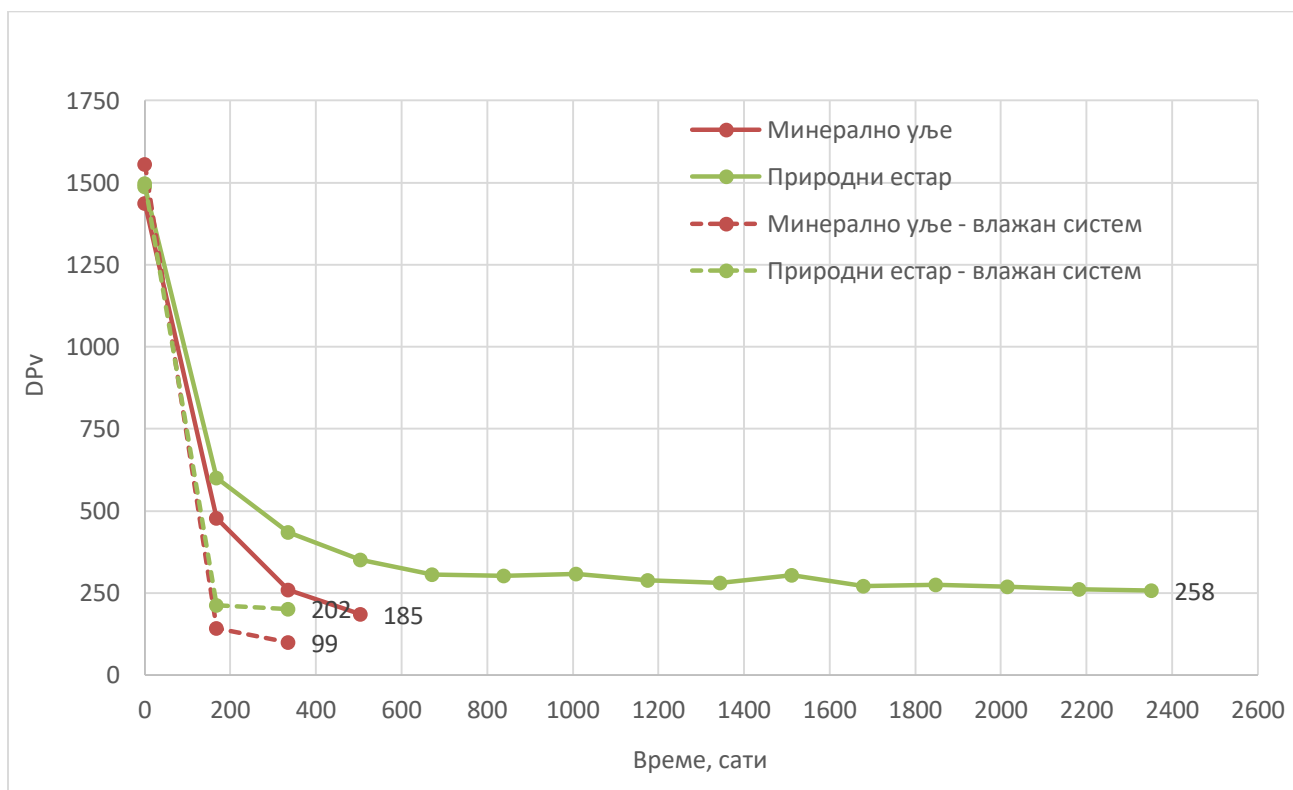
**Слика 55.** DPv вредност ТПЗ папира током старења на температури 170 °C са различитим изолационим течностима, са ниским и високим (испрекидана линија) садржајем воде

Деградација изолације је била бржа у систему са минералним уљем. Већ после 504 сата DPv вредност је била испод 250. У систему са природним естром гранична DPv вредност је постигнута после 1344 сата грејања. После првог циклуса старења у трајању од 168 сата, DPv вредност је смањена од 37-40% за све системе. Овакав тренд се наставља у случају старења папира у минералном уљу, док је брзина старења папира у природним естарима значајно смањена. Период старења је 2,5 пута краћи у случају система са повишеним садржајем воде. После 168 часова старења у природном естру DPv вредност је била испод 400, док је за исти период старења у минералном уљу већ достигла граничну вредност.

Влажни системи са природним естрима старе спорије од система са минералним уље, због веће растворљивости воде у естрима, способности да апсорбују више воде и да на тај начин одрже целулозну изолацију сувом (Слика 55). Старење влажног ТП 3 папира са природним естром било је брже за 2–2,2 пута у поређењу са старењем у сувом систему, док је за исту експерименталну поставку старење у минералном уљу било и до три пута брже.

У случају старења Крафт нормалног папира, примећена је значајна разлика у брзинама старења сувог и влажног система са природним естром (Слика 56; влажан систем – испрекидане линије). Најнижа вредност DPv је постигнута са минералним уљем, али су, након првог циклуса (168 ч), оба система папир/уље достигла DPv испод 250.



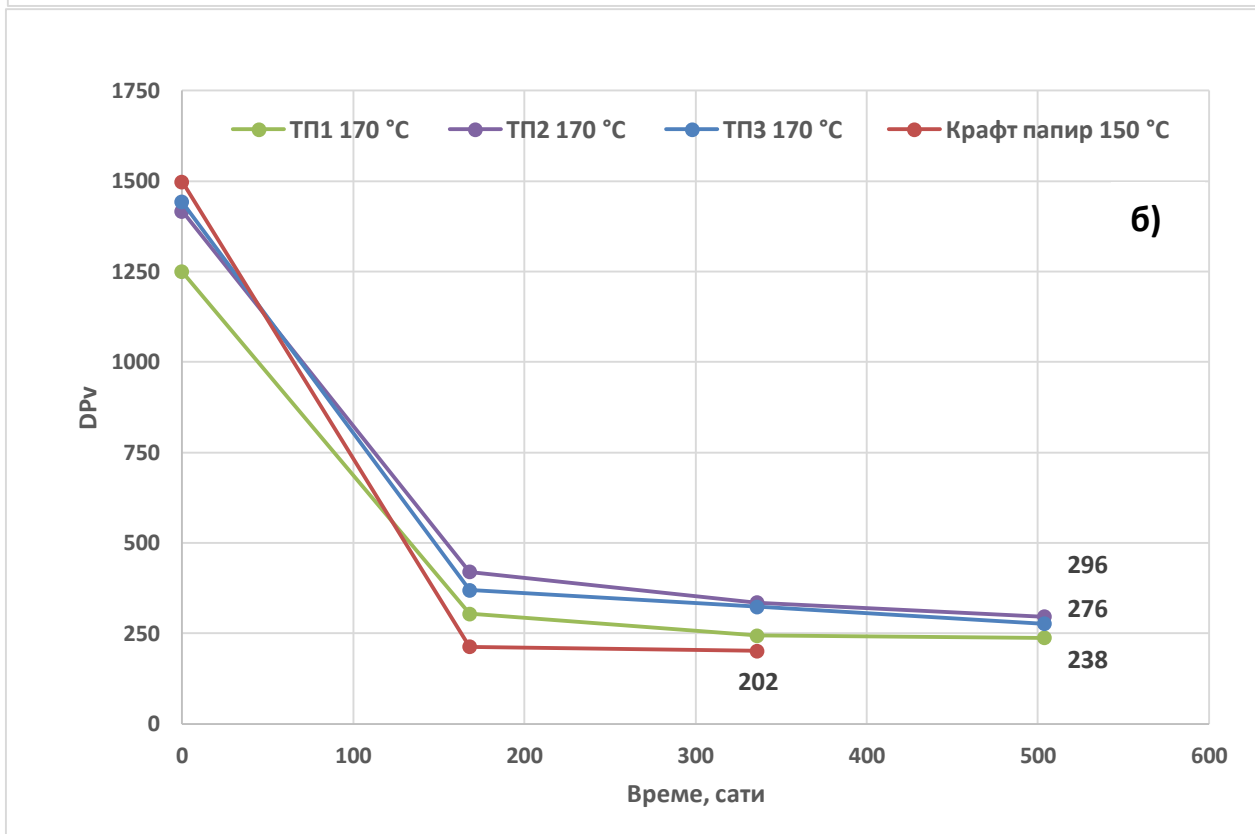
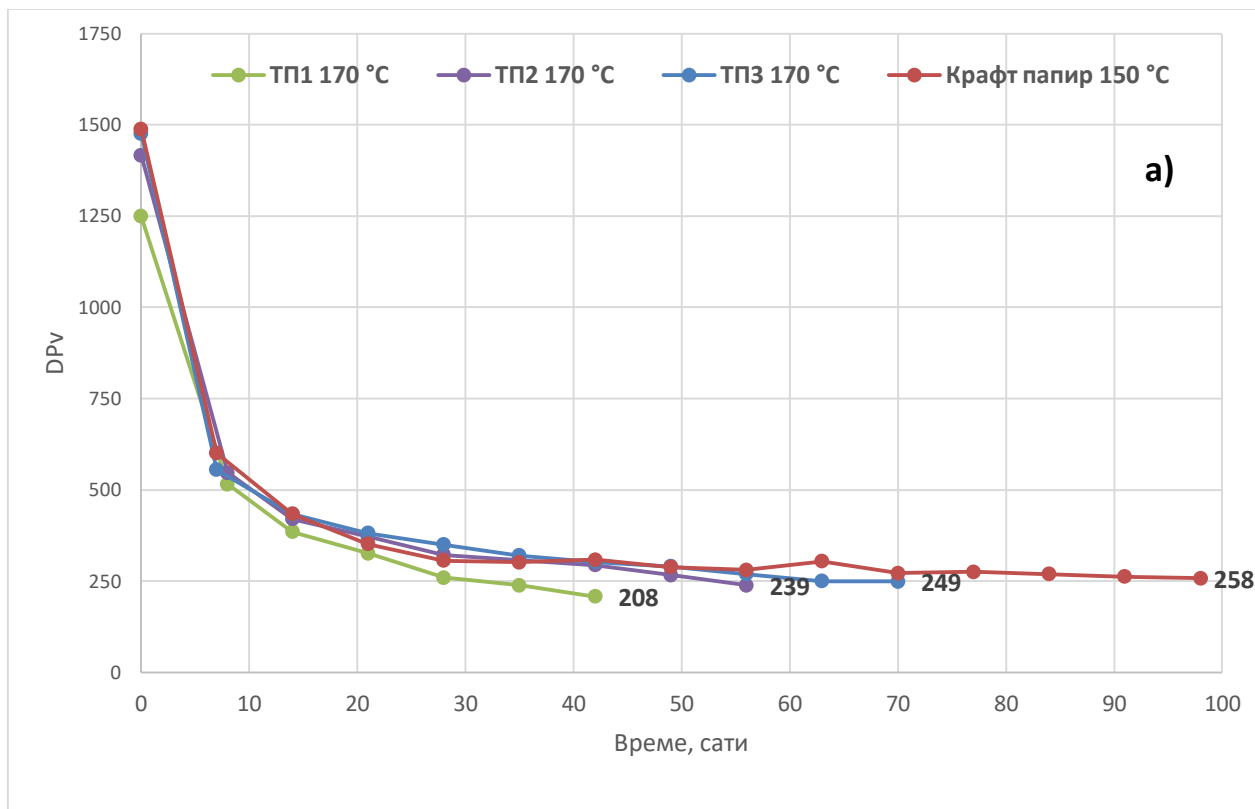


**Слика 56.** DPv вредност нормалног Крафт папира током старења на температури 150 °C са различитим изолационим течностима, са ниским и високим (испрекидана линија) садржајем воде

Занимљиво је запазити да старење нормалног Крафт папира у природном естру има сличан тренд као ТП папир на 170 °C. DPv сувог крафт папира импрегнисаног минералним уљем имао је вредност 259 након 336 сати старења, док је седам пута дужи период био потребан да се достигну граничне вредности DPv око 250 у случају старења у природном естру (2352 сати).

Приказани резултати указују на чињеницу да природни естри у значајној мери продужавају век коришћеног нормалног Крафт и ТП папира, наручито у сувим системима, што се слаже са наводима у литератури. Код влажних система разлика у брзини старења папира у минералном уљу и природном естру се смањује, наручито у случају крафт папира где је та разлика готово безначајна.

На **Слици 57** је приказан процес деградације у системима са ниским и повишеним садржајем воде и природним естрима за различите ТП папире на 170 °C и нормални Крафт папир на 150 °C. Добијени резултати указују да је могуће, на основу примењеног убрзаног теста старења, направити разлику између ТП папира различитих перформанси. Разлика у паду вредности DPv је евидентна. ТП 2 и ТП 3 старије старе у односу на ТП 1. Вредности DPv папира ТП 2 и ТП 3 остале су преко 250 јединица када је у питању систем са већим садржајем воде, док је ТП 1 папир достигао ниску DPv вредност након другог циклуса старења (336 сати). Овакаве промене DPv вредност се могу приписати мањем садржају азотних једињења у ТП 1 папиру у односу на папире ТП 2 и ТП 3. Једињења на бази азота која се додају при производњи папира успоравају процес старења и неутралишу киселине које пропадају старење целулозе [90], [92], [93]. У случају старења Крафт папира на температури од 150 °C, гранична DPv вредност је достигнута већ након првог циклуса код система већим садржајем воде, док у сувом систему природни естар у значајној мери продужава животни век папира.

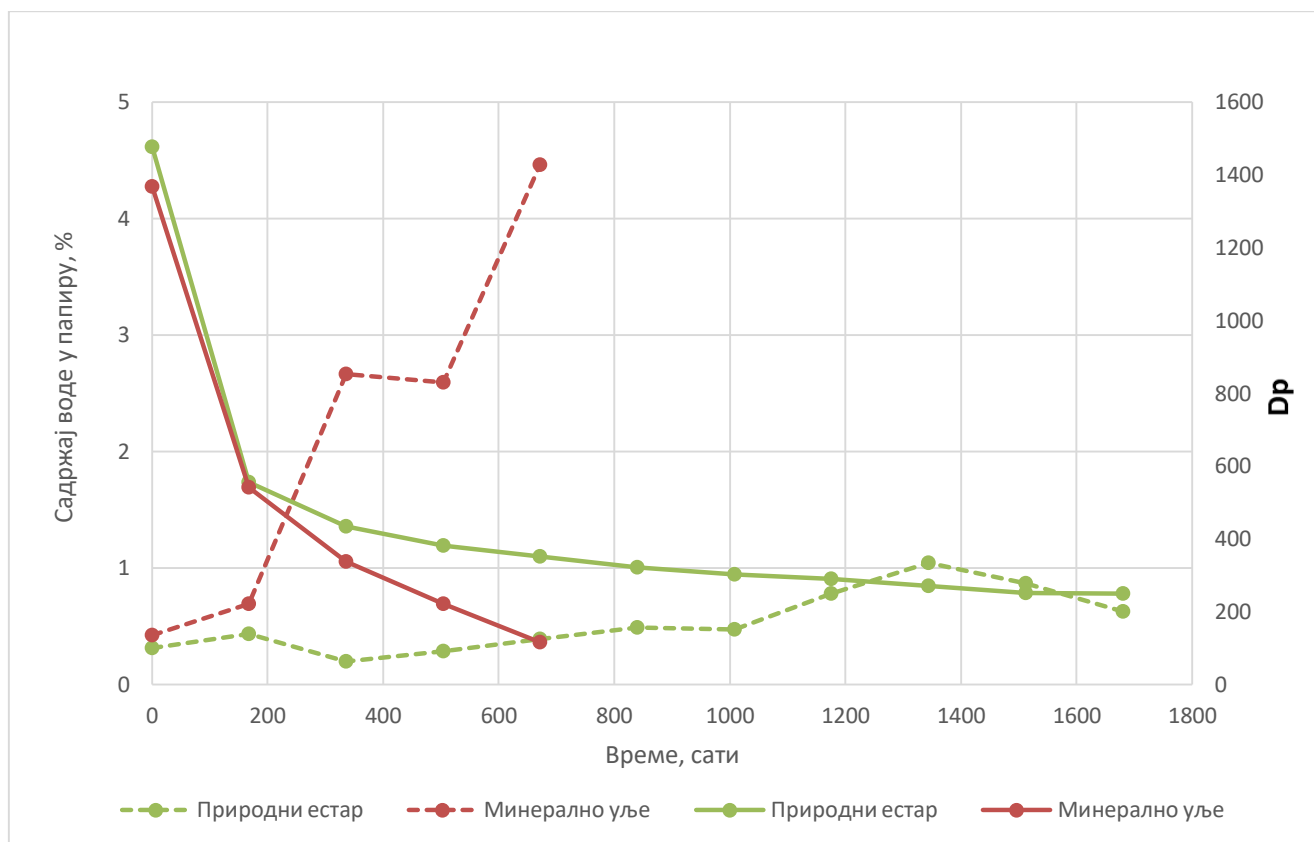


**Слика 57.** DPv нормалног Крафт папира и ТП папира током старења са природним естром на температурама 150 °C и 170 °C у систему са а) ниским, б) високим садржајем влаге

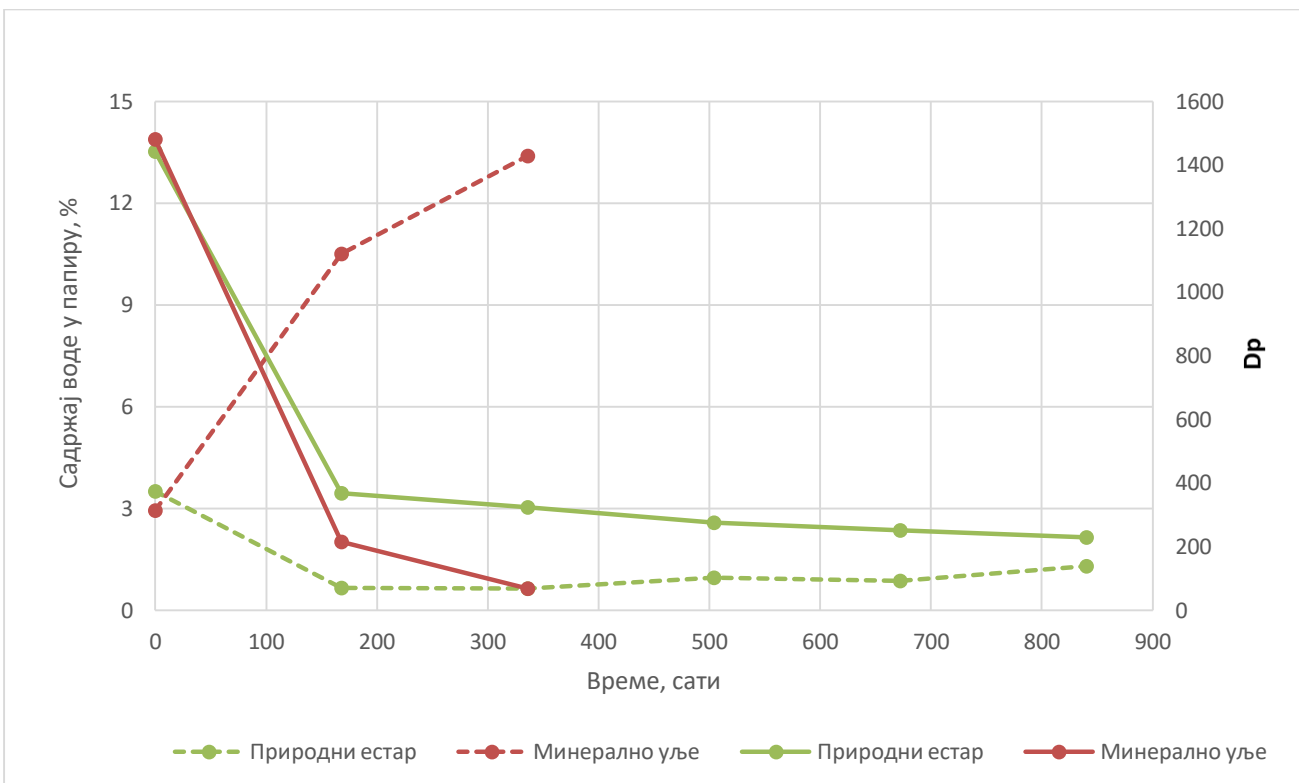
Промена садржаја воде у папиру током старења, заједно са  $DP_v$ , приказана је испрекиданим линијама на **Сликама 58-61**.

До повећања садржаја воде дошло је у случају старења папира у минералном уљу, јер се интензивнијом деградацијом папира ствара већа количина воде која даље убрзава деградацију, што се у коначном исходу одразило на пад вредности  $DP_v$ . И за суви и за влажни систем, садржај воде у ТП папиру на крају је био много већи, преко 5% за суви систем и преко 10% за влажни систем у односу на почетне вредности садржаја воде. За разлику од система са минералним уљем, садржај воде у папиру уроњеном у природни естар (влажни систем) се непрекидно смањивао. На крају периода старења, садржај воде у влажном папиру је опао са 3% на 1,3%. Дехидрација папира је била подстакнута утрешком воде у хидролизи естра и имала је позитиван утицај на успоравање брзине деградације папира. Исто понашање је примећено и у систему са нормалним Крафт папиром (**Слика 60 и 61**).

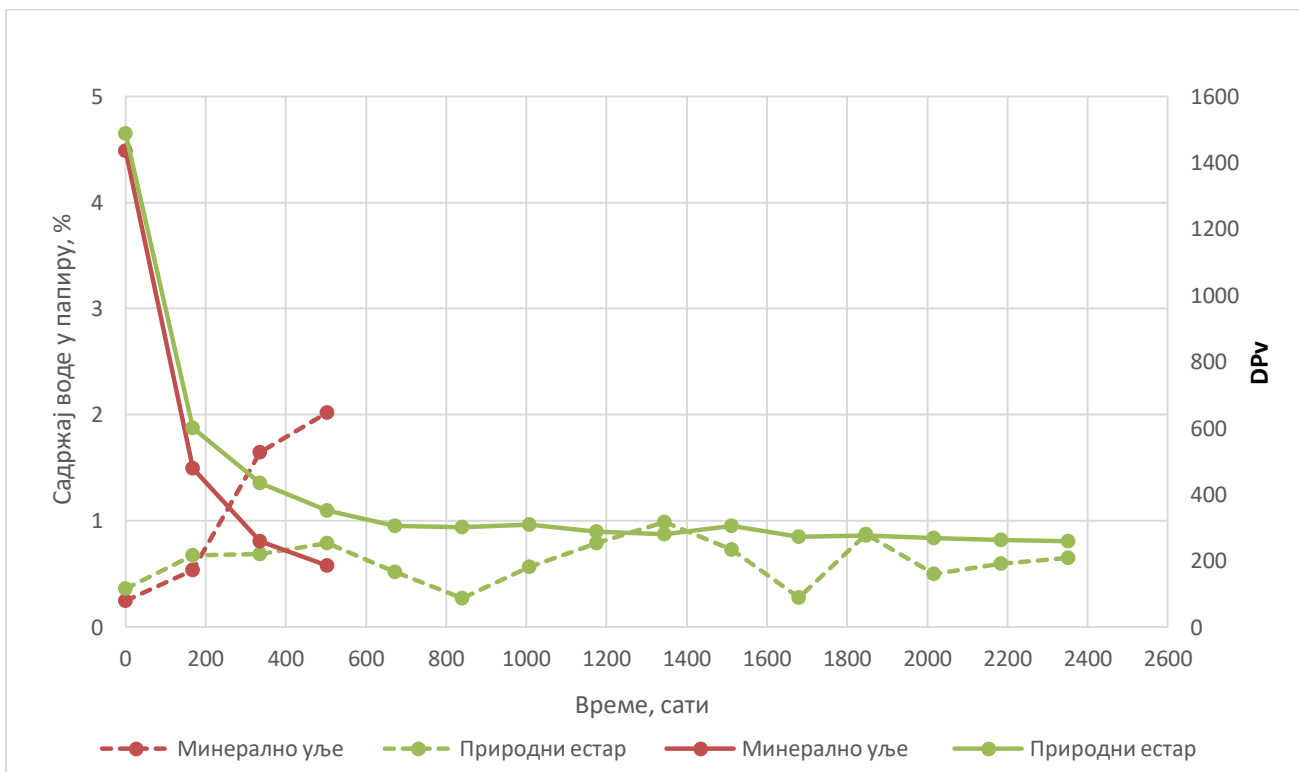
Утицај старења у затвореним системима се огледа у томе што у системима са минералним уљем приметан константан пораст садржаја воде у папиру, док је у системима са природним естром изражена дехидратација папира. Код система са већим садржајем воде разлика у старењу ТПЗ у различитим изолационим течностима је мање изражена, у односу на системе са ниском овлаженошћу, чему највероватније доприносе адитиви у ТП папиру који везују воду и успоравају деградацију папира.



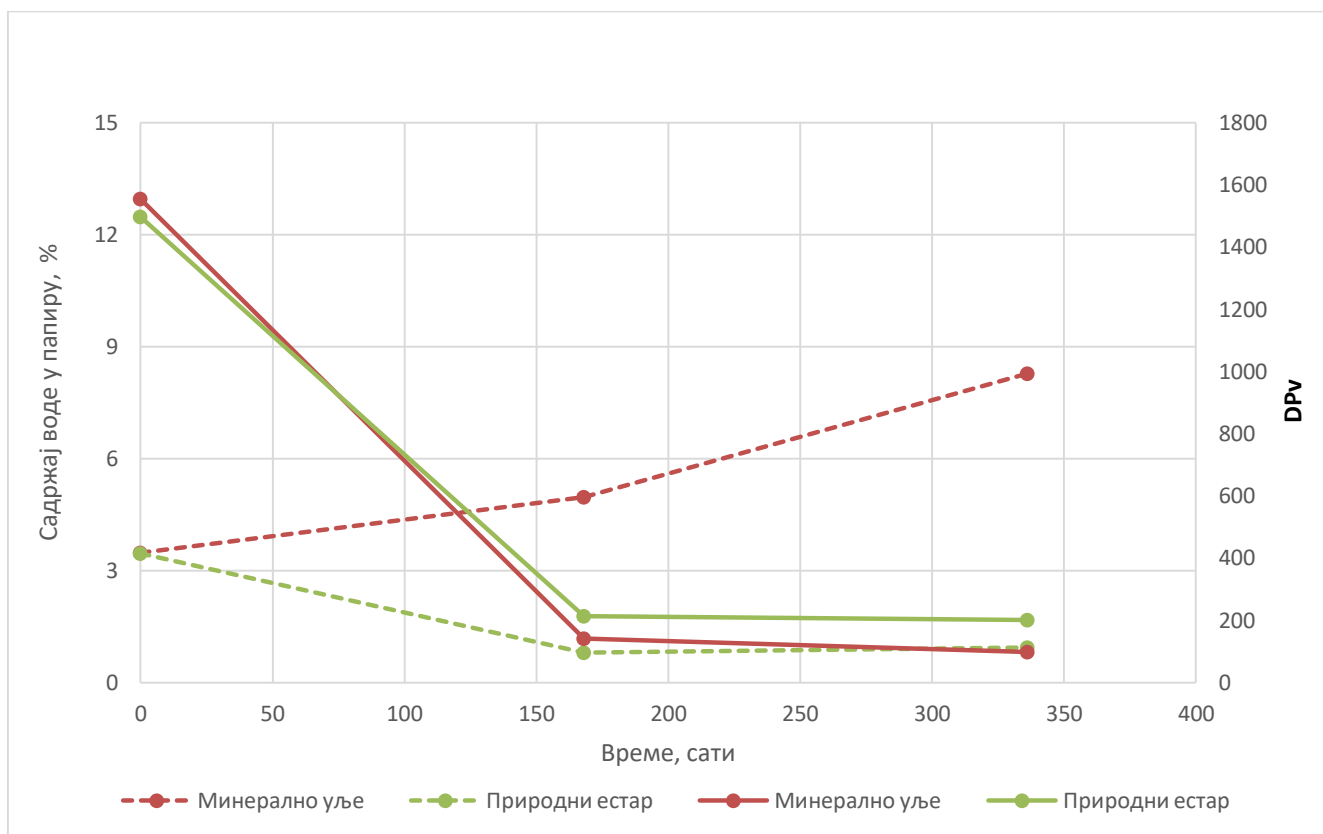
**Слика 58.** Садржај воде (испрекидана линија) и  $DP_v$  ТПЗ папира током старења на температури од 170 °C са различитим изолационим течностимау сувом систему



Слика 59. Садржај воде (испрекидана линија) и DPv ТПЗ папира током старења на температури од 170 °C са различитим изолационим течностима у влажном систему



Слика 60. Садржај воде (испрекидана линија) и DPv нормалног Крафт папира током старења на 150 °C са различитим изолационим течностима у сувом систему



**Слика 61.** Садржај воде (испрекидана линија) и DPv нормалног Крафт папира током старења на температури од 150 °C са различитим изолационим течностима у влажном систему

Затезна чврстоћа папира мерена је на почетку и на крају периода вештачког старења. Почетна затезна чврстоћа за Крафт и ТП папире у различитим уљима била је око 9 N/m и око 12 N/m. На крају теста, задржана затезна чврстоћа Крафт и ТПЗ папира била је, у природном естру, испод 40%, а у случају минералног уља испод 10%. Задржана затезна чврстоћа била је најнижа за крафт папир урођен у минерално уље. Губитком скоро све своје механичке чврстоће, узорци су постали веома крути и крхки. Ниски индекси затезне чврстоће су одговарали ниским вредностима DPv испод 250 и препорученим критеријумима  $DPv < 250$  и задржаном затезном чврстоћом  $< 50\%$  (25%) [56].

#### 4.3.1.2 Продукти старења целулозне изолације растворени у уљу

Маркери деградације уља и папира мерени су на почетку и на крају периода вештачког старења како би се додатно стекао увид у функционална својства папира/уља након старења. Анализирани су следећи продукти деградације папира: деривати фурана, метанол и етанол, као и маркери старења уља: садржај киселина, површински напон уље/вода и фактор диелектричних губитака (Табела 29).

Значајне су разлике између уља у погледу већине испитиваних карактеристика. Садржај киселина у природним естрима је био много већи него у минералном уљу, због реакција хидролизе естра током старења. Ово је било изражено у случају старења крафт папира. Међутим, тако високе концентрације масних киселина произведених хидролизом природног естара нису имале снажан утицај на деградацију папира [45]. Садржај киселина у влажном систему са природним естром био је сличан без обзира на врсту изолационог папира. Концентрације фурана су биле 10 пута ниже у природном естру него у минералном уљу, што је највероватније последица

њиховог утроска у реакцији са једињењима азота који се налазе у ТП папиру [94], док је код нормалног Крафт папира то вероватно због ефекта јачег везивања естарских група за ОН групе целулозе, што изазива ограничено растварање фурана у природном естру [93]. Значајна концентрација деривата фурана је растворена старијем ТП папира у минералном уљу. Концентрације метанола су биле знатно ниже у природном естру, вероватно као последица реакције метанола са вишим масним киселинама [45], [95]. Исто је примећено и за концентрације етанола. Вредности фактора диелектричних губитака у природном естару су биле веома високе, за разлику од минералног уља, због много већег поларитета ових уља од минералних [96] - [98].

**Табела 29.** Карактеристике уља после теста убрзаног старења

Папир	Систем	Уље	Сати	Карактеристика уља					
				Фурани mg/kg	Метанол µg/kg	Етанол µg/kg	Nb, mg <sub>кон</sub> /g <sub>уља</sub>	σ, mN/m	tgδ, %
ТПЗ 170 °C	Сув	NE	1680	2,30	7	62	13,2	18	1540
		МО	672	12,04	6863	873	0,305	28	7,295
	Влажан	NE	840	3,73	92	61	21	13	3196
		МО	336	30,20	3955	190	0,44	27	3,18
Крафт 150 °C	Сув	NE	2352	10,61	35	3	9,3	18	569,1
		МО	504	83,06	3673	908	0,09	22	5,48
	Влажан	NE	336	6,49	102	8	20,3	15	251
		МО	336	183,92	1778	438	0,28	31	2,295

#### 4.3.2 Употреба метанола и етанола у процени остарелости изолационог система и дијагностици квара трансформатора

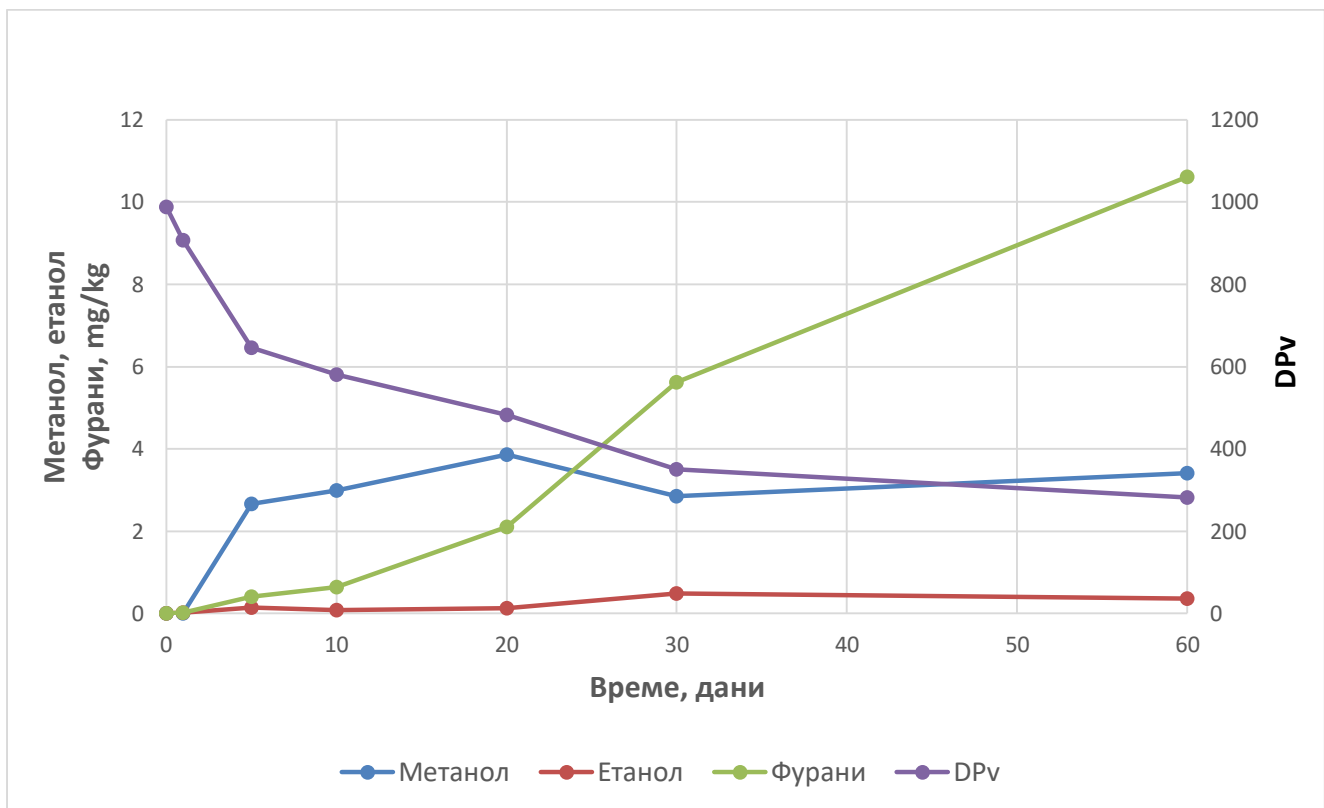
Однос показатеља старења и њихова расподела у систему уље/папир од значаја је за процену стања трансформатора и откривање кварова. Експерименти старења и равнотежни експерименти на одређеним температурама су спроведени како би се добио бољи увид у трендове и релативни однос произведених маркера старења. По завршетку старења у трајању 60 и 28 дана на температурама од 120 °C и 140 °C, испитивана је равнотежна расподела на температури од 60 °C током 40 дана.

Промене концентрација метанола, етанола, фурана као и просечне вредности DP<sub>v</sub> током старења система целулоза/уље у експерименту II показале су да у првој фази деградације целулозе (до вредности DP<sub>v</sub> од приближно 500 јединица), долази до пораста концентрације метанола. Након 10 дана старења, концентрација метанола је била око 3 mg/kg, док је концентрација фурана и даље била ниска (0,6 mg/kg) (Табела 30, Слика 62). У том тренутку, садржај CO<sub>2</sub> је имао максималну вредност. Овакво понашање је примећено и у литератури, и може се објаснити деградацијом прво аморфне структуре целулозе [99]. У каснијој фази деградације, после 20 дана старења примећен је пораст концентрације фурана. У првих 20 дана, стопа смањења DP<sub>v</sub> у односу на почетну вредност била је највећа и износила је 48,8%. Садржај кисеоника у систему током периода старења био је у распону од 13000–6000 mg/kg. У каснијој фази разградње уочено је смањење концентрације метанола у уљу, што се слаже са налазима из литературе на вишим температурама (преко 110 °C), а последица је његове потрошње нуспроизводима оксидације у уљу [94] или могућом потрошњом при реакцији естерификације [100]. С друге стране, нижа стопа

производње метанола у каснијим фазама деградације може бити последица стабилности кристалне структуре целулозе која је остала као преовлађујући конститuent у целулози [99].

**Табела 30.** Концентрације маркера деградације изолације током експеримента II (уље и папир) на температури од 120 °C.

Време, дани	mg/kg						
	MeOH	EtOH	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	Furans	DPv
0	0	0	12885	288	1	0	988
1	0,708	0,020	6385	6224	235	0,02	908
5	2,658	0,150	6161	21351	889	0,41	646
10	2,994	0,088	7403	21465	1370	0,64	580
20	3,855	0,133	7155	17904	1401	2,11	483
30	2,848	0,493	9002	18522	1891	5,62	351
60	3.741	0,365	7293	14537	1297	10,61	282



**Слика 62.** Промена маркера деградације изолације током експеримента II (уље и папир) на температури од 120 °C

Резултати испитивања концентрација продуката деградације изолације у системима уље-бакар (Експеримент I) приказани су у **Табели 31**. У зони нижег температурног опсега термичког квара, на температури од 120 °C, етанол се углавном производи старењем уља и није веома користан маркер који би указао на старење папирне изолације. Подаци који се могу пронаћи у

литератури показују присуство етанола у узорцима уља из трансформатора у погону тек на вишим температурама пиролизе [101]. Примећено је да се метанол производи у већој количини у ранијој фази разградње целулозне изолације, док је већа концентрација фурана настаје у каснијим фазама деградације, што је у корелацији са добијеним резултатима [102] - [104].

**Табела 31.** Концентрације маркера деградације изолације током експеримента I (само уље и папир) на температури од 120 °C.

Време, дани	mg/kg				
	MetOH	EtOH	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
почетно	0,000	0,000	12885	288	1
1	0,022	0,018	11014	241	24
5	0,069	0,079	15205	723	125
10	0,061	0,035	17865	666	155
20	0,082	0,054	15896	913	299
30	0,112	0,408	14190	1191	472
60	0,203	0,408	6636	2619	1334

Да би се истражило формирање метанола у систему минерално или природни естар и термички побољшан (ТП) папира, старење је изведено на температури од 140 °C током 28 дана у челичним херметички затвореним посудама. Између циклуса су ћелије остављене да се хладе 48 сата како би се произведена вода вратила из простора изнад уља (енг. headspace) назад у целулозу. Сви материјали су коришћени у истим односима као што је описано у претходној експерименталној поставци. Почетни садржај воде у целулозној изолацији је био 3%.

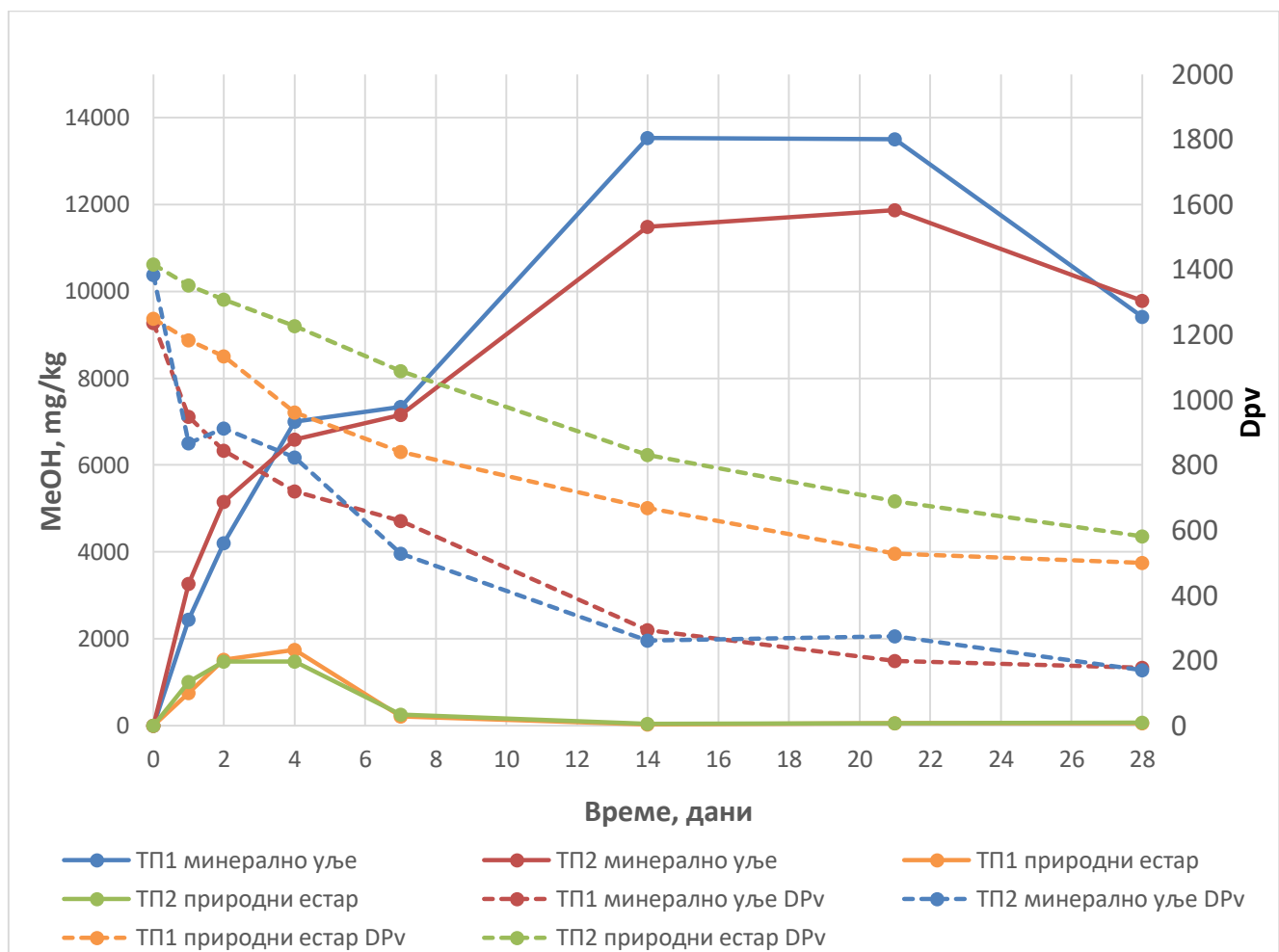
На **Слици 63** је приказана промена концентрација метанола и DP<sub>v</sub> вредности у току старења. Метанол се јавља већ при вредностима DP<sub>v</sub> од 800-1000. Значајно ниже вредности концентрација метанола су добијене у природном естру, у односу на минерално уље, што указује на чињеницу да метанол није баш репрезентативан показатељ остарелости папира са природним естрима. Максималну концентрацију метанола у систему са ТП папирима и природним естром је достигнута после 4 дана старења (око 1500 mg/kg и 1700 mg/kg за DP<sub>v</sub> вредности 1000 и 1200). До краја старења концентрација метанола се смањивала услед реакције естерификације са киселинама [99].

Смањење концентрације метанола у минералном уљу примећено је на крају периода старења што је приказано на **Слици 63**. У минералном уљу је примећено и константно повећање концентрације CO<sub>2</sub>, док је насупрот томе, у природном естру дошло је до смањења концентрације CO<sub>2</sub> након 4 дана старења.

Старење папира је било израженије у систему минерално уље/ТП папир са DP<sub>v</sub> вредностима испод 200 јединица после 28 дана старења, док је за исти период код ТП2 папира у природном естру добијена DP<sub>v</sub> вредност од 582.

Смањење садржаја воде у систему природни естар/ТП папир током старења је било евидентно и изузетно високе вредности киселинског броја потврдиле су присуство реакција хидролизе [58].





Слика 63. Промена концентарације метанола и DPv вредности током експеримента на температури од 140 °C

#### 4.3.2.1 Равнотежна расподела маркера деградације целулозне изолације у систему уље/целулоза

Дифузија велике количине маркера старења, које су произведене припремним интензивним старењем папира и уља, је праћена на уобичајеној радној температури трансформатора.

Поновна апсорпција метанола и етанола из уља у целулозне материјале је потврђена након дужег равнотежног периода (Табела 32). Упоређујући почетну концентрацију метанола у оба експеримента, примећено је значајно смањење концентрације при хлађењу са температуре од 150 °C на 25 °C током пет дана. Концентрација метанола у уљу је наставила да опада и по поновном повећању температуре на 60 °C током 7, 20 и 40 дана. Ово је показатељ да је миграција метанола, односно размена у систему папир/уље је прилично брза, а уочено је и да су концентрације метанола на крају у оба експеримента имале сличне вредности. Такво запажање је важно за разумевање брзине дифузије произведених маркера старења у условима термичког квара и њихове стабилности у уљу током времена.

**Табела 32.** Промена концентрација продуката старења током равнотежних експеримената на температури од 60 °C

Експеримент	Дана	mg/kg						
		MeOH	EtOH	2-fol	2-fal	2-acf	5-hmf	5-mef
А Равнотежа на 60 °C	почетно	8,85	0,24	1,15	31,40	0,27	7,67	0,80
	7	2,32	0,19	1,20	33,57	0,30	4,00	0,88
	20	1,28	0,16	0,97	29,72	0,22	2,58	0,71
	40	1,03	0,13	0,30	27,86	0,21	1,78	0,69
Б на 25 °C током 5 дана и равнотежа на 60 °C	почетно	2,59	0,24	1,11	31,72	0,27	4,26	0,81
	7	1,94	0,19	1,21	34,36	0,34	4,10	0,94
	20	1,85	0,15	1,17	35,42	0,32	3,21	0,98
	40	1,19	0,11	0,12	32,05	0,25	2,32	0,83

Примећена је спорија миграција фурана између уља и папира, инертнији су, док је поновна апсорпција назад у папир је била више изражена на нижој температури (Табела 7, Експеримент Б, после 5 дана на температури од 25 °C). Једино је код деривата 5-hmf била значајна апсорпција из уља назад у папир, приказана као пад концентрације 5-hmf у уљу током равнотежног периода. Интензивна апсорпција метанола и 5-hmf је такође била видљива и при поређењу почетних концентрација одмах после припремног старења на температури од 150 °C и после хлађења и стајања 5 дана на температури од 25 °C.

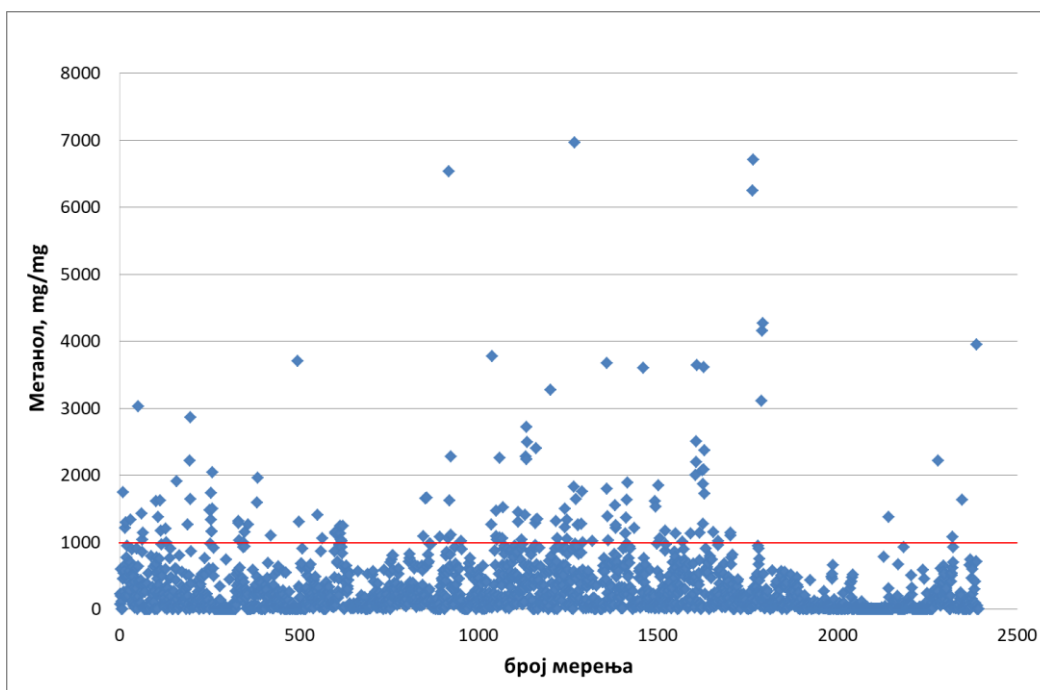
Највећи пад концентрације у уљу је примећен код метанола док су деривати фурана више инертни, и процес њихове апсорпције из уља у папир је много спорији. Максимална промена концентрације метанола у уљу након равнотеже на 60 °C је износила око 55% за 33 и 40 дана. Ово запажање потврђује да метанол лако мигрира у систему уље/папир.

#### 4.3.2.2 Статистичка обрада података

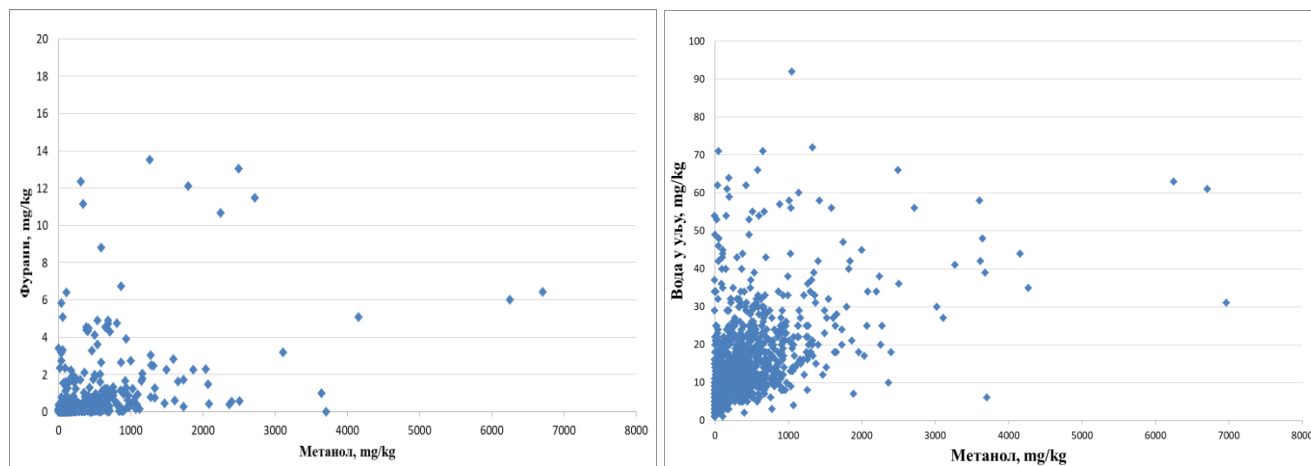
На Слици 64. приказан је преглед концентрација метанола у узорцима уља из трансформатора са крафт папиром и минералним уљем као изолацијом. Према приказаном, само 5,77% узорака је имало концентрацију метанола преко 1000 mg/kg, па је ова вредност узета као гранична, која може указати на квар који укључује целулозну изолацију.

На испитиваном узорку трансформатора у највећем броју случајева при високим концентрацијама фурана растворених у уљу измерене концентрације метанола су ниске (до 1000 mg/kg) и обрнуто, веће концентрације метанола прати низак садржај фурана у уљу. У јако малом броју случајева где су концентрације оба маркера високе, стање се може приписати изразито остарелој уљно/целулозној изолацији трансформатора.

Када се посматра садржај воде растворене у уљу, највећи број испитаних узорака има низак садржај воде, испод 30 mg/kg, и ниску концентрацију метанола растворену у уљу, Слика 65.



Слика 64. Концентрације метанола у узорцима уља енергетских и дистрибутивних трансформатора из базе ИНТ [48]



Слика 65. Концентрација метанола у зависности од концентрације деровата фурана (лево) и воде растворене у уљу (десно)

#### 4.3.2.3 Метанол као показатељ присуства квара у целулозној изолацији

Анализирана су два случаја квара трансформатора, праћењем продуката деградације растворених у уљу.

Оба трансформатора имају комунакцију са атмосфером преко конзеравтора (ваздушно дисање), минерално уље и нормалан крафт папир као изолацију. У оба случаја, праћење концентрације метанола у уљу, заједно са DGA, се показало као добар алат којим могу да се дијагностикују кварови у целулозној изолацији. Подаци о температури узорковања уља су били доступни, што је било од великог значаја за потребе анализе трендова.

Фабричке инспекције трансформатора су потврдиле дате закључке на основу резултата испитивања уља у лабораторији. У оба случаја су приказане и концентрације других анализираних маркера старења целулозне изолације.

### Случај 1

Резултати анализе садржаја гасова и метанола и етанола растворених у уљу узоркованог пре и непосредно после квара указали су на присуство интензивног електричног квара на енергетском трансформатору 120 MVA, напона 10,5/121 KV са преко 40 година рада (**Табела 33**). Концентрација гасова квара, метанола и етанола растворених у уљу анализирана је интегрисаном методом помоћу уређаја TOGA GC FID Agilent Technologies.

Тумачењањем добијених резултата према стандарду IEC [36] и Дуваловом пентагону [37] добијена је шифра квара D2, пражњења високе густине енергије. Са порастом концентрација гасова квара примећен је пораст и концентрације метанола раствореног у уљу. Са друге стране концентрација CO<sub>2</sub> је остала иста после квара.

Резултати испитивања концентрација метанола и етанола, као и концентрације метанола и етанола нормализована на температури од 20 °C, дате су у **Табели 33**. Нормализација на 20 °C, применом једначине и корекционих фактора датих у литератури [105], пружа бољи увид у варијацију концентрације метанола и етанола у уљу. Приказани резултати указују да квар укључује целулозну изолацију.

**Табела 33.** Резултати анализе узорака уља пре и после квара

Датум/ниво узорковања	Температура °C	DGA, mg/kg						MeOH, EtOH, µg/kg		
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	µg/kg	µg/kg
26/05/2017/дно	40	28	19	15	74	15	792	9172	469/195*	337/167*
06/09/2017/дно		605	116	354	202	23	1133	10488		
06/09/2017/средина		532	118	361	208	23	1116	11040		
07/09/2017/бухолц реле	32	3074	428	513	225	23	1914	11041	1149/658*	467/295*
26/05/2017/дно	40	28	19	15	74	15	792	9172	469/195*	337/167*

\*-нормализована вредност [105]

Резултати електричних испитивања после квара су указали на прекид намотаја на фази А високог напона [106]. Процењени садржај воде у целулозној изолацији на основу кривих расподеле за папир и трафоборд у минералном уљу [49] и података о температури узорковања, 48 °C и измереном садржају воде у истом узорку уља од 18 mg/kg је износио 2,3%. Овај податак се добро слаже са садржајем воде у целулози који је добијен на основу испитивања методом ФДС (енг. frequency domain Spectroscopy, FDS), 2,1%. Укупна концентарција 2- ФАЛ у уљу је износила 2,82 mg/kg.

Пораст концентрације метанола, концентрација 2-ФАЛ и процењени садржај воде у целулозној изолацији трансформатора су указивали на активан процес деградације чврсте изолације што је потврђено узимањем узорка папира за одређивање вредности степена полимеризације у току фабричке истраге узрока квара (енг. Postmortem analysis), **Слика 67**. DP<sub>v</sub> вредности по висини намотаја су износиле од 386 до 422 јединица што је указивало на средњу хомогену остарелост изолације. Процењена вредност DP<sub>v</sub> на основу корелационих кривих, **Слика 14**, 340 и 370 јединица се добро слагала са најмањом DP<sub>v</sub> вредношћу од 386 јединица [107], [47].

При отварању трансформатора у фабрици установљено је да је пробој био на фази А, ВН намотај.

После премотавања намотаја у фабрици и враћања трансформатора у рад, примећен је пораст концентарција етилена и метанола, који је указивао на могућ развој новог квара и/или неотклоњен узрок претходног квара у трансформатору, **Слика 66**. Промена у терећењу трансформатора, односно температури уља, је била праћена порастом концентарција етилена и метанола. Одговор метанола је био бржи од одговора етилена, што потврђује раније наведено да метанол мигрира брзо из уља у целулозу и обрнуто, што га чини довољно је осетљивим показатељем који може указати на квар који укључује целулозну изолацију трансформатора.



**Слика 66.** Промена концентрације метанола и етилена у току рада трансформатора, Случај 1

## Случај 2

Као други случај узет је енергетски трансформатор снаге 360 MVA и напонски ниво 15/420 kV, са 10 година у погону.

Измерене концентрације гасова у уљу из суда и бухолц релеа су указале на екстремно брз развој квара, **Табела 34**. Однос концентрација гасова квара према стандарду IEC [35] указивала је на термички квар са температурама преко 700 °C. Интерпретација према Дуваловом пентагону [34] такође је указала на термички квар са могућом карбонизацијом папира.

**Табела 34.** Резултати анализе узорака уља пре и после квара, случај 2

Датум/ниво узорковања	Температура °C	DGA, mg/kg							MeOH, µg/kg	EtOH, µg/kg
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>		
18/04/2018/bottom	52	75	439	0	363	149	1332	7931	272/70*	40/14*
26/04/2018/bottom		91	446	0	378	157	1337	8368		
05/07/2018/bottom	55	2454	6188	23	6346	1473	1146	7017	976/223*	56/18*
05/07/2018/top		2241	6080	25	6320	1472	1104	6935		
06/07/2018/bucholz		2956	6933	30	7048	1638	1102	6816		

\*-нормализована вредност [105]

Повећање концентрације метанола у узорку уља након Бухолцовог аларма (датум узорковања 5. јул 2018. године), указао је на могућност да је квар захватио чврсту изолацију. Измерена концентрација етанола била је ниска пре и после квара. Електрична испитивања трансформатора након квара је указивао на могућност квара који се налази у магнетном језгру.

Процењени садржај воде у целулозној изолацији на основу кривих расподеле за папир и трафоборд у минералном уљу [49] и података о температури узорковања, 52 °С и измереном садржају воде у истом узорку уља од 11 mg/kg је износио 1,09%. Процењени садржај воде се добро слагао са вредношћу добијеном на основу ФДС мерења где је процењени садржај воде у изолацији износио 1%.

Измерени садржај растворених једињења фурана у уљу је износио 0,23 mg/kg. За разлику од пораста концентрације метанола, концентрација CO<sub>2</sub> је остала ниска и након квара.

Прилоком инспекције у фабрици и отварања трансформатора потврђено је да се квар налази у магнетном језгру и да је изгорела чврста изолација (Слика 67). Узорци папира за одређивање степена полимеризације нису узимани јер није дошло до квара на намотајима.



Слика 67. Зона пробоја, Случај 1 - лево, Случај 2 - десно

## 5. Закључак

Енергетски трансформатори представљају најзаступљенија групација опреме која је контаминирана ПХБ-ом. До контаминације трансформатора ПХБ-ом долази услед унакрсне контаминације, која представља интеракцију између ПХБ трансформатора и трансформатора који нису ПХБ током њиховог радног века у електроенергетском систему. Мешање ПХБ изолационих уља и минералних уља резултира ПХБ контаминираним трансформаторима са концентрацијама ПХБ-а углавном испод 500 mg/kg. Ове интеракције су резултат сложених процеса одржавања трансформатора, као и употребе контаминиране опреме и јединица за третман уља који се примењују у фазама производње, одржавања и поправке енергетских трансформатора.

Овакве сложене интеракције се могу описати аналогијом са хемијским реакцијама које захтевају присуство најмање две реагујуће врсте, у овом случају ПХБ трансформатора и трансформатора без ПХБ-а. Свака интеракција између између ова два трансформатора ће резултирати са два ПХБ трансформатора, што је аналогно са аутокаталитичком реакцијом у којој се један трансформатор који није ПХБ и један ПХБ трансформатор комбинују да генеришу два ПХБ трансформатора.

Кинетика аутокаталитичког процеса који описује ширење контаминације ПХБ-а анализирана је на мањој популацији трансформатора, систему који је радио као доминантно затворени систем. Кинетички подаци добијени из таквог система су затим примењени на већим популацијама трансформатора који практично раде као проточни системи, где постоји константан доток и укључивање нових јединица у систем, док се старе јединице, које достигну крај свог животног века, искључују из система.

Да би се потврдили кинетички подаци са експерименталним вредностима у опсегу од 0,0414 до 0,0485 1/ (година x фракција), на енергетским мрежама већег обима, морали су бити изабрани модели тока конверзије. За модел примењен за описивање расподеле времена задржавања трансформатора у високонапонском систему (ВН) одабран је каскадни реактор са сталним мешањем ПРИМ (eng Continuously Stirred Tank Reactors), док је за систем ниског напона (НН) изабран модел реактора са ламинарним струјањем (енг. Laminar flow reactor). Аутокаталитичка кинетичка реакција у комбинацији са функцијама расподеле времена задржавања одабраних модела омогућила је израчунавање просечне конверзије у ПХБ трансформаторе. За примену предложених модела потребни су следећи подаци: кинетичка константа аутокаталитичке реакције (зависна је од производње, поправке и одржавања система енергетских трансформатора), почетна концентрација чистих ПХБ трансформатора у систему и просечан радни век трансформатора у систему.

Експериментално одређена кинетичка константа аутокаталитичке реакције, добијена на мањој популацији трансформатора (индустријски систем) који ради у практично затвореним условима, валидирана је на већим популацијама трансформатора које раде у ВН и НН електроенергетским системима. Опсег вредности кинетичких константи добијених експериментално у задовољавајућој мери предвиђа стварне нивое контаминације на ВН мрежи, посебно када се користи каскадни ПРИМ модел (одступања од експерименталне вредности од -17,19% до +15,20%). Тачност предвиђања нивоа контаминације је знатно лошија када се користи модел реактора са ламинарним струјањем (опсег одступања од -38,60 до -19,53%). Предвиђања нивоа контаминације за НН систем такође указују на боље предвиђање каскадног ПРИМ модела у серији, док је предвиђање помоћу модела реактора са ламинарним струјањем боље у поређењу предвиђањима са ВН систем. Вредност кинетичке константе има велики утицај на предвиђени ниво контаминације у оквиру испитиваног електроенергетског система јер представља

тенденцију система производње, поправке и одржавања енергетских трансформатора да шири контаминацију ПХБ-а. Почетна концентрација, односно број чистих ПХБ трансформатора у систему, такође има значајан утицај на нивое контаминације, а резултати симулације добијени варирањем овог параметра покривају широк спектар резултата. Ниво контаминације од чак 3% до 21%, може бити очекиван, што потврђују и доступни подаци о нивоима контаминације из целог света. Просечан радни век трансформатора у систему такође утиче на нивое контаминације, што потврђују и подаци из Ирана и Нигерије који се налазе у литератури. Резултати симулација омогућавају предвиђање нивоа контаминације у различитим електроенергетским системима широм света.

Истраживан је поступак дехлоринације уља контаминираних ПХБ-ом у шаржном реактору мобилног постројења Електротехничког института Никола Тесла. Третман уља се изводио са реактантом КОН/ПЕГ-ом на три различите температуре реакције: 102 °С, 125 °С и 145 °С. Примећено је да је утицај температуре од великог значаја на дехлоринацију ниско хлорисаних ПХБ конгенера. Дефинисана је реакциона шема коју чини 30 ПХБ конгенера и формиран је кинетички модел комплексног система упоредно-узастопних реакција. За израчунавање константи брзина у процесу дехлоринације коришћен је генетски алгоритам и „Fminsearch“ оптимизациона техника. Кинетички модел је верификован праћењем свих концентрација реактаната и производа током времена реакције и као такав представља значајно унапређење досада објављених модела ове реакције. Концентрације ПХБ конгенера добијене кинетичким моделом имају добро слагање са експерименталним вредностима.

Део докторске дисертације се односио на креирање тестова убрзаног вештачког старења папирно-уљне изолације у циљу адекватног испитивања квалитета целулозне изолације, утврђивања исправности рада трансформатора и утршка животног века, са циљем продужења животног века трансформатора. Експерименти су обухватили вештачко старење система који су се састојали од различитих комбинација следећих материјала: минералног уља и природног естра, крафт папира и различитих врста термички побољшаних папира уз присуство пресборда и бакра као катализатора. Нови тестови убрзаног старења у циклусима, који представљају симулацију цикличних оптерећења трансформатора, имају за циљ успостављање нове методе која би на релативно брз и једноставан начин могла да утврди квалитет нових изолационих материјала на бази целулозе. Циклично старење се састојало од понављања циклуса грејања и хлађења у херметички затвореним судовима. Утврђено је да се овај тест убрзао процес старења папира у односу на исту експерименталну поставку у континуалном систему грејања, због израженијег ефекта хидролитичког старења под дејством произведене и апсорбоване воде. Приказани експериментални резултати су показали да циклично старење повећава брзину старења за 1,5 до 1,6 пута у поређењу са континуалним старењем. Уколико се пореде услови овлажености система, утврђено је да висока почетна овлаженост убрзава старење за два до три пута.

Утврђено је да предложени тест старења указује на разлике у квалитету испитиване папирне изолације. Предложена метода цикличног старења папира може да буде адекватна за испитивање квалитета различитих изолационих папира на једноставан начин и у релативно кратком року.

Предложена интегрална метода за одређивање садржаја метанола и етанола у минералним уљима представља побољшани алат за дијагностику кварова трансформатора, ако се користи као анализа у редовном праћењу растворених гасова и концентрација метанола у уљу. Предложена интегрисана метода подразумева испитивање метанола и етанола заједно са анализом садржаја гасова растворених у уљу из истог узорка, гасном хроматографијом TOGA GC-FID, и даје релативно брзо комплетан увид у стање трансформатора и могућ развој квара. Нова интегрисана



метода је верификована међулабораторијским испитивањем различитих узорака уља. На примеру два енергетска трансформатора, показано је да концентрација метанола растворена у уљу може бити добар показатељ квара који је захватио целулозну изолацију трансформатора. Испитивањем равнотежне расподеле продуката деградације изолације трансформатора, примећено је да метанол има довољно осетљив одговор на термичку деградацију целулозе и да је његова миграција у систему папир уље прилично брза. Праћење концентрација различитих продуката деградације растворених у изолационим уљима дају увид у комплетну слику о стању изолационог система трансформатора. На основу представљених случајева концентрација метанола која је порасла за преко 50% у кратком временском периоду заједно са порастом осталих гасова квара растворних у уљу, може бити индикација да је целулозна изолација захваћена кваром, а као индикатор може се узети концентрације метанола раствореног у уљу од 1000 mg/kg.

Истраживање у оквиру ове дисертације је било у функцији повећања поузданости рада и продужења животног века енергетских трансформатора.

Модели за предвиђање распрострањености ПХБ контаминације и деконтаминација ПХБ контаминираних трансформатора су у директној функцији санације угрожене животне средине и ревитализацији електричне опреме, док нове методе за одређивање квалитета чврсте изолације и за дијагностику каврова који захватају чврсту изолацију обезбеђују повећање поузданости рада и правовремене детекције кварова у функцији продужења животног века трансформатора.

## 6. Литература

- [1] Elektroprivreda Srbije, Proizvodnja električne energije, <https://www.eps.rs/cir/Poslovanje-EE/Pages/Proizvodnja-elen.aspx> (4.3.2024).
- [2] U.M.Rao, I.Fofana, T. S.Jaya, E. Rodriguez-Celis, J. Jalbert, P. Picher, Alternative Dielectric Fluids for Transformer Insulation System: Research Progress, Challenges, and Future Prospects, IEEE Access, <http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2960020>, 2019, Vol.7, Page 1-20.
- [3] K. Breivik, A. Sweetman, J.M. Pacyna, K. C. Jones, Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach 1. Global production and consumption, The Science of the Total Environment, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01076-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01076-2), 2002, Vol. 290, Pages 181–198.
- [4] J. Borja, D. M. Taleon, J. Auresenia, S. Gallardo, Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, Process Biochemistry, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>, 2005, Vol. 40, Issue 6, Pages 1999–2013.
- [5] UNEP, Stockholm Convention Fifth reporting cycle, General report on information submitted by Parties (Article 15) - Article 20 paragraph 2(d), Part C: Information on progress in eliminating polychlorinated biphenyls (PCB) in accordance with subparagraph (g) of Part II of Annex A to the Convention, 2019-2022. <https://ers.pops.int/eRSodataReports2/SC%20General%20Report-Part%20C.htm> (accessed 28 February 2024).
- [6] Agency for toxic substances and disease registry, 2017 ATSDR Substance Priority list, [https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/2017\\_atsdr\\_substance\\_priority\\_list.html](https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/2017_atsdr_substance_priority_list.html).
- [7] UNEP, PCBs - a forgotten legacy?. 2024. <https://www.unep.org/explore-topics/chemicals-waste/what-we-do/persistent-organic-pollutants/pcbs-forgotten-legacy>. (accessed 28 February 2024).
- [8] UNEP chemicals and waste branch, Consolidated assessment of efforts made toward the elimination of polychlorinated biphenyls, 2016. Dostupno na: <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/31249/PCBAs.pdf?sequence=1&isAlloWed=y>.
- [9] CIGRE Technical Brochure, Ageing of Liquid Impregnated Cellulose for Power Transformers, No. 738, CIGRE Paris, France, 2018, ISBN: 978-2-85873-440-5.
- [10] Z.Ristić, I. Jagodić, I. Klasnić, U. Kovačević, J. Lazić, M. Ristić, Sertifikovanje transformatora za vetroelektrane, DOI: [10.46793/CIGRE36.0175R](https://doi.org/10.46793/CIGRE36.0175R), 2023, Zbornik CIGRE Srbija A2 05 strana 175- 191.
- [11] CIGRE Technical Brochure, Ageing of Cellulose in Mineral-Oil Insulated Transformers; No. 323; CIGRE Paris, France, 2007, ISBN: 978-2-85873-018-6.
- [12] I. Fofana, 50 Years in the Development of Insulating Liquids, IEEE Electrical Insulation Magazine, <https://doi.org/10.1109/MEI.2013.6585853>, 2013, Vol. 29, no. 5, Pages 13–25.
- [13] UNEP, STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS) TEXT AND ANNEXES, Revised in 2019.
- [14] Qi, Z., Buekens, A., Liu, J., Chen, T., Lu, S., Li, X., Cen, K., Some technical issues in managing PCBs. Environ Sci Pollut Res, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1926-0>, 2014, Vol. 21, Pages 6448–6462.
- [15] Q.Zhu, G.Liu, M. Zheng, X.Zhang, L.Gao, G.Su, Y.Liang, Size distribution and sorption of polychlorinated biphenyls during haze episodes. Atmospheric Environment, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.007>, 2018, Vol. 173, Pages 38-45.

- [16] L. Montano, C. Pironti, G. Pinto, M. Ricciardi, A. Buono, C. Brogna, M. Venier, M. Piscopo, A. Amoresano, O. Motta, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Environment: Occupational and Exposure Events, Effects on Human Health and Fertility, *Toxics*, <https://doi.org/10.3390/toxics10070365>, 2022, 10(7): 365.
- [17] S. A. Mills III, D. I. Thal, J. Barney, A summary of the 209 PCB congener nomenclature, *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.052>, 2007, Volume 68, Issue 9, Pages 1603-1612.
- [18] IEC 61619/1997: Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography
- [19] M. M. Mwanza, E. N. Ndunda, G. O. Bosire, V. O. Nyamori, B. S. Martincigh, Advances in sample pretreatment and detection of PCBs in the environment, *Journal of Hazardous Materials Advances*, <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100028>, 2021, Volume 4, ISSN 2772-4166.
- [20] Mengmei Zhang a, Alfons Buekens a,b, and Xiaodong Lia Open burning as a source of dioxins CRITICAL REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1320154>, 2017, Vol. 47, no. 8, Pages 543–620.
- [21] IEC 60422/2010, Mineral insulating oils in electrical equipment - Supervision and maintenance guidance.
- [22] IEC 60475:2022, Method of sampling insulating liquids.
- [23] CIGRE Technical Brochure, Insulating oil regeneration and dehalogenation, no. 413. Paris: CIGRE, 2010. ISBN: 978-2-85873-100-8.
- [24] UNEP „Destruction and Decontamination Technologies for PCBs and other POPs wastes under the Basel Convention – Volume A”, „Secretariat of the Basel Convention”, „International Environment House”, 2002, Switzerland, ISSN: 1020-8364.
- [25] Survey of Currently Available Non Incineration PCB Destruction Technologies, United Nations Environment Programme (UNEP), First Issue, 2000, dostupno na: <https://clui.in.org/download/contaminantfocus/pcb/pcbdesteng.pdf>.
- [26] P. Filippis, Removal of PCBs from mineral oils, *Chemosphere*, Januar 1997, Pristup: Jan. 30, 2024. [Online]. Dostupno na: [https://www.academia.edu/55038622/Removal\\_of\\_PCBs\\_from\\_mineral\\_oils](https://www.academia.edu/55038622/Removal_of_PCBs_from_mineral_oils)
- [27] K. S. Ryoo, S.H. Byun, J.H. Choi, Y.P. Hong, Y.T. Ryu, J.S. Song, D.S. Lee, H.S. Lee, Destruction and Removal of PCBs in Waste Transformer Oil by a Chemical Dechlorination Process, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, doi: [10.5012/BKCS.2007.28.4.520](https://doi.org/10.5012/BKCS.2007.28.4.520), 2007, vol. 28, no. 4, pp. 520–528.
- [28] CLC/TR 50503 Guidelines for the inventory control, management, decontamination and/or disposal of electrical equipment and insulating liquids containing PCBs, 2010.
- [29] COUNCIL DIRECTIVE 2008/1/EC of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control, *Official Journal of the European Communities*.
- [30] D.J. Bruneile, A.K. Mendiratta, D. A. Singleton, Reaction/Removal of Polychlorinated Biphenyls from Transformer Oil: Treatment of Contaminated Oil with Poly(ethylene glycol)/KOH, 1985, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 8.
- [31] A. Cafissi · S. Beduschi · V. Balacco · B. Sacchi · S. P. Trasatti, Chemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) from dielectric oils *Environ Chem Lett*, <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0087-5>, 2007, Vol. 5, Pages 101–106.
- [32] M. Akhondi, A.A. Dadkhah, Base-catalysed decomposition of polychlorinated biphenyls in transformer oils by mixture of sodium hydroxide, glycerol and iron, *R Soc Open Sci*, <https://doi.org/10.1098/rsos.172401>, 2018, 13;5(6):172401.

- [33] F. Murena, E. Schioppa, Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs) *Applied Catalysis B: Environmental*, DOI:10.1016/S0926-3373(00)00157, 2000, Vol. 27, Pages 257–267.
- [34] Xiao, Y., Jiang, J. & Huang, H. Chemical dechlorination of hexachlorobenzene with polyethylene glycol and hydroxide: Dominant effect of temperature and ionic potential, *Sci Rep* 4, <https://doi.org/10.1038/srep06305>, 2014, no. 6305.
- [35] Y. Noma, Y. Mitsuhara, K. Matsuyama, S. Sakai, Pathways products of the degradation of PCBs by the sodium dispersion method, *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.013>, 2007, Vol. 68, Issue 5, Pages 871-879, ISSN 0045-6535.
- [36] IEC 60599:2015, Mineral Oil-Filled Electrical Equipment in Service—Guidance on the Interpretation of Dissolved and Free Gases.
- [37] M. Duvall, L. Lamarre, The duval pentagon—A new complementary tool for the interpretation of dissolved gas analysis in transformers, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, <http://dx.doi.org/10.1109/MEI.2014.6943428>, 2014, Vol 30, Pages 9–12.
- [38] IEC 60296:2020, Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear
- [39] CIGRE Technical Brochure, Moisture equilibrium and moisture migration withing transformer insulation systems no. 349, 2008.
- [40] V. Vasović, D. Mihajlović, J. Janković, J. Lukić, Procena stanja papirne izolacije energetskih transformatora na osnovu sadržaja 2-furfurala u mineralnom izolacionom ulju korigovanog na referentnu temperaturu od 20 °C, *Zbornik radova Elektrotehničkog instituta Nikola Tesla*, <https://doi.org/10.5937/zeint29-23912>, 2019, br. 29, str. 45-56, ISSN: 0350-8528.
- [41] IEC 60554-2:2001, Cellulose papers for electrical purposes-Part 2: Methods of test.
- [42] J. Lukic, K. Deville, M.C. Lessard, L. Dreier, I.A. Hohlein, D. Vrsaljko, A. Peixoto, L. Melzer, L. Lewand, H. Ding, Changes of new unused insulating kraftpaper properties during drying - Impact on degree of polymerization, 2020, *CIGRE Science & Engineering*, <https://www.cigre.org/article/GB/publications/reference-papers/changes-of-new-unused-insulating-kraft-paper-properties-during-drying---impact-on-degree-of-polymerization>
- [43] IEC 60076-1:2011, Power transformers-Part 1: General.
- [44] N. Liang, R. Liao, M. Xiang, Y. Mo, Y. Yuan, Influence of Amine Compounds on the Thermal Stability of Paper-Oil Insulation, *Polymers*, <https://doi.org/10.3390/polym10080891>, 2018, 10(8):891.
- [45] O. H. Arroyo-Fernández, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez, L. B. Rodriguez i M. Ryadi, Assessing Changes in Thermally Upgraded Papers with Different Nitrogen Contents under Accelerated Aging, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, <http://dx.doi.org/doi:10.1109/TDEI.2017.006449>, 2017, Vol. 24, Page 1829-1839.
- [46] L. Cheim, D. Plattes Cheim, T. Prevost, S. Xu, Furan analysis for liquid power transformers, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, <http://dx.doi.org/10.1109/MEI.2011.6059981>, 2011, Vol. 27, Page 29-42.
- [47] V. Vasovic, J. Lukic, D. Mihajlovic, B. Pejovic, U. Radoman, Z. Radakovic, A. Orlovic, Aging of Transformer Insulation - Experimental Transformers and Laboratory Models with different Moisture Contents: Part I – DP and Furans Aging Profiles, *IEEE Transaction on Dielectrics*, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2019.008183>, 2019, Vol. 26, Issue 6, pp. 1840-1846, ISSN: 10709878
- [48] D. Mihajlovic, V. Vasovic, J. Lukic, S. Milosavljevic, R. Todorovic, V. Ostracanin, S. Djurovic, M. Milovanovic, M. Milovanovic, T. Babić, Improvement of Transformer Ageing Estimation and Fault Diagnostics Using Ageing Curves Derived from Experimental Twin Transformers and

- Quantification of Methanol as New Marker of Paper Degradation, Proceedings of the CIGRE South East European Regional Council Conference, Vienna, Austria, 2020, Web page [https://www.dropbox.com/s/tkh3cvy7ugixpj9/CIGRE-SEERC21-Proceedings-online.zip?dl=0&file\\_subpath=%2FTopic-1%2FCIGRE-SEERC21-Topic-1](https://www.dropbox.com/s/tkh3cvy7ugixpj9/CIGRE-SEERC21-Proceedings-online.zip?dl=0&file_subpath=%2FTopic-1%2FCIGRE-SEERC21-Topic-1), p.1221
- [49] Vasovic.V, Lukic J., Perrier.C, Coulibaly L., Equilibrium Charts for Moisture in Paper and Pressboard Insulations in Mineral and Natural Ester Transformer Oil, IEEE Electrical Insulation Magazine, <http://dx.doi.org/10.1109/MEI.2014.6749568>, 2014, Vol.30, No.2. pages 10-16.
- [50] Jalbert, J.; Gilbert, R.; Tétreault, P.; Morin, B.; Lessard-Déziel, D. Identification of a chemical marker of the rupture of 1,4-βglycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system. Cellulose, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-007-9124-1>, 2007, Vol. 14, Page 295–309.
- [51] IEC TR 63025:2021, Insulating liquids - Quantitative determination of methanol and ethanol in insulating liquids.
- [52] CIGRE Technical Brochure, Field Experience with Transformer Solid Insulation Ageing Markers, no. 779; CIGRE: Paris, France, 2019.
- [53] Jalbert, J.; Rodriguez-Celis, E.M.; Arroyo-Fernández, O.H.; Duchesne, S.; Morin, B. Methanol Marker for the Detection of Insulating Paper Degradation in Transformer Insulating Oil. Energies, <https://doi.org/10.3390/en12203969>, 2019, 12, 3969.
- [54] J. Liu, H. Zhao, X. Fan, & Zhang, Yiyi. (2020). Investigation on Formation Mechanisms of Methanol During Cellulose Insulation Aging Based on Molecular Dynamics Simulation. IEEE Access. PP. 1-1. <http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3041555>.
- [55] IEEE Std C57.100-2011, IEEE Standard Test Procedure for Thermal Evaluation of Insulation Systems for Liquid-Immersed Distribution and Power Transformers.
- [56] IEC 62332-2, Electrical Insulation Systems (EIS) - Thermal Evaluation of Combined Liquid and Solid Components—Part 2: Simplified Test. IEC: Geneva, Switzerland, 2014.
- [57] IEEE Std C57.12.00-2015, Standard for General Requirements for Liquid-Immersed Distribution, Power, and Regulating Transformers.
- [58] J. Lukic, J. Planojevic, J. Rankovic, V. Vasovic, D. Mihajlovic, L. E. Schmidt, M. Jovalekic, Differences in ageing pattern and ageing markers detection in kraft and thermally upgraded papers immersed in mineral and natural ester oil, Proceedings of the CIGRE Paris 29.08.-02.09.2022, SC D1, CD rom Paper 10982\_2022.
- [59] GEF-United Nations Industrial Development Organization, Project “Environmentally sound management and final disposal of PCBs” - Preparation of an inventory of PCB contaminated equipment in the non-energy and energy sectors, based on oil testing from 1100 transformers, Project ID 100313, 2018-2019.
- [60] Power System of Serbia, IPA 2008 project Environmental protection in the Power Sector of Serbia phase VII Bb: Mitigation of electrical apparatus with PCB in JP EPS Part I – Actualization of the situation, Inventory on PCB equipment and Possibilities for the Application of Domestic Technologies for PCB Destruction, 2011-2012.
- [61] J. Janković, D. Mihajlović, N. Kovačević, V. Vasović, J. Lukić, Primena patentirane tehnologije za rešavanje problema PCB kontaminacije i korozivnog sumpora u energetskim transformatorima, Zbornik radova Elektrotehničkog instituta Nikola Tesla <https://doi.org/10.5937/zeint28-19592>, 2018, br. 28, str. 41-50, ISSN: 0350-8528.
- [62] J. Janković, D. Mihajlović, N. Kovačević, V. Vasović, J. Lukić, Dekontaminacija PCB kontaminiranih energetskih transformatora u JP EPS i PD ELEKTROVOJVODINA - rezultati primene domaće patentirane tehnologije dehlorinacije ulja razvijene u institutu „Nikola Tesla“, CIRED SRBIJA, 2018, Zbornik radova STK3, R-3.16.

- [63] Dexsil Corporation, 1998 and 2001, L2000 DX User manual 1. <https://www.dexsil.com/writable/documents/product-manuals/L2000DXManualV1.28.RV0.pdf>
- [64] US EPA SW-846 Method 9079. Screening test method for polychlorinated biphenyls in transformer oil, 1996.
- [65] J. Holland, "Adaptation in Natural and Artificial Systems: The University of Michigan," 1975.
- [66] T. A. El-Mihoub, A. A. Hopgood, L. Nolle, A. Battersby, Hybrid Genetic Algorithms: A Review, *Engineering Letters*, vol. 13, pp. 124–137, 2006.
- [67] D. M. Mukhopadhyay, M. O. Balitanas, A. Farkhod A, S.-H. Jeon, D. Bhattacharyya, Genetic Algorithm: A Tutorial Review, *International Journal of Grid and Distributed Computing*, vol. 2, no. 3, pp. 25–32, 2009.
- [68] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM Journal on Optimization*, doi: 10.1137/S1052623496303470, 1998, vol. 9, no. 1, pp. 112–147.
- [69] ISO 1924-3:2005 Paper and board Determination of tensile properties Part 3: Constant rate of elongation method (100 mm/min).
- [70] IEC 60076-7; Loading Guide for Oil-Immersed Power Transformers. IEC: Geneva, Switzerland, 2005.
- [71] IEC Standard 60814-2nd ed, 1997- 08, Insulating liquids - Oil-impregnated paper and pressboard - Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration.
- [72] IEC Standard 60450, 2nd ed, 2004-04 Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials
- [73] SRPS EN 60247:2008 Izolacione tečnosti - Merenje relativne permitivnosti, faktora dielektrične disipacije ( $\tan \delta$ ) i specifične otpornosti za jednosmernu struju
- [74] ASTM D971-12 Standard Test Method for Interfacial Tension of Oil Against Water by the Ring Method
- [75] IEC Standard 62021-2, 1st ed, 2007-05, Insulating liquids - Determination of acidity - Part 2: Colourimetric titration.
- [76] IEC Standard 61198, 1st ed, 1993-09, Mineral insulating oils - Methods for the determination of 2-furfural and related compounds.
- [77] D. Mihajlovic, V. Ivancevic, V. Vasovic, J. Lukic, Cellulose Degradation and Transformer Fault Detection by the Application of Integrated Analyses of Gases and Low Molecular Weight Alcohols Dissolved in Mineral Oil, *Energies*, <https://doi.org/10.3390/en15155669>, 2022, Vol. 15, Issue 15, No. 5669, (IF= 3.252) ISSN 1996-1073.
- [78] EPA-821-B-04-005; Revised Assessment of Detection and Quantitation Approaches. United States Environmental Protection
- [79] S.H. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Fourth Edition. Pearson Education Inc. 2006. ISBN-13: 978-0-13-388751-8.
- [80] R., Saeedi, S. Khakzad, A. Koolivand, S. Dobaradaran, S. S., Khaloo, S. M. Jorfi, A. Mehrnoosh, Transformer oils as a potential source of environmental exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs): an assessment in three central provinces of Iran. *Environmental Science and Pollution Research* <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9576-2>, 2017, 24(23).
- [81] C. Gonzalez, D.B. Gueron, Economic feasibility proposal for treatment and/or disposal technologies of dielectric oils contaminated with PCB. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05838>.
- [82] Okoh, M. P., Exposure to Organo-Chlorinated Compound, PolyChlorinated Biphenyl (PCB), environmental and public health Implications: A Nigeria Case study. *14 International Journal of Chemical Studies*, <https://dx.doi.org/10.22271/chemi>, 2015, 2(6), 14-21.

- [83] UNIDO, Independent terminal evaluation, Environmentally sound management and disposal of polychlorinated biphenyl (PCB) - containing equipment and disposal of DDT wastes, and upgrade of technical expertise in Guatemala. 2023, ID: 140298, GEF Project ID: 5816. Available on:  
<https://downloads.unido.org/ot/31/57/31574122/Evaluation%20report%20on%20Environmentally%20sound%20management%20and%20disposal%20of%20PCB-containing%20equipment%20and%20disposal%20of%20DDT%20wastes,%20upgrade%20of%20techn.%20expertise.pdf>
- [84] UNIDO, Independent terminal evaluation,. Environmentally Sound Management and Final Disposal of PCBs in the Republic of Congo, 2023b Available on:  
<https://downloads.unido.org/ot/31/57/31574321/Evaluation%20report%20on%20Environmentally%20Sound%20Management%20and%20Final%20Disposal%20of%20PCBs%20in%20the%20Republic%20of%20Congo.pdf>
- [85] UNIDO, Independent terminal evaluation, 2023c. Lao People’s Democratic Republic PCB Management and Disposal at the Energy Sector. Available on:  
<https://downloads.unido.org/ot/31/57/31574123/Evaluation%20report%20on%20PCB%20Management%20and%20Disposal%20at%20the%20Energy%20Sector.pdf>
- [86] UNIDO, Independent terminal evaluation, 2013. Environmentally Sound Management and Disposal of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Republic of Azerbaijan (GF/AZE/10/001). Available on: [https://www.unido.org/sites/default/files/2014-06/AZE\\_GFAZE10001\\_MTE-2013\\_130529\\_0.pdf](https://www.unido.org/sites/default/files/2014-06/AZE_GFAZE10001_MTE-2013_130529_0.pdf)
- [87] Saperstein, M.D., Gordon, R.J., Faeder, E.J., PCB contamination in distribution transformers. Journal of Environmental Science and Health Part A-toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering, <https://doi.org/10.1080/10934528209375030>, 1982, Vol. 17, Pages 241-251.
- [88] Kattel, R., Devkota, B., 2015. PCBs contamination among distribution transformers in the Kathmandu Valley. International Journal of Environment. <https://www.nepjol.info/index.php/IJE/article/view/12175>. 4, 1. ISSN 2091-2854
- [89] D.Mihajlovic, V. Vasovic, J. Lukic, Development of New Accelerated Aging Test for Comparison of the Quality of Different Insulating Papers Based on Cellulose, Polymers, <https://doi.org/10.3390/polym15112556>, 2023, Vol. 15, No. 2556, (IF= 5.0) ISSN 2073-4360
- [90] J.Lukic, V. Vasovic, J. Planojevic, D. Kolarski, V. Ivancevic, Insulating papers ageing in mineral and natural ester oil and use of FTIR-ATR for paper screening & ageing monitoring. In Proceedings of the 89th International Conference of Doble Clients, Boston,MA USA, 6–11 March 2022.
- [91] T.A. Prevost, Thermally upgraded insulation in transformers, In Proceedings of the Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo, Indianapolis, IN, USA, 23–26 October 2005; pp. 120–125.
- [92] Arroyo-Fernández, O.H.; Jalbert, J.; Rodriguez-Celis, E.M.; Duchesne, S.; Morin, B.; Fofana, I. Changes in mechanical properties of impregnated Nomex papers 410 and 910 during accelerated aging. Polym. Test. 2020, 83, 106358.
- [93] N. Liang, R. Liao, M. Xiang, Y. Mo, Y. Yuan, Influence of Amine Compounds on the Thermal Stability of Paper-Oil Insulation Polymers, <https://doi.org/10.3390/polym10080891>, 2018, 10, 891.
- [94] Jalbert, J.; Rodriguez-Celis, E.; Duchesne, S.; Morin, B.; Ryadi, M.; Gilbert, R. Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: Extension of the study under temperature conditions over 120 °C. Cellulose, doi:10.1007/s10570-014-0516-8, 2014, Vol. 22, Pages 829–848.

- [95] Fernandez, O.H.A.; Fofana, I.; Jalbert, J.; Gagnon, S.; Rodriguez-Celis, E.; Duchesne, S.; Ryadi, M. Aging characterization of electrical insulation papers impregnated with synthetic ester and mineral oil: Correlations between mechanical properties, depolymerization and some chemical markers. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* <http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2018.006317>, 2018, 25, 217–227.
- [96] P.Trnka, J. Hornak, P.Proshr, O. Michal, F. Wang, Various Aging Processes in a Paper-Natural Ester Insulation System in the Presence of Copper and Moisture, *IEEE Access*, <http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2983907>, 2020, Vol. 8, Page 61989–61998.
- [97] C.M Gutierrez, A.O. Fernandez, C.J.R. Estebanez, C.O. Salas, R.Maina, Understanding the Ageing Performance of Alternative Dielectric Fluids. *IEEE Access* 2023, 11, 9656–9671.
- [98] Tokunaga, J.; Koide, H.; Mogami, K.; Hikosaka, T. Comparative studies on the aging of thermally upgraded paper insulation in palm fatty acid ester, mineral oil, and natural ester. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* <http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2015.005502>, 2016, Vol. 23, Page 258–265.
- [99] Arroyo-Fernández, O.H.; Fofana, I.; Jalbert, J.; Gagnon, S.; Rodriguez-Celis, E.; Duchesne, S.; Ryadi, M. Aging characterization of electrical insulation papers impregnated with synthetic ester and mineral oil: Correlations between mechanical properties, depolymerization and some chemical markers. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2018, 25, 217–227
- [100] S.Y. Matharage, Q. Liu, Z.D. Wang, Aging assessment of kraft paper insulation through methanol in oil measurement. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* <http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2016.005564>, 2016, Vol. 23, Page 1589–1596.
- [101] E.M. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, J. Jalbert, M. Ryadi, Understanding ethanol versus methanol formation from insulating paper in power transformers, *Cellulose*, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-015-0693-0>, 2015, 22, 3225–3236.
- [102] R. Gilbert, J. Jalbert, P. Tétreault, B. Morin, Y. Denos, Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation, *Cellulose*, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-009-9365-2>, 2009, Vol. 16, Pages 327–338.
- [103] M.L Coulibaly, C. Perrier, M. Marygan, Assessment of Methanol as Cellulose Aging Marker in Mineral and Ester Oils; In proceedings of CIGRE: Paris, France, 2016.
- [104] D. Laurichesse, Y. Bertrand, C. Tran-Duy, V. Murin, Ageing Diagnosis of MV/LV Distribution Transformers via Chemical Indicators in Oil, In Proceedings of the IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Ottawa, ON, Canada, 2–5 June 2013.
- [105] J. Jalbert, M.C. Lessard, M. Ryadi, Cellulose chemical markers in transformer oil insulation Part 1: Temperature correction factors. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* <http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2013.6678881>, 2013, Vol. 20, Pages 2287–2291.
- [106] V. Vasovic, J. Jankovic, D. Mihajlovic, J. Lukic, Dj. Jovanovic, D. Zukovski, M. Cvijanovic, Interesting diagnostic cases of power transformers after fault or failure in year 2017 and 2018: Improved diagnostic using new methods and post-mortem analysis. In Proceedings of the 34th CIGRE Serbia Conference, Zlatibor, Serbia, 2–6 June 2019.
- [107] J. Lukic, V. Vasovic, D. Mihajlovic, B. Pejovic, S. Milosavljevic, Z. Radakovic, U. Radoman, Cellulose Ageing and Water content Estimations - correlations of Experimental Transformers Ageing to Real Transformers in Service and Post-Mortem Analyses, Proceedings of the International Colloquium on Power Transformers & Reactors, Overhead Lines and Materials and Emerging Test Techniques, 21-22 2019, New Delhi (India), CD rom pp. D1 98-104



# **Прилози**

## **Прилог 1**

### **Листа скраћеница и ознака**

ПХБ - Полихлоровани бифенили  
ТП - Термички побољшани папир  
ИИТ - Електротехнички институт Никола Тесла  
НСВ - Хексахлорбензен  
PCDF - Полихлоровани дибензофуран  
PCDD - Полихлоровани дибензо-р-диоксини  
UNEP – Програм Уједињених Нација за животну средину (енг. United Nations Environment Programme)  
ATSDR - Агенција за регистар токсичних супстанци и болести (енг. Agency for Toxic Substances and Disease Registry)  
GEF - Глобални фонд за заштиту животне средине (енг. Global Environmental Fund)  
UNIDO - Организација Уједињених Нација за индустријски развој (енг. United Nations Industrial Development Organization)  
ПРИМ - Проточни реактор са идеалним мешањем  
ВАТ - Најбоља расположива технологија (енг. Best Available Techniques,)  
БЕР - Најбоља еколошка пракса (енг. Best Environmental Practices)  
ПЕГ - полиетилен гликол  
РС - Релативни степен засићења (енг. Relative saturation RS)  
2-FAL - 2-фурфурал  
CED - куприетилен-диамин  
DBPC - 2,6-дигерц-бутилпаракрезол  
LOD - Лимит детекције и квантификације (енг. Limits of Detection)  
LOQ - Лимит квантификације (енг. Limit of Quantification)  
DGA - Анализа садржаја гасова растворених у уљу (енг. Dissolved gas analysis)  
GC-MS - Гасни хроматограф са масеним детектором  
ТОГА GC-FID – Гасни хроматограф са пламено јонизационим детектором за анализу садржаја гасова растворених у уљу  
GC-ECD - Гасни хроматограф са детектором захвата електрона  
ВН - Систем јединица високог напона  
НН - Системи јединица ниског напона  
FDS - Спектроскопија у фреквентном домену (енг. frequency domain spectroscopy)  
DPv - Средњи вискозиметријски степен полимеризације папира

## Прилог 2

### Листа табела

<b>Табела 1.</b> Листа различитих Арохлор мешавина .....	8
<b>Табела 2.</b> Одабир температура старења [55] .....	28
<b>Табела 3.</b> Услови старења референтног система и температуре старења за систем кандидата [56] .....	29
<b>Табела 4.</b> Препоручени периоди трајања теста старења, температуре старења и очекиване термичке класе [56] .....	29
<b>Табела 5.</b> Параметри уређаја GC-ECD Agilent Technologies series 7890 B .....	38
<b>Табела 6.</b> Преглед тестова вештачког старења изолационих папира у циљу успостављања нове методе за одређивање квалитета целулозне изолације .....	40
<b>Табела 7.</b> Преглед експеримената за испитивање метанола и етанола као производа деградације изолационог система трансформатора .....	41
<b>Табела 8.</b> Методе и инструменти за испитивање карактеристика уља и папира .....	42
<b>Табела 9.</b> Параметри уређаја TOGA GC FID Agilent 7890B .....	45
<b>Табела 10.</b> LOD и LOQ за метанол и етанол, TOGA GC FID метода .....	45
<b>Табела 11.</b> Поређење TOGA GC-FID и GC-MS методе .....	45
<b>Табела 12.</b> Израчунате вредности кинетичке константе на основу једначине 22 .....	51
<b>Табела 13.</b> Одступање нивоа контаминације добијеног помоћу модела од експерименталне вредности .....	52
<b>Табела 14.</b> Експериментални резултати концентрација ПХБ конгенера током времена реакције на температури од 102 °C, у mg/kg .....	57
<b>Табела 15.</b> Експериментални резултати концентрација ПХБ конгенера током времена реакције на температури од 125 °C, у mg/kg .....	58
<b>Табела 16.</b> Експериментални резултати концентрација ПХБ конгенера током времена реакције на температури од 145 °C, у mg/kg .....	59
<b>Табела 17.</b> Резултати испитивања карактеристика уља пре и после дехлоринације, експеримент III на температури од 145 °C .....	66
<b>Табела 18.</b> Материјални биланси .....	68
<b>Табела 19.</b> Вредности константе брзине добијених оптимизацијом применом методе Генетичког Алгоритма и „Fminsearch“ .....	70
<b>Табела 20.</b> Експериментално добијене вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 102 °C .....	72
<b>Табела 21.</b> Експериментално добијене вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 125 °C .....	73
<b>Табела 22.</b> Експериментално добијене вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 145 °C .....	74
<b>Табела 23.</b> Вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 102 °C добијене оптимизацијом .....	75
<b>Табела 24.</b> Вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 125 °C добијене оптимизацијом .....	76

<b>Табела 25.</b> Вредности концентрација појединачних конгенера после реакције дехлоринације на 145 °С добијене оптимизацијом.....	77
<b>Табела 26.</b> Одступање резултата модела од експериментално добијених концентрација појединачних конгенера .....	82
<b>Табела 27.</b> Садржај воде у папиру и пресборду и вредности DPv за сув и влажан систем на 170 °С са односом 10% целулоза/уље (5% папир + 5% пресборд, 10% папир).....	85
<b>Табела 28.</b> DPv вредности папира: само папир и папир/бакар на температури од 180 °С.....	86
<b>Табела 29.</b> Карактеристике уља после теста убрзаног старења.....	93
<b>Табела 30.</b> Концентрације маркера деградације изолације током експеримента II (уље и папир) на температури од 120 °С. ....	94
<b>Табела 31.</b> Концентрације маркера деградације изолације током експеримента I (само уље и папир) на температури од 120 °С. ....	95
<b>Табела 32.</b> Промена концентрација продуката старења током равнотежних експеримента на температури од 60 °С .....	97
<b>Табела 33.</b> Резултати анализе узорака уља пре и после квара.....	99
<b>Табела 34.</b> Резултати анализе узорака уља пре и после квара, случај 2.....	100

## Прилог 3

### Листа слика

<b>Слика 1.</b> Структурне формуле појединих ПХБ конгенера.....	6
<b>Слика 2.</b> Називи појединачних ПХБ конгенера, [18] .....	7
<b>Слика 3.</b> Структурне формуле полихлоровани дибензодиоксини (PCDD) и полихлоровани дибензофурани (PCDF) и полихлорованих бифенила (ПХБ) [20] .....	9
<b>Слика 4.</b> Планарна и непланарна структура ПХБ молекула [19].....	9
<b>Слика 5.</b> Шематски приказ реактора повезаних у каскаде и ламинарног реактора.....	11
<b>Слика 6.</b> Расподела времена задржавања, Е-крива.....	11
<b>Слика 7.</b> Изглед хроматограма мешавина Арохлор 1242, 1254, 1260 .....	12
<b>Слика 8.</b> Механизам дехлоринације ПХБ-а – нуклеофилна супституција .....	14
<b>Слика 9.</b> Механизам дехлоринације – нуклеофилна супституција и хидродехлоринација [32] .	15
<b>Слика 10.</b> Промена релативног степена zasiћења уља приликом хлађења/грејања трансформатора [40] .....	18
<b>Слика 11.</b> Макромолекул целулозе, лево и деполимеризација целулозе, десно [42].....	20
<b>Слика 12.</b> Структурне формуле најчешћих адитива.....	21
<b>Слика 13.</b> Механизам деградације целулозе [46] .....	23
<b>Слика 14.</b> Корелационе криве 2-ФАЛ- DP за крафт папир са садржајем воде 1-1.5% и 3-4%, на температури од 105 °C [48].....	24
<b>Слика 15.</b> Peggier-Lukic равнотежне криве за папир, пресборд и папир и пресборд заједно у минералном уљу [49] .....	25
<b>Слика 16.</b> Главни путеви формирања формалдехида током разградње молекула целулозе [54]	26
<b>Слика 17.</b> Утицај кисеоника и воде на формирање метанола [54].....	27
<b>Слика 18.</b> Пример приказивања резултата старења на једној температури [56].....	30
<b>Слика 19.</b> Пример зависности 1/T-ln life [58] .....	30
<b>Слика 20.</b> Расподела ПХБ контаминираних трансформатора према ПХБ концентарцијама у затвореном систему - индустрија .....	32
<b>Слика 21.</b> Расподела ПХБ контаминираних трансформатора са ПХБ концентарцијама преко 50 mg/kg у индустријском систему .....	33
<b>Слика 22.</b> Расподела ПХБ контаминираних трансформатора према ПХБ концентарцијама за ВН и НН систем.....	33
<b>Слика 23.</b> Расподела ПХБ контаминираних трансформатора са ПХБ концентарцијама преко 50 mg/kg – ВН и НН систем.....	34
<b>Слика 24.</b> Индустријско постројење за ПХБ дехлоринацију и рерафинацију уља .....	35
<b>Слика 25.</b> Шематски приказ поступка дехлоринације .....	35
<b>Слика 26.</b> Узорковање уља током реакције дехлоринације .....	36
<b>Слика 27.</b> GC-ECD Agilent Technologies series 7890 B и Dexsil L2000DX систем .....	38
<b>Слика 28.</b> Шематски приказ гасног хроматографа.....	38
<b>Слика 29.</b> Гасни хроматограф, TOGA GC FID Agilent 7890B.....	44
<b>Слика 30.</b> Типични хроматограм добијен анализом узорка уља новом интегрисаном методом за DGA и одређивање садржаја метанола и етанола [77] .....	44

<b>Слика 31.</b> Расподела времена задржавања за ВН систем (110/35 и 35/10 kV) добијена коришћењем ПРИМ-а у серији (n=3, 5, 7) и модела реактора са ламинарним струјањем .....	50
<b>Слика 32.</b> Расподела времена задржавања за систем ниског напона (НН) (20/0,4 и 10/0,4 kV) добијена коришћењем ПРИМ-а у серији (n=3, 5, 7) и модела реактора са ламинарним струјањем .....	50
<b>Слика 33.</b> Утицај вредности кинетичке константе на ниво контаминације у високонапонском електроенергетском систему коришћењем модела ПРИМ-а у серији (n=3, 5, 7) и модела ламинарног реактора.....	53
<b>Слика 34.</b> Утицај вредности кинетичке константе на ниво контаминације у НН електроенергетском систему коришћењем модела ПРИМ-а у серији (n=3, 5, 7) и модела реактора са ламинарним струјањем.....	53
<b>Слика 35.</b> Утицај почетног присуства ПХБ трансформатора у систему ( $C_{R0}$ ) на ниво контаминације у високонапонском електроенергетском систему коришћењем модела ПРИМ-а у серији (n=3, 5, 7) и модела ламинарног реактора (референтна вредност кинетичке константе, $k=0,0454$ ) .....	54
<b>Слика 36.</b> Утицај просечне старости трансформатора у систему на нивое контаминације коришћењем модела ПРИМ-а у серији (n=5) и моделу ламинарног реактора .....	55
<b>Слика 37.</b> Хроматограми ПХБ конгенера у уљу пре и после реакције дехлоринације у мобилном постројењу.....	56
<b>Слика 38.</b> Промена укупне концентрације ПХБ током реакције дехлоринације на различитим температурама реакције.....	60
<b>Слика 39.</b> Ефикасност дехлоринације са КОН/ПЕГ 400 на три температуре .....	61
<b>Слика 40.</b> Промена концентрација различитих конгенера током реакције дехлоринације у експерименту I, 102 °C.....	61
<b>Слика 41.</b> Промена концентрација различитих конгенера током реакције дехлоринације у експерименту II, 125 °C.....	62
<b>Слика 42.</b> Промена концентрација различитих конгенера током реакције дехлоринације у експерименту III, 145 °C .....	62
<b>Слика 43.</b> Промена концентарције Конгенера 18 – сегмент 1 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента .....	63
<b>Слика 44.</b> Промена концентарције Конгенера 16,32 – Сегмент 2 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента.....	64
<b>Слика 45.</b> Промена концентарције Конгенера 31 – сегмент 3 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента .....	64
<b>Слика 46.</b> Промена концентарције Конгенера 52,69 – Сегмент 3 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента.....	65
<b>Слика 47.</b> Промена концентарције Конгенера 66,95 – Сегмент 4 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента.....	65
<b>Слика 48.</b> Промена концентарције Конгенера 77,110 – Сегмент 5 током реакције дехлоринације уља у сва три експеримента.....	66
<b>Слика 49.</b> Кинетичка шема реакције дехлоринације ПХБ контаминираног уља.....	67

<b>Слика 50.</b> Поређење концентрација ПХБ конгенера (5-48) добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 102 °С.....	78
<b>Слика 51.</b> Поређење концентрација ПХБ конгенера (49-206) добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 102 °С.....	79
<b>Слика 52.</b> Поређење концентрација ПХБ конгенера добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 125 °С.....	80
<b>Слика 53.</b> Поређење концентрација ПХБ конгенера добијених експериментално (тачке) и моделом (линије) за реакцију дехлоринације са КОН/ПЕГ-ом на температури од 145 °С.....	81
<b>Слика 54.</b> Промена DPv током континуалног и цикличног старења на температури од 160 °С.	84
<b>Слика 55.</b> DPv вредност ТПЗ папира током старења на температури 170 °С са различитим изолационим течностима, са ниским и високим (испрекидана линија) садржајем воде .....	87
<b>Слика 56.</b> DPv вредност нормалног Крафт папира током старења на температури 150 °С са различитим изолационим течностима, са ниским и високим (испрекидана линија) садржајем воде .....	88
<b>Слика 57.</b> DPv нормалног Крафт папира и ТП папира током старења са природним естром на температурама 150 °С и 170 °С у систему са а) ниским, б) високим садржајем влаге .....	89
<b>Слика 58.</b> Садржај воде (испрекидана линија) и DPv ТПЗ папира током старења на температури од 170 °С са различитим изолационим течностима у сувом систему.....	90
<b>Слика 59.</b> Садржај воде (испрекидана линија) и DPv ТПЗ папира током старења на температури од 170 °С са различитим изолационим течностима у влажном систему.....	91
<b>Слика 60.</b> Садржај воде (испрекидана линија) и DPv нормалног Крафт папира током старења на 150 °С са различитим изолационим течностима у сувом систему.....	91
<b>Слика 61.</b> Садржај воде (испрекидана линија) и DPv нормалног Крафт папира током старења на температури од 150 °С са различитим изолационим течностима у влажном систему .....	92
<b>Слика 62.</b> Промена маркера деградације изолације током експеримента II (уље и папир) на температури од 120 °С.....	94
<b>Слика 63.</b> Промена концентрације метанола и DPv вредности током експеримента на температури од 140 °С.....	96
<b>Слика 64.</b> Концентрације метанола у узорцима уља енергетских и дистрибутивних трансформатора из базе ИНТ [48].....	98
<b>Слика 65.</b> Концентрација метанола у зависности од концентрације деровата фурана (лево) и воде растворене у уљу (десно).....	98
<b>Слика 66.</b> Промена концентрације метанола и етилена у току рада трансформатора, Случај 1	100
<b>Слика 67.</b> Зона пробоја, Случај 1 - лево, Случај 2 - десно .....	101

## Биографија аутора

**Драгиња Михајловић**, дипл. инж. техн. рођена 28.07.1982. године у Београду где је завршила основну школу и средњу школу, X гимназију „Михајло Пупин”. Технолошко-металуршки факултет уписује 2001. На Катедри за хемијско инжењерство дипломира је 2008, са просечном оценом 8,22, код ментора проф. др Мирјане Кијевчанин. Докторске студије на Технолошко-металуршком факултету, студијски програм хемијско инжењерство уписује 2010. године код ментора проф. др Александра Орловића.

Од 2010. године запослена је на Електротехничком институту Никола Тесла у Београду, у склопу Специјализоване лабораторије за испитивање изолационих уља и папира, прво као приправник а данас као стручни сарадник.

Ангажована је на пословима испитивања и дијагностике стања енергетских трансформатора, студијама и пројектима израђених за потребе домаћих и страних компанија. Била је сарадник на 9 студија и пројеката везаних за одржавање енергетских трансформатора, за потребе Електропривреде Србије и Електромреже Србије. Бави се истраживањима у области механизма деградације изолационог система трансформатора, равнотежним расподелама продуката деградације и увођењем нових гасно-хроматографских метода за њихово квантификовање. Организује и прати реализацију послова деконтаминације уља и трансформатора контаминираних полихлорованим бифенилима (ПХБ). Била је члан CIGRE радне групе D1.52 – „Moisture Measurement in Insulating Fluids and Transformer Insulation—an Evaluation of Solid State Sensors and Chemical Methods“ у периоду од 2014. године до 2018. Године. Одлуком научног већа Електротехничког института, Драгиња је 2012. године изабрана у звање истраживач сарадник. Аутор је и коаутор више радова објављених у научним часописима и презентованих на научним скуповима у земљи и иностранству.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Драгиња П. Михајловић

Број индекса 4041/2021

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

КОНТАМИНАЦИЈА ПОЛИХЛОРОВАНИМ БИФЕНИЛИМА И ХЕМИЈСКИ ПРОЦЕСИ  
ДЕГРАДАЦИЈЕ ИЗОЛАЦИОНОГ СИСТЕМА ЕНЕРГЕТСКИХ ТРАНСФОРМАТОРА

- 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, 1.4.2024.

Д. Михајловић



## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Драгиња П. Михајловић

Број индекса 4041/2021

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада КОНТАМИНАЦИЈА ПОЛИХЛОРОВАНИМ БИФЕНИЛИМА И  
ХЕМИЈСКИ ПРОЦЕСИ ДЕГРАДАЦИЈЕ ИЗОЛАЦИОНОГ СИСТЕМА  
ЕНЕРГЕТСКИХ ТРАНСФОРМАТОРА

Ментор проф. др Александар Орловић

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, 1.4.2024

Д. Михајловић

1. **Ауторство.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.

## Изјава о коришћењу

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

Контаминација полихлорованим бифенилима и хемијски процеси деградације изолационог система енергетских трансформатора

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, 1.4.2024.

*2. Marković*