

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Дејан М. Коларски

**ПРОЦЕСИ ДЕГРАДАЦИЈЕ ИЗОЛАЦИОНОГ
СИСТЕМА ЕНЕРГЕТСКИХ
ТРАНСФОРМАТОРА У ПРИСУСТВУ
ЕЛЕМЕНТАРНОГ СУМПОРА И РАЗВОЈ
ТЕХНОЛОГИЈЕ ЕКСТРАКЦИОНО
РЕАКЦИОНЕ ДЕСУЛФУРИЗАЦИЈЕ**

Докторска дисертација

Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Dejan M. Kolarski

**DEGRADATION PROCESSES OF THE
INSULATION SYSTEM IN POWER
TRANSFORMERS IN THE PRESENCE OF
ELEMENTAL SULFUR AND THE
DEVELOPMENT OF EXTRACTION-
REACTION DESULFURIZATION
TECHNOLOGY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026.

Ментор:

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

Чланови комисије:

др Александар Орловић, редовни професор
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,

Посебну захвалност дугујем својој менторки, др. Сандри Глишић, чије стручно вођење, несебична подршка и континуирани савети пратили су ме кроз целокупно образовање – од основних, преко мастер, до докторских студија.

др Александру Орловићу на корисним саветима, сугестијама и помоћи током истраживачког рада.

Захваљујем се директорки Електротехничког института Никола Тесла, др Јелени Лукић, на указаној прилици за стручно усавршавање, као и на подршци током научно-истраживачког рада, несебичној помоћи и преношењу драгоценог знања.

Такође, захваљујем се колегама из Специјализоване лабораторије за испитивање изолационих уља и папира на подршци, разумевању и помоћи током истраживања.

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

Процеси деградације изолационог система енергетских трансформатора у присуству елементарног сумпора и развој технологије екстракционо реакционе десулфуризације

Сажетак

У оквиру ове дисертације анализирана је кинетика реакције елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу у температурном опсегу од 60 °C до 180 °C и развијен је нови поступак екстракционо реакционе десулфуризације применом Fe/Cu биметалних честица. Добијени резултати показују да реакција елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу прати кинетички модел првог реда, са променом механизма изнад 150 °C. На нижим температурама, испод 150 °C, процес је контролисан дифузијом молекула сумпора кроз минерално уље до површине сребра, док са даљим повећањем температурне долази до промене механизма и лимитирајући корак више није дифузија сумпора кроз уље већ дифузија кроз слој сребро сулфида који се формира на површини сребра.

Развијена екстракционо-реакциона технологија показала је високу ефикасност у уклањању S₈, при малим количинама честица бакра у односу на уље (0,12 мас. %) постигнуто је потпуно уклањање S₈ на лабораториским и пилот експериментима што је касније потврђено на индустријском нивоу при чему се добијају уља са побољшаним карактеристикама погодним за даљу експлоатацију као изолациона уља. Интеграцијом новоразвијеног поступка са претходно развијеним поступком за уклањање DBDS и PCB добијена је мултифункционална технологија за симултано уклањање свих нежељених једињења из изолационог уља. Кинетичком анализом процеса утврђено је да брзина десулфуризације зависи од хидродинамичких услова при чему лимитирајући ступањ зависи од интензитета мешања реагенс смеше са уљем.

Кључне речи: дифузија, десулфуризација, елементарни сумпор, индустријска проба, корозија сребра, кинетички модел, минерално изолационо уље, површинска реакција, Fe/Cu биметалне честице

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

Degradation processes of the insulation system in power transformers in the presence of elemental sulfur and the development of extraction-reaction desulfurization technology

Abstract

Within this dissertation, the kinetics of the reaction between elemental sulfur and silver in mineral insulating oil were analyzed in the temperature range of 60 °C to 180 °C, and a novel extractive–reactive desulfurization process using Fe/Cu bimetallic particles was developed. The results show that the reaction between elemental sulfur and silver in mineral insulating oil follows a first-order kinetic model, with a change in mechanism observed above 150 °C. At lower temperatures, below 150 °C, the process is controlled by the diffusion of sulfur molecules through the mineral oil to the silver surface, whereas at higher temperatures, the limiting step is no longer the diffusion of sulfur through the oil, but the diffusion through the silver sulfide layer formed on the silver surface.

The developed extractive–reactive technology demonstrated high efficiency in the removal of S₈. Using a small amount of copper particles relative to the oil (0.12 wt. %), complete removal of S₈ was achieved in both laboratory and pilot-scale experiments, which was confirmed at the industrial level, yielding oils with improved properties suitable for further use as insulating oils. By integrating the newly developed process with a previously established procedure for the removal of DBDS and PCB, a multifunctional technology was obtained for the simultaneous elimination of all undesired compounds from insulating oil. Kinetic analysis of the process revealed that the desulfurization rate depends on hydrodynamic conditions, with the limiting step determined by the intensity of mixing between the reagent and the oil.

Keywords: desulfurization, diffusion, elemental sulfur, Fe/Cu bimetallic particles, industrial test run, kinetics model, mineral insulating oil, silver corrosion, surface reaction

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemical engineering

Садржај

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
2.1. Изолациони материјали у енергетским трансформаторима.....	4
2.2. Минерална изолациона уља.....	4
2.2.1. <i>Карактеристике минералних изолационих уља.....</i>	<i>5</i>
2.3. Порекло сумпора у изолационом уљу	7
2.3.1. <i>Неправилни поступци регенерације изолационог уља и формирање S_8 у уљу током регенерације</i>	<i>8</i>
2.4. Реактивност сумпорних једињења.....	11
2.5. Проблеми експлоатације корозивних минералних изолационих уља	13
2.5.1. <i>Корозија бакра</i>	<i>13</i>
2.5.2. <i>Корозија сребра.....</i>	<i>15</i>
2.6. Утицај присуства корозивног сумпора на карактеристике изолационих материјала у енергетским трансформаторима	17
2.6.1. <i>Утицај корозивног сумпора на диелектричне особине изолационог папира</i>	<i>17</i>
2.6.2. <i>Утицај корозивног сумпора на диелектричне особине изолационог уља</i>	<i>18</i>
2.7. Методе детекције и квантификације корозивних сумпорних једињења у изолационом уљу.....	18
2.7.1. <i>Квалитативни тестови корозије</i>	<i>19</i>
2.7.2. <i>Квантитативно одређивање садржаја присутних корозивних сумпорних једињења</i>	<i>20</i>
2.7.3. <i>Детекција корозивних сумпорних једињења помоћу сензора</i>	<i>21</i>
2.7.4. <i>Детекција присуства елементарног сумпора у уљу мерењем омских отпора намотаја теретне регулационе преклопке</i>	<i>23</i>
2.8. Технике митигације присуства сумпора у изолационом уљу	24
2.8.1. <i>Привремене технике митигације присуства сумпора у изолационом уљу - метал пасиватори</i>	<i>24</i>
2.8.2. <i>Трајне технике митигације присуства сумпора у изолационом уљу - поступци обраде уља.....</i>	<i>25</i>
2.8.3. <i>Уклањање сумпорних једињења адсорптивном десулфуризацијом.....</i>	<i>25</i>
2.8.4. <i>Уклањање сумпорних једињења солвентном екстракцијом</i>	<i>27</i>
2.8.5. <i>Уклањање сумпорних једињења хемијском конверзијом</i>	<i>27</i>
2.8.6. <i>Поступак уклањања елементарног сумпора из угљоводоничних фракција нафте применом бакра</i>	<i>28</i>
2.9. Кинетика површинске реакције	29
2.9.1. <i>Кинетички модели првог и другог реда у шаржном реактору</i>	<i>30</i>
2.9.2. <i>Температурна зависност константе брзине хемијске реакције</i>	<i>32</i>
2.9.3. <i>Утицај дифузије у раствору на механизам хемијске реакције</i>	<i>32</i>

2.9.4.	Утицај адсорпције на механизам реакције	33
2.9.5.	Утицај дифузије кроз филм производа реакције	33
2.10.	Преглед утицаја процесних параметара за десулфуризацију минералних уља бакром	33
2.10.1.	Утицај температуре на реакцију елементарног сумпора и бакра	34
2.10.2.	Утицај величине честица бакра на реакцију реакцију елементарног сумпора и бакра	35
2.10.3.	Утицај мешања на брзину хемијске реакције	36
3.	ЕКПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	37
3.1.	Полазни материјали и реагенси	38
3.2.	Методe испитивања	39
3.3.	Експериментални поступак на лабораторијском нивоу	39
3.3.1.	Експерименти за анализу кинетике реакције елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу	39
3.3.2.	Лабораторијски експерименти током развоја екстракционо реакционог поступка уклањања елементарног сумпора из минералних изолационих уља	40
3.3.3.	Испитивање могућности уклањања дибензил-дисулфида применом реагенса за уклањање елементарног сумпора из минералног изолационог уља	45
3.4.	Опис и поступак експеримената на пилот постројењу	45
3.4.1.	Одређивање кинетичких параметара процеса десулфуризације	49
3.5.	Третман уља на индустријском постројењу уља које садржи S ₈ DBDS и PCB	50
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	55
4.1.	Анализа кинетике и доминантних феномена у реакцији елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу	55
4.1.2.	SEM анализа као потврда формирања сребро сулфида на површини сребрне плоче	59
4.2.	Дефинисање кинетичког модела и израчунавање кинетичких константи реакције елементарног сумпора са сребром	61
4.2.1.	Испитивање кинетичких модела првог и другог реда за укупну реакцију	62
4.2.2.	Израчунавање кинетичких константи	63
4.3.	Развој екстракционо-реакционог поступка десулфуризације уља	65
4.3.1.	Испитивање оптималне количине метала и бакар (II) сулфата на нижим температурама реакције	68
4.3.2.	Испитивање састава реагенса на динамику процеса при константном масеном односу бакар/уље	70
4.3.3.	Испитивање доприноса метала гвожђа (Fe) и цинка (Zn) у процесу десулфуризације	72
4.3.4.	Дефинисање оптималних процесних параметара у процесу десулфуризације	73
4.3.5.	Симулација шаржног поступка и утицај броја поновног коришћења исток реагенса на ефикасност процеса	74

4.4. Експерименти за испитивање могућности уклањања дибензил-дисулфида из минералног изолационог уља применом диспергованих честица бакра	76
4.5. Експерименти на пилот постројењу	77
4.5.1. Испитивање утицаја концентрације S_8 на ефикасност предложене технологије	79
4.5.2. Испитивање утицаја присуства воде на ефикасност предложене технологије	79
4.5.3. Испитивање утицаја узастопног коришћења једне порције реагенс смеше на пилот постројењу на ефикасност предложене технологије	80
4.5.4. Испитивање ефикасности комбинованог реагенса у симултаном уклањању S_8 , DBDS и PCB из минералног изолационог уља примењеног на пилот постројењу..	81
4.6. Анализа кинетике уклањања корозивног сумпора на пилот постројењу	82
4.6.1. Утицај температуре реакције и концентрације S_8 у уљу	83
4.6.2. Дефинисање кинетичког модела и израчунавање кинетичких параметара	84
4.7. Индустијска проба	90
4.8. Техно-економска анализа и анализа угљеничног отиска са литературним подацима и поређење са инсинерацијом	96
5. ЗАКЉУЧАК	99
ЛИТЕРАТУРА	102

1. УВОД

Енергетски трансформатори (ЕТ) представљају кључни елемент у електроенергетској мрежи, њихова поузданост и дуготрајност су од суштинског значаја за стабилност и функционалност енергетског система сваке земље. Међутим, ЕТ су подложни бројним факторима ризика који могу озбиљно угрозити њихову функционалност и изазвати хаварије. Фактори ризика којима су изложени енергетски трансформатори могу потицати из различитих извора и обухватати широк спектар проблема, један од највећих ризика је присуство корозивних сумпорних једињења у изолационом уљу. У корозивним уљима могу се наћи одређена сумпорна једињења, попут дибензил-дисулфида (DBDS) и елементарног сумпора (S_8), која током експлоатације могу реаговати са конструкционим металима трансформатора, као последица тих реакција долази до формирања електропроводних сулфида бакра и сребра, који се таложе на чврстој изолацији трансформатора или са мешају изолационим уљем чиме се снижавају његове диелектричне особине што у највећем случају за последицу има хаварије трансформатора [1, 2].

У прошлости су хаварије енергетских трансформатора изазване присуством корозивног сумпора у изолационом уљу најчешће довођене у везу са присуством DBDS-а у уљу. У реакцији DBDS-а са багром долази до формирања и таложења бакар-сулфида на папирној изолацији намотаја трансформатора, што доводи до смањења диелектричних карактеристика изолационог система. Таложењем бакар-сулфида на папирној изолацији намотаја формирају се електропроводне стазе између навојака намотаја и долази до електричног пробоја чврсте изолације намотаја, односно хаварије трансформатора [3, 4, 5].

Током последњих десетак година све је више забележених случајева хаварија ЕТ услед присуства сребро-сулфидних депозита на посребреним елементима теретних регулационих преклопки трансформатора (ТПП), скоро у свим случајевима DBDS није био детектован у уљу. Као главни узрок хаварија и формирања сребро-сулфидних депозита на посребреним елементима теретних регулационих преклопки трансформатора наводи се присуство елементарног сумпора у уљу, присуство S_8 у уљу значајно повећава ризик од хаварије ЕТ првенствено због његове високе реактивности са сребром, чак и веома ниска концентрација S_8 у уљу довољна је да доведе до формирања сребро-сулфидних депозита чије присуство може довести до прегревања посребрених контаката ТПП услед повећаног трења током механичког кретања бирачког дела ТПП, појаве парцијалних пражњења и електричних пробоја кроз уље, ови феномени представљају потенцијалне механизме хаварије настале као последица таложења електропроводљивог сребро-сулфида [6, 7, 8].

Иако се S_8 природно не налази у минералним изолационим уљима, S_8 може настати током поступака регенерације уља који укључују реактивацију адсорбента ради његове поновне употребе [9, 10, 11, 12]. Осим присуства S_8 и DBDS, у минералним изолационим уљима могу се детектовати и полихлоровани бифенили (PCB). Иако је употреба уља контаминираниог PCB-ом забрањена у великом броју земаља, ЕТ који га садрже и даље су у погону

представљајући озбиљан еколошки ризик услед потенцијалних цурења или неправилног одлагања.

Поступци, односно технике за смањење резика од хаварија ЕТ услед присуства корозивног сумпора могу се поделити на привремене и трајне. Међу привремене мере спада додатак метал пасиватора који могу пружити одговарајућу заштиту бакарним површинама у случајевима када је у уљу присутан DBDS. Међутим ова техника се показала као недовољно ефикасна у заштити сребрних површина од корозије нарочито када је у уљу присутан S_8 , чак и при веома високим концентрацијама пасиватора (око 1000 mg/kg) [12].

Третман изолационог уља адсорбентима или хемијским реагенсима спада у трајне методе уклањања корозивних сумпорних једињења из уља. Конвенционални адсорбенти који се примењују за регенерацију минералног уља и уклањање корозивног DBDS -а попут Фулерове земље, сепиолита и бентонита показали су се неефикасним када је у питању уклањање елементарног сумпора [9, 10, 11]. Са друге стране, поступци десулфуризације који укључују комплексе неорганских база калијума или натријума са полиетилен гликолом (K-PEG или Na-PEG) успешно уклањају DBDS и PCB из уља али нису ефикасни за уклањање S_8 [13].

Механизам реакције DBDS са баком у изолационом уљу и формирање електропроводног бакар-сулфида детаљно је испитан и може се пронаћи у литератури, док механизам реакције сребра са S_8 у минералном изолационом уљу још увек није потпуности разјашњен и систематски анализиран.

Предмет научно истраживачког рада у оквиру ове дисертације је анализа кинетике и феномена који су доминантни у реакцији S_8 сребром у минералном изолационом уљу као и развој нове реагенс смеше за уклањање S_8 из минералног изолационог уља укључујући и интеграцију новоразвијене реагенс смеше са претходно развијеним поступком за уклањање DBDS и PCB-а из уља у циљу формирања јединствене мултифункционалне технологије за уклањање свих нежељених једињења из минералних изолационих уља.

У оквиру овог истраживања, реакција између сребра и S_8 раствореног у минералном изолационом уљу испитана је у широком температурном опсегу од 60°C до 180°C а који обухвата уобичајене радне температуре ЕТ, повишене температуре услед преоптерећења као и могућа прегревања током рада трансформатора.

Реакција S_8 са сребром у минералном изолационом уљу анализирана је применом кинетичких модела првог и другог реда у шаржном реактору а потом је анализирана температурна зависност реакције применом Аренијусове једначине. Циљ је био да се процес корозије сребра опише уз теоријску и експерименталну евалуацију сваког корака како би се одредио најспорији односно лимитирајући корак у целокупној хетерогеној реакцији која може обухватити више узастопних или паралелних корака као што је дифузија молекула S_8 у раствору уља, адсорпција S_8 на површини сребра и дифузија S_8 кроз слој производа реакције.

Други део ове дисертације обухвата развој реагенс смеше за уклањање S₈ из минералног изолационог уља, као активна компонента реагенс смеше одабране су биметалне честице бакра депоноване на површини гвожђа и дисперговане у полиетилен гликолу средње моларне масе 400, (PEG 400). Добијање биметалних честица бакра и гвожђа засновано је на редокс реакцији истискања бакра из соли са прашкастим гвожђем у елементарном стању у воденом раствору. Тако добијене честице Cu/Fe се даље диспергују у PEG-400 загревају уз мешање са корозивним уљем при чему долази до селективног уклањања S₈ из уља.

Активност ове реагенс смеше и параметара који утичу на реакцију уклањања S₈ из уља анализирана је експерименталним радом на лабораторијском нивоу, добијени резултати су потом потврђени експериментима на пилот постројењу а након експеримената на пилот постројењу технологија је верификована у индустријским условима третманом 1,5 тоне корозивног уља.

Како се у минералном изолационом уљу могу наћи и друге нежељене компоненте као што је DBDS и PCB извршена је интеграција ново-развијене реагенс смеше са претходно развијеним комплексом за уклањање DBDS и PCB чиме се добија јединствена мултифункционална технологија за уклањање свих нежељених једињења из минералних изолационих уља уз истовремену завршну обраду уља применом природних адсорбената на бази магнезијум силиката (сепиолита), по завршетку процеса добија се уље са побољшаним физичко хемијским и електричним карактеристикама погодно за даљу експлоатацију као изолационо уље у енергетским трансформаторима.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Изолациони материјали у енергетским трансформаторима

Поузданост енергетских трансформатора у великој мери зависи од квалитета изолационих материјала који се налазе унутар трансформатора а чија је улога обезбеђивање електричне и термичке заштите трансформатора. У трансформаторима пуњеним уљем, изолациони систем се заснива на комбинацији чврстих и течних материјала. Чврсти изолациони материјали који се користе су изолациони папир и пресована целулозна влакна (*енг. Pressboard*), који се израђују од целулозе биљног порекла. Ови материјали најчешће се користе у комбинацији са изолационим уљем и већ деценијама чине основу главног изолационог система [14].

Течни изолациони материјали, уља, која могу бити минералног, синтетског, биљног или силиконског порекла имају вишеструку улогу: врше изолацију делова опреме под напоном и служе као расхладни медијум, а истовремено служе и као дијагностички инструмент за процену стања трансформатора и степена деградације изолационог система. [15].

2.2. Минерална изолациона уља

Минерална изолациона уља представљају рафинисане вакуум дестилате нафте у опсегу тачке кључања од 380 °C до 550 °C. Хемијски састав изолационих уља чине највећим делом три групе угљоводоничних једињења.

- Парафини, већих молекулских маса равне и разгранате структуре,
- Нафтени, моноциклични и полициклични угљоводоници са преточланим и шесточланим прстеновима за које могу бити везане алкил групе,
- Аромати, моноциклични и полициклични са алкил супституентима,
- Једињења у чијем саставу су и други атоми као што је азот, кисеоник и сумпор.

Квалитет изолационог уља зависи од типа сирове нафте и технологије рафинације док је компатибилност уља са другим конструкционим материјалима трансформатора од суштинског значаја за поуздан рад енергетских трансформатора. У Републици Србији најзаступљенија су минерална изолациона уља нафтенског порекла.

Да би изолациона уља задовољила специфичне техничке захтеве, често се додају различити адитиви који побољшавају њихове карактеристике, међу најчешће коришћеним адитивима су инхибитори оксидације који успоравају хемијску оксидацију уља и продужавају његов животни век а таква уља се класификују као инхибирана.

Поред инхибитора оксидације као адитиви се додају још и метал пасиватори који ублажавају дејство корозивног сумпора уколико је присутан у уљу, такође додају се и депресанти како би се побољшале ниско температурне карактеристике уља и чест су адитив код парафинског типа уља.

У минералним изолационим уљима могу се детектовати у траговима и полихлоровани бифенили (PCB) који су раније коришћени као синтетска изолациона уља због својих изузетних изолационих карактеристика (висока термичка стабилност, висока хемијска стабилност и одлична диелектрична својства) а када су откривена њихова штетна дејства дошло је до потпуне забране њихове употребе.

Према Стокхолмској конвенцији о перзистентним органским супстанцама од 2001. године, PCB је уврштен међу најопасније супстанце а његова употреба и уништавање је строго регулисано док електроенергетска опрема која је контаминирана PCB-ом у опсегу од 50 mg/kg до 500 mg/kg може остати у употреби уколико је идентификована и уредно обележена, ако је исправна и не цири у животну средину, а пожељно је да се трајно збрине или деконтаминира до краја 2025 године [16].

2.2.1. Карактеристике минералних изолационих уља

Током експлоатације под дејством спољашњих и унутрашњих фактора као што је температура, влага, кисеоник и каталитичко дејство конструкционих метала трансформатора (бабра и сребра) изолациона уља старе и мењају своје карактеристике. Периодична контрола и процена стања изолационих уља заснива се на примени међународних стандарда који дефинишу поступке испитивања и критеријуме за оцењивање њиховог квалитета као што је IEC 60296 [17] и IEC 60422 [18].

Најважније карактеристике изолационих уља од којих зависи ефикасност одвођења топлоте су:

- **Тачка стињавања** која представља најнижу температуру на којој уље задржава способност течења. Ниска тачка стињавања је од посебне важности у регионима са хладном климом, јер уља са ниском тачком стињавања могу непрекидно циркулисати и испуњавати своју функцију као изолациони и расхладни медијум у трансформаторима који се налазе у зонама где су доминанте ниске температуре.
- **Вискозност** изолационог уља представља један од основних параметара који се узимају у обзир при прорачуну преноса топлоте у трансформаторима. Код мањих јединица са сопственим хлађењем топлота се преноси природном конвекцијом, док се код већих трансформатора топлота одводи принудном конвекцијом помоћу пумпи. Динамичка вискозност је физичка величина која описује отпор течности према струјању и представља однос између напрезања услед силе смицања и брзине смицања. Кинематичка вискозност је физичка величина која описује однос између динамичке вискозности течности и њене густине, вискозност изолационог уља расте са повећањем молекулске масе угљоводоника која улазе у састав изолационих уља.

Остале физичке карактеристике које значајно утичу на функционалност трансформатора су:

- **Тачка паљења** која представља најнижу температуру на којој изолационо уље испушта довољну количину гасова при чему се формира запаљива смеша са ваздухом. Овај параметар служи као показатељ испарљивости уља и има значајну улогу у процени његове безбедности и поузданости у експлоатацији.
- **Међуфазни напон између воде и уља** који представља силу изражену у mN/m, која је неопходна да би се нарушио филм уља на граници између уља и воде. Присуство одређених контаминаната, као што су растворена вода и поларни продукти старења уља, доводе до слабљења чврстоће тог филма, па је за његово нарушавање потребна мања сила.
- **Присуство механичких нечистоћа** односно број и величина честица у уљу негативно утиче на електричне особине као што је прободни напон и фактор диелектричних губитака.

Хемијске карактеристике изолационих уља су веома значајне за исправно функционисање опреме, у хемијске карактеристике убрајају се:

- **Неутрализациони број** представља количину киселих једињења присутних у уљу. Током експлоатације уље постепено стари, при чему се повећава његова киселост, висок неутрализациони број код уља из експлоатације указује да је оно подложно оксидацији или контаминирано материјама као што су лакови или боје. Вредност се изражава као број милиграма калијум-хидроксида (KOH) потребних за реакцију са киселинама присутним у једном граму уља.
- **Оксидациона стабилност уља** показује колико је уље отпорно на хемијске промене које настају током његове експлоатације.
- **Вода у изолационом уљу** може бити присутна као емулгована вода, хемијски везана вода, растворена и слободна. Повишени садржај воде у изолационом уљу негативно утиче на параметре као што су прободни напон, фактор диелектричних губитака, релативна пермитивност и отпорност. Растворљивост воде у уљу расте са повећањем температуре а највише зависи од врсте уља (минерална, естарска или силиконска).
- **Садржај фурана** представљају нуспроизводе деградације целулозних материјала као што су изолациони папир, пресборд и дрво, и служе као индикатори степена остарелости чврсте изолације трансформатора током експлоатације.
- **Садржај растворених гасова** представља дијагностички алат који се примењује за процену стања трансформатора путем анализе садржаја растворених гасова у уљу.
- **Корозивна сумпорна једињења.** У трансформаторима изолациона уља су константно у контакту са конструкционим металима који су подложни корозији. Присуство корозивних сумпорних једињења у трансформаторским уљима доводи до корозије метала сразмерно са количином и врстом корозивног сумпора у уљу, стога је неопходно уље испитати на присуство корозивног сумпора.

Електричне карактеристике значајне за правилно функционисање трансформатора су:

- **Пробојни напон** или диелектрична чврстоћа уља представља најнижи напон при којем долази до електричног пражњења у уљу. Он је показатељ способности уља да издржи електрични напон на радним фреквенцијама трансформатора без отказа. Ниска вредност диелектричне чврстоће указује на присуство контаминаната као што су вода или честице.
- **Фактор диелектричних губитака** ($\tan \delta$) представља директну меру присуства слободних наелектрисаних честица или јона који се под дејством електричног поља усмерено крећу.
- **Специфична електрична отпорност** заједно са **фактором диелектричних губитака** представља додатни показатељ електричне проводности материјала.

Важно је напоменути и одређивање садржаја **полохлорованих бифенила** у уљу, у трансформаторима још увек се може наћи одређена количина РСВ стога је неопходно испитати уље на присуство РСВ. Као и одређивање специфичних адитива као што су инхибитори оксидације уља и метал пасиватори.

Током експлоатационог периода, енергетски трансформатори су континуирано изложени електричним, термичким и механичким стресовима, која кумулативно доводе до постепене деградације физичко хемијских и електричних карактеристика изолационог уља. Интензитет и динамика ових процеса директно утичу на поузданост, сигурност и укупан животни век изолационог система с обзиром да је радни век трансформатора условљен радним веком изолационог система он је уједно ограничен стањем изолационог система.

Систематско и континуирано праћење карактеристика изолационог уља представља кључни инструмент превентивног одржавања и управљања стањем опреме. Правовремена дијагностика омогућава рану детекцију деградационих процеса и спречавање развоја критичних стања која могу довести до хаварија.

У циљу продужетка експлоатационог века трансформатора развијени су и имплементирани бројни поступци регенерације и изолационих уља. Ови поступци омогућавају обнављање њихових диелектричних и хемијских карактеристика, чиме се обезбеђује продужење радног века опреме. Технолошки поступци регенерације уља, њихове предности и ризици које носе биће детаљније анализирани у наредним поглављима.

2.3. Порекло сумпора у изолационом уљу

Сумпорна једињења у минералним изолационим уљима могу потицати из више различитих извора, сирове нафта, из које се ова уља добијају садржи релативно висок удео сумпора, од којег значајан део показује реактивност према конструкционим металима унутар трансформатора. Захваљујући унапређењима у процесима рафинације нафте и растућој

потражњи за дериватима са ниским садржајем сумпора, у последњих двадесетак година дошло је до значајног смањења садржаја укупног сумпора у изолационим уљима [19].

Данас се садржај укупног сумпора у типичном трансформаторском уљу креће у опсегу од 0,001 до 0,5 мас.% [20, 19]. Порекло сирове нафте и примењени процеси рафинације представљају кључне факторе који одређују присуство и тип сумпорних једињења.

Иако се поједина уља класификују као некорозивна, она могу садржати резидуална сумпорна једињења која услед термичке деградације и оксидационих процеса, прелазе у корозивне облике, такође, деградацијом неметалних делова трансформатора као што су заптивке, лепкови, крафт папир и гуменим уводницама може доћи до ослобађања сумпора у уље [11, 21].

У прошлости, одређена сумпорна једињења додавана су у изолационо уље како би се повећала његова отпорност на оксидацију, при чему је DBDS најчешће коришћени адитив који је имао функцију секундарног антиоксиданта [7]. Ипак, касније је утврђено да управо његово присуство у уљу представља један од главних узрока хаварија трансформатора.

До контаминације изолационог уља са реактивним облицима сумпорних једињења може доћи и случајном контаминацијом кроз систем за обраду уља, употребом некомпатибилних црева током наливања трансформатора, складиштењем изолационог уља у амбалажи у којој се налазио неки други дериват са високим садржајем сумпора или унакрсном контаминацијом са уљем из другог трансформатора током доливања.

Значајно је напоменути да се неправилним поступцима регенерације изолационог уља долази до формирања и контаминације трансформаторског уља елементарним сумпором што ће бити детаљније описано у наредном поглављу.

2.3.1. Неправилни поступци регенерације изолационог уља и формирање S_8 у уљу током регенерације

Процењени животни век минералних изолационих уља у енергетским трансформаторима најчешће се креће између 30 и 40 година, током експлоатације, енергетски трансформатори изложени су различитим врстама оптерећења и стресовима, као што су високе радне температуре (посебно у зонама „врелих тачака“ где може доћи до пиролизе уља), деловање електричних поља, вибрације магнетног језгра, присуство кисеоника који доводи до оксидације уља, као и повећања садржаја воде у уљу.

Као последица ових фактора, током експлоатације изолационо уље и чврсти изолациони материјали подлежу процесима старења, што доводи до формирања и акумулације нежељених једињења као што су органске киселине, вода и различити други поларни контаминанти, који заједничким дејством убрзавају деградацију изолационог система трансформатора [22], током експлоатације долази до повећања садржаја ових једињења што значајно убрзава даљу деградацију изолационог система [23]. Стога је од значаја да се производи старења изолационог система идентификују и уклоне из уља како би се успорили процеси деградације.

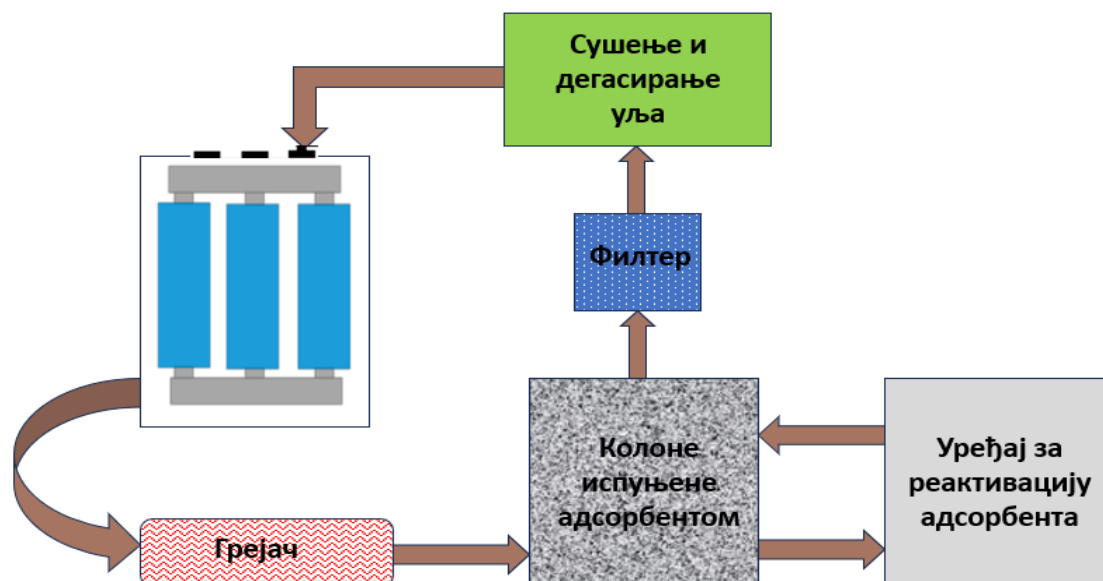
Поступак током које се уклањају производи старења уља назива се регенерација изолационих уља, постоје два типа конвенционалних технологија регенерације трансформаторских уља:

- I. Перколациони поступак
- II. Контактни поступак

Типичан процес регенерације уља перколационим поступком може се поделити у две фазе: фазу третмана уља и фазу реактивације адсорбента [24]. У фази третмана, уље се принудно филтрира кроз адсорбент, након чега се даље филтрира како би се уклониле евентуално заостале fine честице адсорбента и дегасира кроз машине за сушење пре него што се врати у резервоар или трансформатор, предност овог поступка је у томе што се процес може изводити док је трансформатор у погону тзв. "*online*" поступак.

Дужина овог процеса зависи од почетних карактеристика уља, количине уља која се обрађује и капацитета јединице за регенерацију. Када се адсорбент засити, неопходно је извршити његову реактивацију како би се повратила адсорпциона способност. Реактивација се може спровести поступком испирања адсорбента одређеним хемијским средствима или процесом термичког сагоревања.

Током процеса реактивације засићеног адсорбента процесом термичког сагоревања, преостало уље у колони може достићи изузетно високе температуре, које се крећу и до 900°C. При таквим условима долази до процеса термичког крековања уља, односно разградње угљоводоника на мање молекуле, поред тога, из молекула који садрже сумпор може се формирати елементарни сумпор у облику S₈ [9, 10, 11, 12, 25]. Формирани елементарни сумпор у облику S₈ на тако реактивираним адсорбенту уноси се у систем са првим током уља након почетка регенерације са реактивираним адсорбентом [26]. Такође контаминација трансформатора елементарним сумпором може се даље ширити поновном употребом бурића или цистерни у којима се налазило контаминирано уље. Шематски приказ процеса регенерације уља са реактивацијом адсорбента приказан је на слици 1.



Слика 1. Шематски приказ регенерације уља са реактирајућим адсорбентом [27]

Током контактнoг поступка регенерације, изолационо уље се механички меша са адсорбентом у одговарајућем суду. Овај поступак није погодан за индустријску примену на уљима која се налазе у трансформаторима, јер се не може спроводити у тзв. "online" режиму, и захтева дуготрајне периоде искључења електричне опреме.

Регенерација изолационог уља контактним поступком има значајну примену у рециклажи великих количина отпадних уља. Регенерација уља контактним поступком најчешће се изводи у лабораторијским условима, са циљем испитивања изводљивости процеса и процене карактеристика уља која се могу постићи уколико би се адсорбент применио у индустријским условима, односно перколационим поступком на самом постројењу [22].

У пракси су забележени случајеви у којима је регенерација уља из трансформатора извршена контактним поступком са адсорбентом без реактивације адсорбента. Након завршетка процеса, уље је постало корозивно према сребру, а претпоставља се да је узрок појаве корозивности уља примена неадекватног материјала за регенерацију уља [28].

Због тога је од изузетне важности да се материјал који се користи као адсорбент у опреми за регенерацију уља унапред испита у лабораторијским условима, укључујући и физичко хемијске и електричне карактеристике уља пре и након регенерације уља, како би се спречили потенцијални проблеми корозивног сумпора према сребру у трансформаторима са регенерисаним уљем. На слици 2 је приказан пример појаве корозивности уља ка сребру пре регенерације уља, годину дана након регенерације уља и након три године трансформатора ван погона.

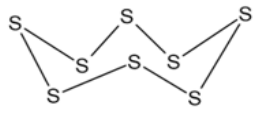
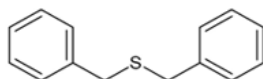
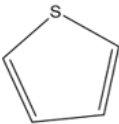
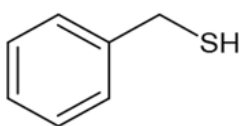
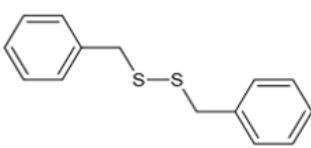


Слика 2. Пример корозије сребра (а) пре регенерације уља, (б) годину дана након регенерације уља и (ц) након три године ван погона [10].

2.4. Реактивност сумпорних једињења

Сумпорна једињења присутна у минералном изолационом уљу могу бити различите реактивности, при чему се корозивни потенцијал једињења повећава од најстабилних тиофена, преко сулфида и дисулфида, затим веома реактивних меркаптана, до најреактивнијег елементарног сумпора S_8 , слика 3 [20, 2].

Елементарни сумпор лако ступа у реакцију са конструкционим металима трансформатора сребром и бакром, при чему настају одговарајући метал-сулфиди што за последицу има формирање одговарајућих метал-сулфидних депозита већ при нижим оперативним температурама.

Веома реактивни	Реактивни	Стабилни
 Елементарни сумпор, S_8	 Сулфиди	 Тиофени
 Меркаптани	 Дисулфиди	

Слика 3. Типови сумпорних једињења присутних у изолационом уљу трансформатора [10, 8].

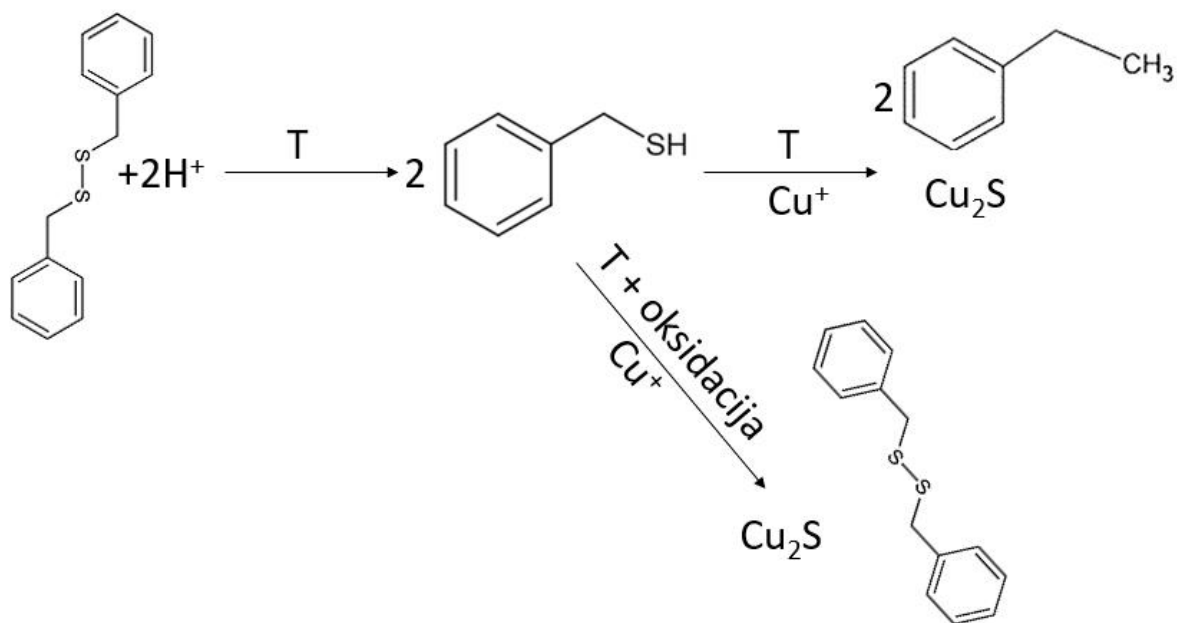
Екпериментални резултати показују да S_8 има највећи афинитет према сребру, при концентрацијама S_8 од 10 mg/kg и 20 mg/kg у уљу, формирање Ag_2S може се одигравати и на амбијенталној температури док је реакција S_8 са бакром спорија и мање интензивна. При поређењу са елементарним сумпором, меркаптани захтевају релативно више температуре да

би реаговали са металима, показују реактивност на око 80 °C, док дисулфиди могу достићи сличан ниво реактивности тек при температурама вишим од 150 °C [19, 29].

Дибензил-дисулфид и меркаптани под утицајем високих температура могу се трансформисати у S₈, а такви услови настају услед парцијалних пражњења унутар трансформатора, појаве електричних лукова или локализованих врућих тачака унутар трансформатора [11].

Хаварије трансформатора условљене присуством корозивног сумпора у изолационом уљу се манифестују кроз различите механизме који истовремено или појединачно могу нарушити интегритет бакарних намотаја, посребрених компоненти, изолационог уља и целулозне изолације. Уља са повећаном тенденцијом ка стварању бакар (I) сулфида (Cu₂S) најчешће садрже DBDS, када дође до реакције DBDS-а и бакра и таложења Cu₂S на површини изолационог папира долази до смањења диелектричних особина изолационог папира што последично доводи до међузавојног пробоја и хаварија трансформатора [30].

Дибензил-дисулфид има мању реактивност у односу на елементарни сумпор и меркаптани, ипак, услед термичке деградације и оксидационих процеса, ово једињење се може трансформисати у реактивније облике сумпора [31]. Термичком декомпозицијом дибензил-дисулфида настају бензил-меркаптани, који показују знатно већу корозивност у односу на само полазно једињење [31], настали бензил-меркаптан реагује са бакром и формира бакар (I) сулфид. У процесима оксидације, меркаптани такође ступају у реакцију са бакром, при чему се поново формира бакар-сулфид, а могуће је и делимично регенерисање дибензил-дисулфида, слика 4, меркаптани реагују са бакром скоро двоструко брже од DBDS-а, што доводи до значајног убрзања формирања корозивних депозита [19, 20, 31, 32].



Слика 4. Термичка декомпозиција дибензил-дисулфида и оксидација меркаптана [31].

Формирани Cu_2S може се дисперговати у изолационом уљу и под дејством електричног поља дисперговани Cu_2S лако формира електропроводне мостове у уљу који могу довести до електричног пробоја кроз уље, његово присуство у уљу доводи до погоршања диелектричних карактеристика уља као што је повећање диелектричних губитака изолационог уља и снижење пробојног напона уља [33].

Тиофени током процеса рафинације нафте заостају у изолационом уљу, та једињења делују као природни антиоксиданси који повећавају отпорност уља према оксидацији. Сматра се да су тиофени и њихови деривати хемијски неактивни према бакру и другим металним компонентама трансформатора, па самим тим не изазивају корозију [34, 35].

Иако се тиофени и њихови деривати уобичајено сматрају хемијски неактивним и корисним антиоксидансима у изолационом уљу, експериментални резултати показују да под условима термичког старења могу испољити одређену корозивност. Експерименталним испитивањем корозивног потенцијала тифеона при повишеним концентрацији од 500 mg/kg и на повишеним температурама од 130 °C до 180 °C примећено је формирање корозивних депозита на површини изолационог папира, а количина депозита се повећавала са порастом температуре [36].

Механизам овог процеса још увек није познат али претпоставља се да укључује активацију тиофена на повишеним температурама, што може довести до отварања бензеновог прстена и формирања елементарног сумпора. Ослобођени сумпор реагује са водоничним јонима који настају деградацијом уљно-папирне изолације, при чему се формирају ниско молекуларни сулфиди који лако ступају у реакцију са бакарним јонима раствореним у уљу [36, 37].

2.5. Проблеми експлоатације корозивних минералних изолационих уља

Хаварије трансформатора услед присуства корозивног сумпора у изолационом уљу су последица реакције корозивног сумпора са конструкционим металима трансформатора, багром или сребром. Механизам хаварија зависи од присутних реактивних једињења сумпора у уљу а такође и од других спољашњих или унутрашњих фактора као што су: Тип, врста и концентрација корозивног сумпора раствореног у уљу, радна температура трансформатора, присуство кисеоника и утицај електричног поља.

2.5.1. Корозија бакра

Изолациона уља која садрже корозивна сумпорна једињења као што је елементарни сумпор а међу којима је најзначајнији дибензил дисулфид могу ступити у реакцију са багром и довести до стварања бакар-сулфида на проводницима и изолационом папиру. Према моделу који је предложила радна група *Cigre A2.32* [38], процес започиње координацијом дибензил-дисулфида са атомима бакра, чиме настаје растворљив комплекс Cu-DBDS у уљу.

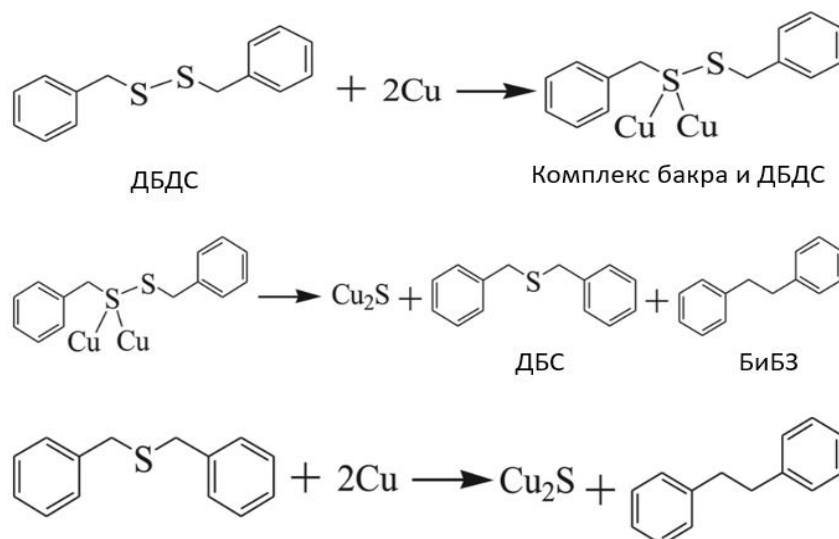
Формирани комплекс се прво адсорбује на изолационом папиру а потом дифундује кроз изолациони папир, где подлеже разградњи и формирању бакар (II) сулфида уз формирање нуспродуката као што су ди-бензил-сулфид и бис-бензил, лабораторијска испитивања потврђују да се ова једињења јављају у уљима након наведених реакција [38].

С обзиром да је бакар (II) сулфид електропроводно једињење, његово присуство у изолационом папиру доводи до смањења диелектричне чврстоће између намотаја навојака, што и крајњем случају резултира међузавојним пробојем и доводи до пробоја чврсте изолације, на слици 5 дат је пример изгледа бакарног намотаја након хаварије трансформатора.



Слика 5. Изглед бакарног проводника и изолационог папира након хаварије трансформатора [38].

Реакција DBDS-а са бакром је приказана на слици 6 и показује да DBDS може реаговати са бакром и без присуства киосеника [30], температура при којој процес разградње комплекса постаје доминантан, односно бржи од растварања, износи око 150 °C у условима са ниским садржајем кисеоника.



Слика 6. Реакција дибензил-дисулфида са бакром без присуства кисеоника [30].

Корозија бакра услед присуства реактивног сумпора у уљу представља сложен процес који није условљен само хемијским реакцијама, она настаје као резултат деловања више фактора попут концентрације реактивног сумпора, температуре, влажности, степена остарелости уља и деловања електричног поља.

- Концентрација корозивног сумпора у изолационом уљу има значајан утицај на степен хаварија енергетских трансформатора. DBDS у количини од 20 ppm представља праг изнад којег почиње корозија бакарних проводника, са порастом концентрације до 500 mg/kg интензитет корозије расте, док се изнад тог нивоа процес стабилизује услед засићења комплекса Cu-DBDS у уљу [39].
- Температура има двоструки утицај на формирање електропроводних продуката у уљу: са порастом температуре долази до убрзавања хемијске реакције и подстицања трансформације стабилних сумпорних једињења у реактивније облике. Истраживања показују да се брзина депоновања Cu_2S удвостручује при порасту температуре за 10 °C. Током рада трансформатора, долази до повећања температуре уља услед великог оптерећења трансформатора или услед појаве локалних врућих тачака унутар трансформатора што доводи до конверзије стабилних и неактивних сумпорних једињења у реактивније што додатно повећава ризик од хаварија трансформатора [40, 41].
- Иако се изолационо уље пре употребе суши и дегасира, а затим херметички затвара у уљу ипак остаје одређена количина кисеоника. Постојећа истраживања показују да садржај кисеоника има значајан утицај на таложење Cu_2S . Са повећањем концентрације кисеоника у уљу убрзава се старење уља и папира, а јони бакра се брже растварају, што доводи до интензивнијег формирања бакар (II) сулфида [42, 43].
- Истраживања показују да се разградња DBDS-а убрзава, а таложење Cu_2S постаје интензивније у условима деловања електричног поља уз термичко старење уља, у поређењу када је присутно само термичко старење уља. Ради потврде ове тврдње спроведена су два експеримента са истом почетном концентрацијом DBDS -а. У првом експерименту метални суд са бакарним намотајима и уљем био је изложен напону од 1,5 kV и термичком старењу на 130 °C током 15 дана и сумулирано је парцијално пражњење кроз уље, док је у другом експерименту уље старено само термички. Концентрације DBDS-а у уљу мерена је гасном хроматографијом док су концентрације бакра и сумпора на површини бакра одређене скенирајућом електронском микроскопијом (енгл. Scanning Electron Microscopy - SEM) са енергетско дисперзивном спектроскопијом (енгл. Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDS). Резултати су показали да је степен корозије био знатно већи код електротермички стареног узорка у поређењу са узорком који је био само термички старен а присуство парцијалног пражњења додатно је повећало степен корозије [44, 45, 46].

2.5.2. Корозија сребра

Теретна регулациона преклопка (ТРП) је механички уређај који омогућава промену односа намотаја трансформатора ради одржавања стабилног излазног напона. ТРП се састоји од два основна дела: селектора степена, који повезује суседне положаје регулационог намотаја, и прекидачког дела чија је улога укључивање и искључивање струје између тих положаја [47]. Селектори степена израђују се од бакра и обложени су слојем сребра како би се обезбедила боља електрична проводљивост и механичка отпорност. Услед присуства корозивних сумпорних једињења у изолационом уљу, сребрна превлака селектора може постепено

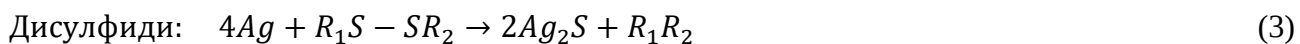
кородирати, што представља значајан ризик за рад трансформатора, кородирани контакти ТРП су приказани на слици 7.



Слика 7. Посребрени контакт ТРП који је био изложен дејству корозивног сумпора [48]

Елементарни сумпор, меркаптани и дисулфиди представљају најреактивнија сумпорна једињења у изолационим уљима трансформатора, при чему елементарни сумпор и меркаптани показују изузетно висок афинитет према сребру. Оксидационим процесима и термичком деградацијом DBDS-а долази до формирања меркаптана, чија је реактивност према сребру израженија од дибензил-дисулфида [19, 40].

Први корак формирања депозита сребро-сулфида заснован је на хемијској реакцији између посребреног слоја делова трансформатора и корозивних сумпорних једињења у уљу који се одвија у складу са стехиометријским једначинама (1-3), као последица реакције са корозивним сумпорним једињењима, на површини посребрених компоненти формира се полупроводни слој сребро-сулфида црне или сиве боје [2].



При чему су R, R₁ и R₂ водоник, угљоводоници или ароматска једињења

Током рада теретне регулационе преклопке, формирани слој сребро-сулфида показује слабу адхезију према површини на којој је формиран што доводи до одвајања полупроводних честица сребро-сулфида услед механичког кретања прекидачког дела ТРП и мешања са изолационим уљем [49]. Након одвајања полупроводних честица сребро-сулфида долази до откривања делова чисте сребрне површине, која постаје подложна даљем деловању корозивног сумпора слика 8.

Присуство полупроводног сребро-сулфида у уљу смањује диелектричну отпорност уља и може довести до прескока тј. електричног пробоја између суседних контаката селектора, што резултира кратким спојем регулационог намотаја и на крају, хаваријом трансформатора [19, 50].

Овај процес представља недавно идентификован механизам хаварија у трансформаторима, који за разлику од корозије бакра још увек није довољно свеобухватно истражен.



Слика 8. Изглед посребрених елемената трансформатора који су били изложени дејству корозивног сумпора [10].

Експерименталним истраживањем утврђено је да је формирање сребро сулфида у минералном изолационом уљу које садржи S_8 израженије при условима са ниским садржајем кисеоника и високим садржајем воде у уљу [11].

2.6. Утицај присуства корозивног сумпора на карактеристике изолационих материјала у енергетским трансформаторима

Присуство корозивног сумпора у изолационом уљу негативно утиче на карактеристике изолационог уља и папира. Хемијским реакцијама између корозивног сумпора и конструкционим металима трансформатора пре све бакра и сребра настају одговарајући метал сулфиди или комплекси растворљиви у уљу, ова једињења мењају електрична и механичка својства течне и чврсте изолације у трансформаторима.

2.6.1. Утицај корозивног сумпора на диелектричне особине изолационог папира

Присуство корозивног сумпора у изолационом уљу доводи до таложења депозита бакар сулфида на изолационом папиру што негативно утиче на његове диелектричне карактеристике. Полупроводни депозити бакар сулфида на изолационом папиру повећавају количину електричних набоја на површини папира и појачавају локално електрично поље што доводи до снижења пробојног напона папира тако да се парцијална пражњења јављају учесталије и при нижим напонским нивоима у односу на изолациони папир који није изложен уљу са корозивним сумпором, што значајно убрзава деградацију целулозне изолације, и повећава ризик од електричних пробоја [51, 52, 53].

Депозити бакар сулфида на целулозној изолацији доводе до смањења коефицијента топлотне проводљивости и коефицијента топлотног капацитета изолационог папира што узрокује локална прегревања, убрзано старење целулозне изолације и директно утичу на пад степена полимеризације папира [54, 55].

2.6.2. Утицај корозивног сумпора на диелектричне особине изолационог уља

Присуство диспергованих честица метал-сулфида и растворених јона бакра у уљу, насталих услед реакције корозивног сумпора са баком значајно утиче на електричне карактеристике изолационог уља. Под дејством електричног поља ови продукти корозије могу да се наелектришу, што за последицу има повећање фактора диелектричних губитака ($\text{tg } \delta$) уз смањење специфичне електричне отпорности [56, 57].

Присуство диспергованих честица метал-сулфида негативно утиче и на диелектричну чврстоћу уља, при поређењу пробојног напона уља која су термички старена са уљима која су термички старена у присуству корозивног сумпора, може се закључити да корозивни сумпор има значајан утицај на снижење пробојног напона уља [58, 59].

Присуство корозивног сумпора утиче и на повећање садржаја киселина у уљу тј. неутрализационог броја, са напредовањем процеса корозије велики молекули у уљу могу деградирати и трансформисати се у мање молекуле при чему могу настати ниже органске киселине [60].

Присуство корозивног сумпора може утицати и на пораст садржаја воде у уљу, деградацијом великих молекула у уљу као нуспроизвод настаје вода, са порастом воде у уљу долази до додатног снижења пробојног напона уља и пораста фактора диелектричних губитака уља ($\text{tg } \delta$) [61].

2.7. Методе детекције и квантификације корозивних сумпорних једињења у изолационом уљу

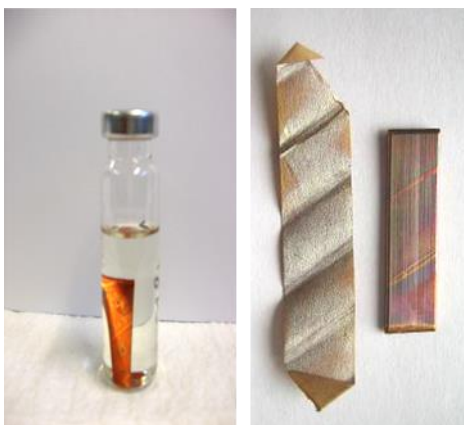
Методе детекције и квантификације корозивних сумпорних једињења у уљу могу се поделити на квалитативне и квантитативне. Применим квалитативних метода утврђује се присуство корозивних сумпорних једињења док се применом квантитативних метода утврђује тачно једињења које је присутно у уљу и његова концентрација.

Квалитативне методе за детекцију сумпорних једињења заснивају се на реакцији различитих сумпорних једињења у уљу са баком или сребром и визуелним прегледом металне плочице на присуство депозита бакар (II) сулфида и сребро (I) сулфида, у случају позитивног резултата и видљивих депозита на металу или папиру уље се класификује као корозивно, уколико депозити нису присутни уље се класификује као некорозивно, у случају сумње на резултат метална плочица или папир се могу додатно проверити скенирајућом електронском микроскопијом ради потврде резултата.

2.7.1. Квалитативни тестови корозије

У квалитативне тестове на корозију изолационог уља спадају следеће методе:

Метода према ИЕС 62535 међународним стандардом дефинише се испитивања за детекцију потенцијално корозивног сумпора у коришћеним и некоришћеним минералним изоалционим уљима. Стандард подразумева употребу бакарног проводника обмотаног једним слојем папира који се ставља у уље, загрева са уљем на температуру од 150 °C током 72 часа у присуству кисеоника из ваздуха, ради процене способности уља да генерише бакар (II) сулфид и пренесе га у слојеве папира [62].



Слика 9. Тест корозије према ИЕС 62535 стандарду [63].

Метода према DIN 51353 стандарду дефинише испитивања корозивности уља према сребру. Сребрна трака, претходно исполирана и савијена у облику латиничног слова V, заједно са 100 ml уља загревају се на 100 °C током 18 часова. Изолационо уље се сматра некорозивним уколико након теста није дошло до видљивих промена боје на површини сребрне траке тј. до формирања тамних депозита на њеној површини. Уколико је уље корозивно на површини сребрне траке доћи ће до појаве од светло сиве или браон, сиве па све до црне боје [64]. Ова метода је веома осетљива на присуство елементарног сумпора у уљу док за друга сумпорна једињења није довољно осетљива.



Слика 10. Тест корозије према DIN 51353 стандарду [63].

Метода према ASTM D1275-15 стандарду дефинише поступак за детекцију корозивних сумпорних једињења у органским и неорганским изолационим течностима према сребру или бакру. Сребрна или бакарна трака, претходно исполирана и савијена у облику латиничног слова V, заједно са 220 ml уља инертизованим са азотом, без присуства кисеоника, загревају се на 150 °C током 48 часова [65].

Изолационо уље се сматра некорозивним уколико након теста није дошло до видљивих промена боје на површини сребрне или бакарне траке тј. до формирања тамних наслага на њеној површини. Уколико уље током теста потамни то је знак да је ушао кисеоник у уље и тада цео тест треба поновити.



Слика 11. Тест корозије према ASTM D1275-15 стандарду [63].

За разлику од DIN 51353 стандарда, ASTM D1275-15 стандард је довољно осетљив и за друга корозивна сумпорна једињења која се могу детектовати у изолационим уљима.

Уколико се квалитативним тестовима покаже да је уље корозивно, потребно је извршити квантитативна испитивања како би се идентификовала и квантификовала присутна корозивна једињења сумпора у уљу.

2.7.2. Квантитативно одређивање садржаја присутних корозивних сумпорних једињења

Квантитавно одређивање тачне концентрације присутних корозивних сумпорних једињења у минералном изолационом уљу постиже се применом неколико стандардизованих метода:

IEC 62697-1 међународни стандард прописује методу за квантитативно одређивање корозивног сумпорног једињења DBDS-а у новим и коришћеним изолационим уљима у опсегу концентрације од 5 mg/kg до 600 mg/kg применом гасне хроматографије са детектором захвата електрона (*eng. Electron capture detector – ECD*), пламено-фотометријски детектор (*eng. Flame photometric detector - FPD*), масени спектометар (*eng. Mass spectrometer*), детектор атомске емисије (*eng. Atomic emission detector - AED*) или тандем масеним спектометром (MS/MS) [66].

У овој дисертацији концентрација DBDS-а је одређивана применом гасне хроматографије са детектором захвата електрона (*eng. Electron capture detector – ECD*). Квантификација се врши додатком интерног стандарда у уље, дифенил-дисулфида, у одређеној увек истој количини

која се касније користи за одређивање тачне концентрације DBDS-а. Анализе се врше на температурно програмираној колони са хелијумом као носећим гасом.

IEC 62697-2 је метода за квантитативно одређивање укупног корозивног сумпора у новим и коришћеним изолационим уљима у опсегу концентрације од 2,5 mg/kg до 80 mg/kg путем конверзије корозивних сумпорних једињења у метал-суфиде (бакар, сребро и други), формирану сулфиди се затим квантитативно преводе у сулфате који се одређују мерењем замућености или применом јонске хроматографије, метода је применљива за минерална изолациона уља и природне естре [67].

CIGRE A2.32 TF 03 је метода помоћу које се одређује концентрација укупних реактивних сумпорних једињења (елементарни сумпор, меркаптани и дисулфиди) у новим и коришћеним уљима потенциометријском титрацијом са раствором сребро нитрата. Метода је заснована на редукцији дисулфида до меркаптана помоћу гранула елементарног цинка у киселој средини у уљу раствореном у метанолу.

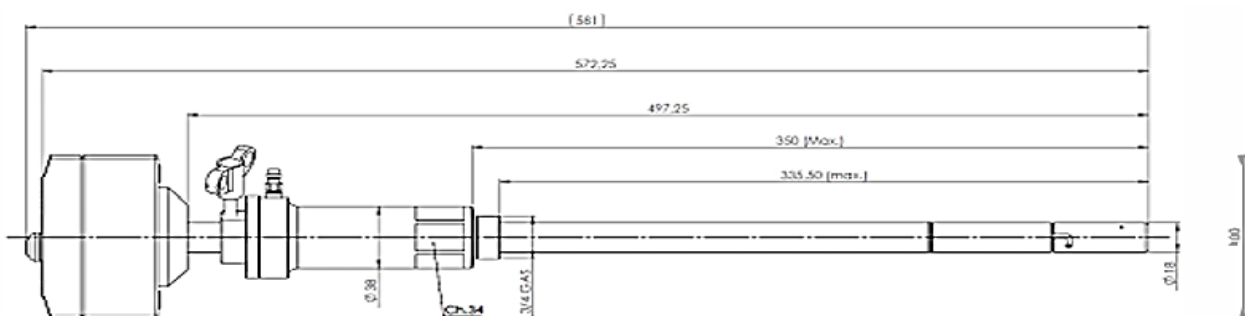
IEC TR 62697-3/2018 је метода за квантитативно одређивање садржаја елементарног сумпора у новим и коришћеним изолационим уљима у опсегу концентрација од 2 mg/kg до 400 mg/kg применом гасне хроматографије са детектором захвата електрона (*eng. Electron capture detector – ECD*), детектор хемилуминисценције сумпора (*eng. Sulphur chemiluminescence detector - SCD*), масени спектометар (*eng. Mass spectrometer*) или пламено-фотометријским детектором (*eng. Flame photometric detector - FPD*) [68].

У овој дисертацији концентрација елементарног сумпора је одређивана применом гасне хроматографије са детектором захвата електрона (*eng. Electron capture detector – ECD*). Као код IEC 62697-1 стандарда, квантификација елементарног сумпора се врши додатком интерног стандарда у уље, дифенил-дисулфида, у одређеној увек истој количини која се касније користи за одређивање тачне концентрације елементарног сумпора. Анализе се врше на температурно програмираној колони са хелијумом као носећим гасом.

2.7.3. Детекција корозивних сумпорних једињења помоћу сензора

Поред постојећих квалитативних и квантитативних метода за детекцију корозивних сумпорних једињења у изолационом уљу, у последњој деценији интензивно се развијају нови приступи усмерени на праћење корозивности уља и садржаја раствореног сумпора у уљу. Један од савремених приступа јесте примена специјализованих сензора који омогућавају квалитативно и квантитативно одређивање степена корозивности уља, технолошки значај ових сензора огледа се у њиховој способности да обезбеде праћење степена корозивности уља на лицу места, чиме се елиминише потреба за лабораторијским испитивањима.

Комерцијално доступан *Corrosive Sulfur Sensor (CSS)* представља уређај за детекцију корозивног сумпора у изолационом уљу чија примена може бити усклађена са референтним ASTM D1275-15 А и В стандардима и IEC 62535 стандардом, сензор је развијен у две варијанте: једна је намењена континуираном праћењу промене садржаја корозивног сумпора у уљу док је друга варијанта намењена за краткорочна брза мерења степена корозивности уља. Код краткорочних брзих мерења корозивности уља сензор је конципиран тако да реплицира услове дефинисане стандардима ASTM D1275 А и В и IEC 62535, на слици 12 је приказан шематски приказ сензора [69].

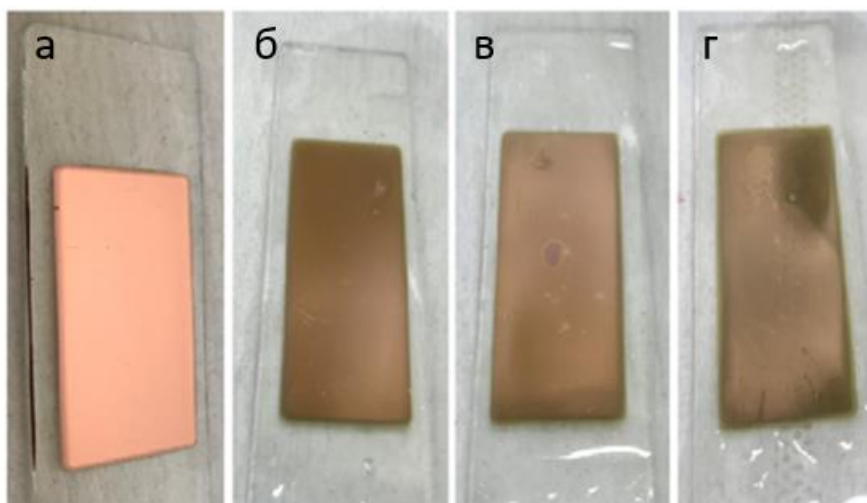


Слика 12. Шематски приказ CSS сензора за детекцију корозивних сумпорних једињења у уљу [69]

Сензор се састоји из главне јединице са сондом која се директно поставља на вентил трансформатора и друге јединице која садржи мерни део сензора, мерни део сензора се састоји од два дела, први део представља отпорнички мерни елемент који мери промену електричне отпорности која настаје услед корозије бакра чиме се директно мери брзина формирања корозије, док други део сензора мери електричну проводљивост производа насталих током корозије [69].

Иако се овај тип сензора може ефикасно применити за детекцију DBDS-а у уљу и корозију на бакарним проводницима, остаје нејасно да ли се може применити за детекцију елементарног сумпора у уљу и корозију сребра.

Други тип сензора за детекцију корозивних сумпорних једињења састоји се од танке бакарне трачице, слика 13. Танке бакарне трачице израђене у виду танког филма као и код претходног типа сензора корелишу са мерењем промене електричне отпорности сензора као функције његове површине и дебљине а у функцији са степеном корозивности изолационог уља с'тим што код овог типа сензора циљано једињење може бити и елементарни сумпор [70].



Слика 13. Изглед површине бакарног филма дебљине 50 nm након контакта са уљем које је садржало (а) 0 mg/kg, (б) 15 mg/kg, (в) 20 mg/kg и (г) 25 mg/kg елементарног сумпора на 90 °C [70].

Иако се корозивна сумпорна једињења могу детектовати помоћу сензора, неопходно је узети у обзир утицај радне температуре трансформатора на процес формирања електропроводних наслага насталих услед корозије односно температуре уља. Повећање температуре доводи до убрзавања овог процеса, што може утицати на добијене резултате помоћу сензора и њихову интерпретацију [71].

2.7.4. Детекција присуства елементарног сумпора у уљу мерењем омских отпора намотаја теретне регулационе преклопке

Теретна регулациона преклопка је механички уређај који мења однос намотаја трансформатора без прекида излазне снаге, то се постиже избором различитих позиција намотаја помоћу механизма за преклапање, ТРП са преклопним прекидачем спадају у најчешће коришћене типове у енергетским трансформаторима [72, 73]. ТРП је повезана са регулационим намотајем трансформатора који је изведен на различитим позицијама, ове позиције се повезују на селектор степена, током промене степена, селектор унапред бира следећу позицију док се одржава тренутна, затим преклопни прекидач преусмерава оптерећење са тренутног прикључка на следећи прикључак [74].

Код ТРП са преклопним прекидачем, селектор степена и намотаји трансформатора се налазе у истом изолационом уљу, собзиром да је ТРП механички уређај, контакти селектора степена изложени су различитим врстама механичких сила као што је сила трења и сила сабијања, у зависности од мреже, према процени селектор годишње изврши између 2000 и 5000 промена степена [75]. Због тога се контакти селектора израђују од бакра и превлаче сребрним слојем како се обезбедила већа отпорност на механичко хабање и бољи електрични контакт [74].

Мерење омских отпорности намотаја једносмерном струјом у свим положајима ТРП представља основну електричну методу за процену стања ТРП, у случају присуства сребро сулфида на контактима селектора степена мерења ће показати повећану електричну отпорност у односу на пријемна испитивања.

Повећана оторност намотаја може бити алат за откривање присуства корозивног сумпора у уљу и кородираних посребрених контаката, али повећана отпорност намотаја на једносмерну струју може бити и из следећих разлога:

- Механичко хабање контаката [76],
- Формирања танког филма полимеризованог уља на контактима [72],
- Таложјење угљеника на контактима (коксовање уља) [77].

Што значи да се мерење отпорности намотаја једносмерном струјом не може користити као једини тест за откривање корозије сребрних контаката, али ако је изолационо уље корозивно ка сребру и мерења отпорности намотаја једносмерном струјом покажу повећање отпорности постоји вероватноћа да је дошло до формирања сребро-сулфида на селекторима степена и тада треба извршити квантитативне тестове корозивности уља.

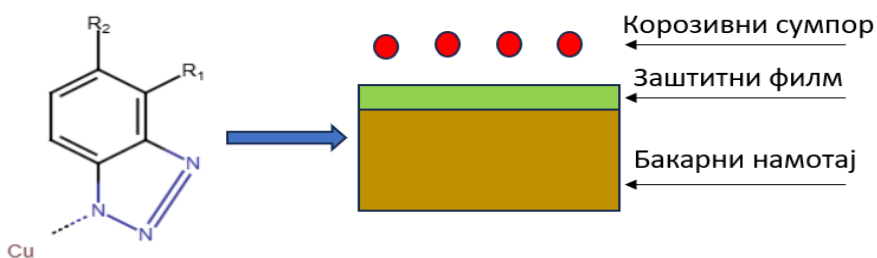
2.8. Технике митигације присуства сумпора у изолационом уљу

Технике митигације присуства корозивног сумпора у изолационом уљу могу се поделити на привремене и трајне, у привремене технике митигације спада додаток метал пасиватора, смањење степена оптерећења, смањења инсталиране снаге трансформатора, побољшање система хлађења а све у циљу снижења радне температуре трансформатора. У трајне технике митигације спадају замена уља и поступци обраде уља којима се уклањају корозивна једињења сумпора.

2.8.1. Привремене технике митигације присуства сумпора у изолационом уљу - метал пасиватори

Додатак метал пасиватора у изолационо уље представља привремену меру за ублажавање ефеката корозивних суморних једињења, основни механизам деловања метал пасиватора заснива се на формирању заштитног филма на површини метала чиме се спречава реакција са сумпором, најчешће коришћени пасиватор је толуитразол-диалкил-амин (комерцијално познат као Irgamet39®).

У складу са IEC 60422 стандардом препоручена концентрација додатка метал пасиватора у уље је 100 mg/kg, док се оптимална количина пасиватора утврђује лабораторијским пробама пасивирања уља и зависи од типа уља и садржаја сумпорних једињења. Применом метал пасиватора не може се спречити формирање сулфида уколико је тај процес већ започет, нити се могу уклонити сулфиди који су већ настали на површини [46]. На слици 14 је приказан принцип деловања метал пасиватора.



Слика 14. Принцип деловања метал пасиватора.

Иако додаток метал пасиватора ефикасно штити бакарне површине, присуство метал пасиватора а може довести до појаве нежељених споредних ефеката као што је повећана продукција гасова у уљу (*енг. stray gassing*) као што су водоник, угљен моноксид, етан и метан [78]. Метал пасиватори показују добру заштиту бакарних површина када је у уљу присутан DBDS-а али су се показали неефикасним при пасивирању сребра од корозије S₈ чак и при високим концентрацијама (око 1000 mg/kg) [34].

2.8.2. Трајне технике митигације присуства сумпора у изолационом уљу - поступци обраде уља

Постоји неколико различитих техника за трајно уклањање корозивних сумпорних једињења које се широм света примењују на трансформаторима који су ван погона (*eng, Off-line*) и на трансформаторима који су у погону (*eng. On-line*).

Уклањање сумпорних једињења из изолационог уља се може вршити адсорбентима, солвентном екстракцијом и хемијском конверзијом применом реагенса.

Замена изолационог уља најчешће се врши код мањих трансформатора чија укупна количина уља не прелази 10 тона, јер је тај поступак економски повољнији од његовог третмана. Приликом замене уља, прво се из трансформатора испушта целокупна количина уља, а затим се систем више пута испира новим уљем како би се уклонили остаци контаминираног уља.

2.8.3. Уклањање сумпорних једињења адсорптивном десулфуризацијом

Третман изолационог уља применом адсорбената је најзаступљенији поступак уклањања непожељних једињења из изолационог уља, конвенционални природни адсорбенти који се примењују за уклањање продуката старења, DBDS-а, и других дисулфида из минералних изолационих уља као што су Фулерова земља, сепиолити и бентонити показали су се неефикасним за уклањање типичних концентрација S_8 које се могу детектовати у изолационом уљу [8, 79].

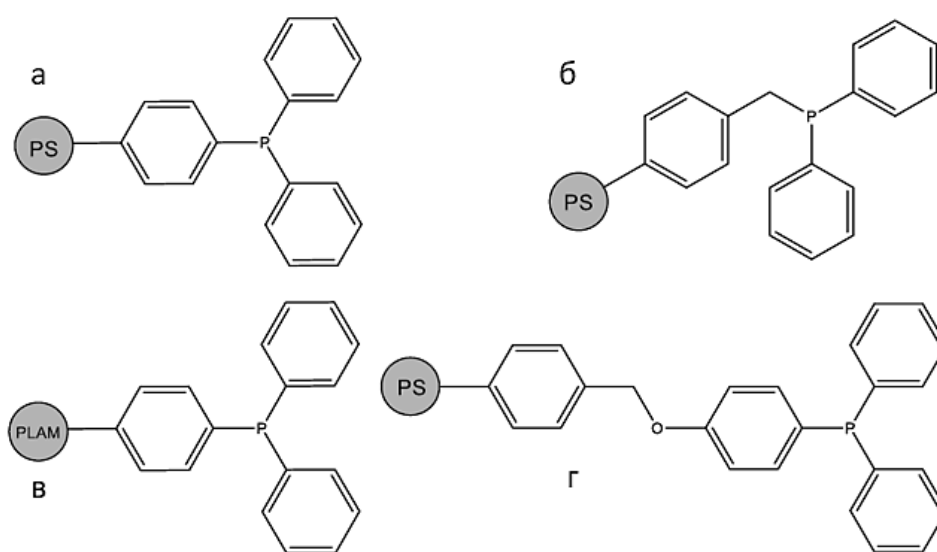
Употреба адсорбената са реактивацијом је економски најисплативији поступак уклањања сумпорних једињења, одликује је ниска цена коштања материјала и рада, временски није ограничена јер се процес врши на лицу места док је трансформатор у погону на радним температурама трансформатора, током третмана долази до уклањања и продуката старења из уља али може бити дуготрајана јер се свеже обрађено уље константно меша са необрађеним уљем у трансформатору. Уколико се користи поступак са реактивацијом адсорбената мора се строго водити рачуна о процесу како не би дошло до контаминације уља са елементарним сумпором што је било приказано у поглављу 1.2.1.

На тржишту постоји специјалан високо-селективан адсорбент на бази сиилицијум диоксида специјализован за уклањање елементарног сумпора, DBDS-а и метал пасиватора из уља под комерцијалним називом TeslaSorb [9]. Поступак уклањања S_8 из минералних изолационих уља спроводи се комбинованим механизмом физисорпције и хемисорпције реакцијом елементарног сумпора са инкорпорираним јонима сребра, експерименталним истраживањем утврђено је да високо-селективни адсорбент показује велику ефикасност при уклањању S_8 из минералног изолационог уља чак и при веома високим концентрација $S_8 \geq 150 \text{ mg/kg}$ поступак десулфуризације се изводи на температурама нижим од 80°C , уз задржавање ниских масених односа према уљу до 3 мас.% [80].

Поред високо-селективног адсорбента на бази сребра, развијен је и поступак који укључује примену полимерног деривата трифенил-фосфина за адсорптивно уклањање елементарног

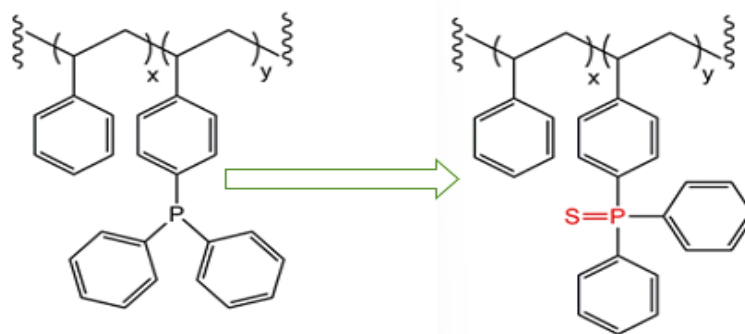
сумпора из минералних изолационих уља. Принцип уклањања елементарног сумпора се заснива на селективној реакцији трифенил-фосфина са елементарним сумпором при чему настаје стабилан трифенил-фосфин сулфид [81].

Током развоја поступка уклањања S_8 са трифенил-фосфином испитана је ефикасност четири полимерна деривата трифенил-фосфина за уклањање S_8 приказана на слици 15. Процес десулфуризације изводи се перколационим поступком, принудним филтрирањем уља кроз паковани слој, на температури од 60 °C са једним пролазом целокупне запремине кроз колону за 5 минута са масеним односом трифенил-фосфина и уља од 4%, на сваких 6 до 8 сати је анализирано уље на присуство елементарног сумпора, процес десулфуризације је трајао све док није у потпуности уклоњен елементарни сумпор из уља $\leq 100 \mu\text{g/kg}$, почетна концентрација елементарног сумпора у уљу износила је 100 mg/kg [81].



Слика 15. Полимерног деривати трифенил-фосфина (а) трифенилфосфин-везан за полистирен (б) Бензил-дифенилфосфин везан за полистирен (в) трифенилфосфин-везан за поли(лаурил метакрилат) (г) 4-метил-бензилокси-фенил-дифенилфосфин везан за полистирен [81].

Сви полимерни деривати трифенил-фосфина у потпуности су уклонили елементарни сумпор из минералниг изолациог уља, најкраће време процеса је постигнуто применом трифенилфосфина-везаног за поли(лаурил метакрилат) 42 часа, док је процес десулфуризације најдуже трајао применом бензил-дифенилфосфина везаног за полистирен 63 часа [81]. На слици 16 је приказан хемизам реакције трифенил-фосфина и елементарног сумпора.



Слика 16. Хемијска трансформација полимерног деривата трифенил-фосфина након процеса десулфуризације [81].

2.8.4. Уклањање сумпорних једињења солвентном екстракцијом

Солвентна екстракција представља сепарациону технику која се заснива на различитој растворљивости компонената у два међусобно немешљива растварача. Процес се одвија кроз три основне фазе: иницијално довођење растварача у контакт, њихово мешање ради омогућавања преноса масе и на крају раздвајање растварача.

Експерименталним испитивањима доказано је да процеси екстракције обезбеђују високу ефикасност при уклањању корозивних сумпорних једињења, пре свега DBDS-а и меркаптана уз смањење садржаја ароматичних и полицикличних ароматичних једињења из изолационог уља, као растварач се најчешће користи *N-metil-2-pirolidon* а ефикасност екстракције зависи од особина растварача као што су: селективност, хемијска стабилност, моћ растварања, токсичност и корозивност, по завршетку солвенте екстракције добијено уље се може упоредити са карактеристикама новог уља а као највећи недостатак солвентне екстракције аутори наводе високе цене коштања хемикалија [79, 82, 83, 84].

2.8.5. Уклањање сумпорних једињења хемијском конверзијом

Процеси обраде уља хемијском конверзијом применом реагенаса заснованих на јакој неорганској бази диспергованој у полиетилен гликолу (Na-PEG и K-PEG) показали су се веома ефикасним за уклањање полихлорованих бифенила и корозивних сумпорних једињења као што су DBDS и други дисулфиди док су ови поступци неефикасни за уклањање елементарног сумпора [13, 85].

Применом овог поступка омогућава се истовремена дехлоринација, десулфуризација и регенерација изолационог уља јер се истовремено уклањају и продукти старења из уља. Процес се изводи шаржним поступком у *Off-line* режиму, а време трајања поступка је условљено капацитетом реактора и бројем шаржи које је могуће урадити у једном дану.

У литератури су предложени различити реагенси за уклањање за уклањање елементарног сумпора из минералних уља, већина класичних реагенаса је токсична и непрактична за

индустријску примену. У табели 1 су приказани неки од најчешћих реагента за десулфуризацију и њихови производи реакције.

Табела 1. Најчешће примењени реагенси за уклањање S₈ и њихови производи реакције [86].

Реагенс за десулфуризацију	Производ реакције
Сребро на силика гелу (Ag/SiO ₂)	Ag ₂ S
Прашкasti бакар (Cu)	CuS
Жива (Hg)	HgS
Бакар амалгам (Cu/Hg)	CuS/HgS
Тетрабутил-амонијум сулфид	(TBA) ₂ S ₂ O ₃
Трифенил-фосфин	Ph ₃ P = S
Калијум хидроксид	S _n ⁻²
Активирана алумина	/
Дестилована вода (ултразвучна екстракција)	/
Рене-никал	NiS
Рене-бакар	CuS
Сребро нитрат на силика гелу	Ag ₂ S

Реагенс за уклањање елементарног сумпора из минералних уља мора да задовољи неколико услова:

- Реагенс треба да омогући потпуно уклањање елементарног сумпора;
- Процес треба да се одвија при умереним температурама;
- Реагенс не сме да учествује у споредним реакцијама са другим компонентама минералног уља;
- Пожељно је да реагенс не буде токсичан.

Како је тема ове дисертације развој новог поступка десулфуризације, у наредном поглављу детаљније ће бити описани поступци уклањања елементарног сумпора из нафтних деривата бакром.

2.8.6. Поступак уклањања елементарног сумпора из угљоводоничних фракција нафте применом бакра

Бакар услед ниже цене коштања често је употребљаван као реактант за уклањање сумпорних једињења из угљоводоничних фракција укључујући и елементарни сумпор.

Мах Блумер описује поступак припреме и употребе прашкастих честица бакра за уклањање елементарног сумпора из засићених угљоводоничних фракција у опсегу тачке кључања од 325 °C до 400 °C. Прашкaste честице бакра се добијају растварањем бакар сулфата у дестилованој води уз додатак хлороводоничне киселине, затим се у кисели раствор соли бакра постепено додаје суспензија прашкастог цинка у елементарном облику уз мешање све док се не формира талог црвенкасте боју, након тога се одлива течна фаза а добијене честице бакра испирају се са свежеом количином дестиловане воде [87].

Угљоводонична фракција која садржи елементарни сумпор се филтрира кроз колону испуњену добијеним честицама бакра, а количина сумпора у елуату одређивана је ултраљубичастом спектроскопијом, овај поступак се показао веома ефикасним и ни у једном случају није детектован елементарни сумпор [87].

Као главни недостатак наводи да бакарне честице добијене на овај начин брзо губе активност услед оксидације уколико се чувају на собној температури дуже од неколико сати, а ако се складиште под ледом честице бакра задржавају активност најмање пола године, наводи и да овај поступак није ефикасан за уклањање елементарног сумпора из комплексних смеша угљоводоника већ само на фракцијама које садрже претежно засићене и ароматичне угљоводонике са највише три прстена [87].

Патентна пријава [88], описује поступак за уклањање елементарног сумпора из смеше угљоводоника минералног порекла додавањем одговарајуће количине меркаптана и једињења бакра или елементарног бака, који који има способност да формира растворљиве комплексе са меркаптанима и елементарним сумпором након чега се смеша угљоводоника доводи у контакт са адсорбентом на бази боксита, Фулерове земље или бентонита са којом се уклањају сви формирани комплекси заједно са елементарним сумпором.

У патентној пријави [89] описује се поступак уклањања елементарног сумпора из смеше угљоводоника минералног порекла применом фино распршених честица бакра, његове легуре или бакар (II) оксида који су нанешени на инертни носач. Поступак десулфуризације се изводи превођењем угљоводоничне фракције у гасну фазу на повишеној температури али испод границе на којој би дошло до деградације угљоводоника, оптималан температурни опсег процеса је 177-316 °C на атмосферском притиску, време трајања процеса и масени удео метала зависе од састава улазне струје и жељеног степена десулфуризације.

Патентна пријава [90], описује поступак за уклањање елементарног сумпора и меркаптана из угљоводоника минералног порекла на амбијенталним температурама применом редукованог метал-оксида са водоником као што је бакар, цинк и/или алуминијум оксид. Поступак припреме активiranог метал-оксида обухвата млевење оксида на честице величине од 1,412-0,025 cm у пречнику, редуkcију метала у атмосвери која се састоји од 99% азота и 1% водоника на 163°C и притиску од 1,38 MPa током 24 часа а затим у атмосвери која се састоји од 98% азота и 2% водоника на 204°C на истом притиску наредних 24 часа.

2.9. Кинетика површинске реакције

Проучавање кинетике реакције елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу има значајну улогу у разумевању процеса корозије посребрених делова енергетских трансформатора. Једначина брзине реакције представља основни математички оквир за опис динамике хемијских процеса а њен облик може бити заснован на теоријским разматрањима или добијен експерименталним путем.

Вредности константи брзине хемијске реакције одређују се експериментално при чему се поступак најчешће спроводи у два корака: Прво се утврђује зависност брзине реакције од

концентрације при константној температури а затим се испитује температурна зависност константи чиме се добија потпун опис кинетике.

Поред одређивања кинетичких параметара реакције, на механизам реакција које се одвијају на површини метала као што је случај реакције елементарног сумпора са сребром, могу утицати и други параметри као што су:

- Дифузија у раствору
- Адсорпција
- Дифузија кроз филм производа реакције

Шаржни реактор при константној запремини најчешће се користи при изотермалним условима јер такав режим омогућава једноставнију интерпретацију резултата и прецизније дефинисање кинетичких параметара.

С обзиром да се енергетски трансформатори могу посматрати као затворени системи у којима количина минералног изолационог уља остаје непромењена, овај модел пружа адекватну основу за анализу процеса који се у њима одвијају, кинетички модели развијени за шаржни реактор могу се применити као теоријски оквир за разумевање реакције елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу.

2.9.1. Кинетички модели првог и другог реда у шаржном реактору

У систему са константном запремином, брзина реакције компоненте i може се изразити једначином:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{d(N_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad (4)$$

У систему са идеалним гасовима где је $C = p/RT$,

$$r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt} \quad (5)$$

Степен конверзије показује колики део почетне количине неког реагента је прешао у производ током реакције и дефинише се следећом једначином:

$$X_i = \frac{N_{i0} - N_i}{N_{i0}} = 1 - \frac{N_i/V}{N_{i0}/V} = 1 - \frac{C_i}{C_{i0}} \quad (6)$$

У случају неповратних једномолекуларних реакције првог реда као сто је:

$A \rightarrow$ продукти

модел је:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (7)$$

Раздвајањем променљивих и интеграцијом добијамо:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (8)$$

Решавањем интеграла добија се

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (9)$$

Уколико се кинетика реакција прати преко степена конверзије тада се једначина може написати на следећи начин:

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \quad (10)$$

Раздвајањем променљивих и интеграцијом добијамо

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1-X_A} = k \int_0^t dt \quad (11)$$

Решавањем интеграла добија се

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (12)$$

Цртањем графика $-\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$ или $-\ln(1 - X_A)$ у функцији t означава да праћена реакција прати кинетику првог реда уколико се добија права линија која пролази кроз координатни почетак, уколико се експериментални подаци боље фитују са кривом него са правом, то означава да праћена реакција не прати кинетику првог реда и да треба пробати са другим моделом [91].

Реакција другог реда која одговара следећем изразу



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \quad (13)$$

U integralnom obliku

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1-X_A} = kt \quad (14)$$

Цртањем дијаграма $\frac{1}{C_A}$ у функцији t уколико се добија права линија то означава да посматрана реакција прати кинетику другог реда а уколи се експериментални подаци више слажу са кривом то означава да праћена реакција не прати кинетику другог реда и да треба пробати са другим моделом [91].

2.9.2. Температурна зависност константе брзине хемијске реакције

Аренијусова једначина представља зависност константе брзине хемијске реакције, k , од температуре.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (15)$$

При чему је A предекспоненцијални фактор и има исте јединице као k , E_a је енергија активације и има јединице $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, R је универзална гасна константа чија вредност износи $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, T је температура у K .

Одређивање температурне зависности реакције се изводи тако што се прво одреде константе брзина хемијске реакције на различитим температурама а потом се црта график $\ln(k)$ у функцији $1/T$. Из нагиба добијене праве се затим израчуна енергија активације док се предекспоненцијални фактор одређује из одсечка [91, 92].

2.9.3. Утицај дифузије у раствору на механизам хемијске реакције

У системима код којих се пренос масе врши слободном конвективним преносом дифузија у раствору може бити спори ступањ, молекули реагента морају дифундовати кроз медијум до површине метала са којим ће реаговати, уколико је дифузија спори ступањ, површинска реакција ће бити ограничена транспортом молекула реагента до површине метала а не самом брзином хемијске реакције [93].

Теоријска и експериментална испитивања преноса масе слободном конвекцијом изведена из Вагнерове једначине (16) могу се употребити за израчунавање брзине реаговања по јединици површине, n/A у функцији од коефицијента дифузије D једначина. У случају да је коефицијент дифузије непознат, он се може израчунати преко Ајнштанј-Сатерланд једначине (17) [94].

Концентрација у раствору је c , ν је кинематска вискозност раствора густине ρ и H представља вертикалну висину плоче. $\Delta\rho$ представља разлику у густини између раствора који садржи концентрацију c и чистог растварача.

$$\frac{n}{A} = 0.726 * D * c \left(\frac{g}{\nu * D * H} * \frac{\Delta\rho}{\rho} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (16)$$

$$D = k * T * \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (17)$$

k представља Болцманову константу, R је универзална гасна константа, N је Авогадров број, T је температура у K , g је гравитационало убрзање m s^{-2} , η је вискозност у $\text{Pa}\cdot\text{s}$ и $r=2.70\cdot10^{-8}$

cm и представља пречник молекула сумпора, r је добијен израчунавањем заснованим на осмоатомном молекулу супора чија је дужина S-S везе 2.08Å [94].

2.9.4. Утицај адсорпције на механизам реакције

Када молекули реактанта савладају дифузију и дођу до површине метала долази до адсорпције молекула реактанта на површини метала. Адсорпција се начешће користи за описивање целокупног процеса којим реактант прелази из растварача на површину метала при чему се формира одговарајући производ реакције. Најчешће је ово брзи ступањ, међутим није искључена адсорпција других једињења на металу која се могу наћи у растварачу, у том случају адсорпција постаје спори ступањ.

2.9.5. Утицај дифузије кроз филм производа реакције

Дифузија метала ка споља и реактанта ка унутра кроз филм производа реакције могла би бити спори ступањ у хетерогеним реакцијама. Брзина реакције може бити условљена карактеристиком филма производа и самим процесом дифузије, уколико је производ реакције порозан, тада неће постојати отпор продору реактанта до места на којем се одиграва реакција.

Уколико производ реакције није порозан реактант мора дифундовати кроз филм производа реакције што доводи до смањења брзине реакције услед задебљања филма производа. Неколико аутора је испитивало брзину дифузије сребра у сребро сулфиду [94, 95, 96], иако се сматра да је дифузија кроз филм производа реакције брз ступањ, он може бити одлучујући уколико се са променом услова на којима се одиграва реакција утиче на механизам реакције, што ће бити детаљније приказано у експерименталном делу ове дисертације.

2.10. Преглед утицаја процесних параметара за десулфуризацију минералних уља бакром

Процес десулфуризације минералних уља представља један од кључних корака при производњи нафтних деривата, стога је разумевање параметара који утичу на ефикасност процеса од суштинског значаја за даље истраживање и унапређење постојећих технологија.

За различите технолошке поступке процеса десулфуризације нафте и нафтних деривата ефикасност десулфуризације је условљена карактеристичним процесним параметрима за примењену технологију као што је масени однос реагенс/уље код базно катализованог процеса десулфуризације, однос и карактеристике адсорбента код адсорпционог поступка, тип и врста катализатора код хетерогено каталитичких процеса, избор растварача код солвентне екстракције док код хетерогених реакција избор и тип мешања највише утиче на брзину хемијске реакције.

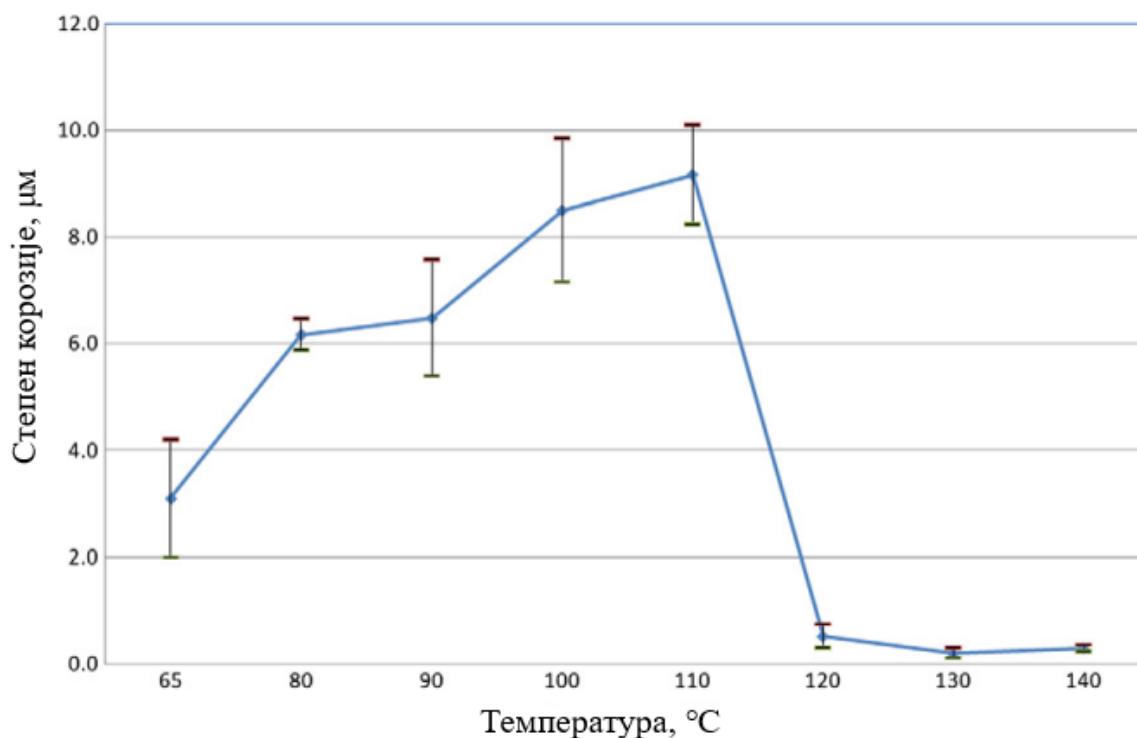
Код хетерогених реакција које су одигравају на површи чврсте фазе, транспорт реактаната ка површини чврсте фазе је функција физичких карактеристика растварача, интензитета мешања, величине честица и концентрације реактаната, правилан избор реакционих услова и познавање отпора под тим условима омогућава нам оптималан избор процесних параметара како би била постигнута жељена селективност [97]. Промене ових параметара могу значајно утицати на кинетику реакције, степен уклања сумпорних једињења укључујући и економску оправданост поступка.

У овом поглављу дат је преглед утицаја појединих процесних параметара на ефикасност десулфуризације минералних уља са циљем идентификације оптималнијих услова рада и разумевања механизма који контролишу ток процеса реакције елементарног сумпора са бакром.

2.10.1. Утицај температуре на реакцију елементарног сумпора и бакра

Тетхавајо и сарадници су испитивали утицај температуре на брзину сулфидације бакарне фолије дебљине 0,05 mm у опсегу температура од 80 до 140 °C са парама елементарног сумпора. Циљ истраживања је био да одреде како површинска температура бакра утиче на процес сулфидације [98]. На основу приказаних резултата може се уочити изражена зависност брзине корозије бакра од температуре, у температурном опсегу од 65 до 110 °C долази до континуираног пораста просечне брзине реакције са 3,1 $\mu\text{m/h}$ на 65 °C до 9,2 $\mu\text{m/h}$ на 110 °C.

Овај тренд показује да повећање температуре у наведеном интервалу убрзава реакцију између металног бакра и сумпора, на температурама изнад 120 °C долази до наглог смањења брзине формирања корозије на 0,3 $\mu\text{m/h}$ која остаје ближно константна до 140 °C, слика 17 [98]. Смањење брзине формирања корозије може се објаснити формирањем порозног слоја сулфида на површини метала који је слабо везан за површину метала, слабо везани депозити могу ограничити дифузију бакарних јона до реакционе површине чиме се успорава напредовање корозионог процеса и доводи до нижих стопа корозије [99, 100].



Слика 17. Просечни степен корозије бакра као функција температуре када је бакар био изложен сумпорним парам у температурном опсегу од 65 до 140 °C током једног часа [98].

Температура има велики утицај и на процес преноса масе јер мења физичке особине система. Са порастом температуре повећава се кинетичка енергија молекула, што доводи до веће дифузије молекула и ефикаснијег преноса масе. Са повећањем температуре смањује се вискозност медијума, чиме се омогућава лакше кретање честица и већи пренос масе (једначина 17).

2.10.2. Утицај величине честица бакра на реакцију реакцију елементарног сумпора и бакра

Утицај величине честица бакра на реакцију са сумпором испитивано је применом просејаних честица бакра са распоном пречника од 100–112 μm , 36–100 μm и <32 μm , аутори су закључили да крупније честице бакра са распоном пречника од 100–112 μm почињу да реагују са сумпором на нижим температурама при поређењу крупнијим гранулама, док веома ситне честице <32 μm бакра реагују много интензивније и брже, а потпуна конверзија се очекује већ на око 45 °C [101].

Ова појава се може описати површинском активношћу финих честица метала, када се величина метала смањи, а маса остане иста, укупна површина метала значајно расте, што доприноси повећању контактне површине између честица метала и елементарног сумпора. Са смањењем величине честица, повећава се и површинска енергија честица метала при чему честице постају реактивније у односу на веће комаде метала. С'обзиром да се реакција

између честица метала и сумпора одвија на површини честица метала, смањење величине метала до нивоа честица доводи до укупног повећања брзине реакције [102].

2.10.3. Утицај мешања на брзину хемијске реакције

Код хетерогених реакција где је брзина преноса масе ограничавајући ступањ мешање фаза има велики утицај на брзину хемијске реакције, са повећањем мешања смањује се концентрациони градијент у фазама и повећава међуфазна површина што директно утиче на повећање коефицијент преноса масе а самим тим и брзину хемијске реакције, ефикасност мешања зависи од неколико параметара који обухватају природу материјала који се мешају, конструкцију мешалице и реактора као режим мешања [103]. Неадекватно или лоше мешање може резултовати ниском брзином реакције што би негативно утицало на оперативне трошкове процеса.

3. ЕКПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације организована су у две главне целине:

1. Анализа кинетике реакције и доминантних феномена у реакцији елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу;
2. Развој екстракционо реакционе технологије за уклањање елементарног сумпора из минералних изолационих уља, у ширем опсегу концентрација елементарног сумпора, и интеграцију развијеног поступка са претходно развијеним поступком за уклањање полихлорованих бифенила и дибензил дисулфида хемијском конверзијом из минералних изолационих уља.

У оквиру прве целине биће извршена следећа истраживања:

1. Одређивање кинетичког модела који најбоље описује реакцију елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу;
2. Одређивање доминантних феномена у процесу реакције S_8 из минералног изолационог уља са посребреним компонентама енергетских трансформатора.

У оквиру друге целине биће извршена следећа истраживања:

1. Развој новог, економски и еколошки прихватљивог поступка десулфуризације минералних изолационих уља верификованог на индустријском постројењу;

Развој новог технолошког поступка обухватао је три фазе:

- a) Лабораторијске експерименте;
 - b) Експерименте на пилот постројењу;
 - c) Индустријску пробу развијене технологије
2. Одређивање кинетичких параметара реакције у сврху оптимизације реакције на индустријским условима;
 3. Унапређење постојеће реагенс смеше за уклањање дибензил-дисулфида и полихлорованих бифенила са циљем формирања јединствене мултифункционалне технологије за уклањање свих нежељених једињења из минералних изолационих уља примењене на индустријском нивоу.

Истраживање у оквиру друге целине има примењени карактер јер је усмерено на решавање конкретног проблема у индустрији, уклањања елементарног сумпора из минералног изолационог уља, циљ овог истраживања је развој новог технолошког поступка који би био применљив у индустријским условима.

3.1. Полазни материјали и реагенси

За одређивање кинетике реакције и доминантних феномена у реакцији елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу коришћено је ново минерално изолационо уље нафтенске основе, високог квалитета без садржаја елементарног сумпора (*Nynas Nytro 4000X Naphthenics AB, Stockholm, Sweden*), исто уље је коришћено и за припрему стандардних калибрационих раствора.

Сребрна трака чистоће 99,99% исечена на димензије 25 mm x 6 mm дебљине 0,5 mm припремљена у складу са ASTM D 1275-15 стандардом.

За равој екстракционо реакционог поступка уклањања елементарног сумпора из минералних изолационих уља коришћена су следећа уља:

Ново минерално изолационо уље нафтенске основе, високог квалитета без садржаја елементарног сумпора, дибензил дисулфида и полихлорованих бифенила (*Nynas Nytro 4000X Naphthenics AB, Stockholm, Sweden*) а у које је по потреби додат S₈ и DBDS.

Коришћена минерална изолациона уље нафтенске основе из трансформатора у погону у која су додавана S₈, DBDS у тачно дефинисаним концентрацијама.

Коришћена минерална изолациона уље нафтенске основе из трансформатора у погону која садрже PCB у која су додавана S₈, DBDS у тачно дефинисаним концентрацијама.

Коришћена минерално изолационо уље нафтенске основе из цистерна контаминирано PCB у које је додат S₈ и DBDS у тачно дефинисаним концентрацијама.

За припрему стандардних калибрационих раствора S₈ и DBDS а коришћен је сумпор у праху (*reagent grade, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA*), DBDS чистоће 98% (*Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA*), као интерни стандард коришћен је дифенил-дисулфид чистоће $\geq 99\%$ (*Merck, Nemačka*).

За инструменталне методе испитивања коришћени су следећи растварачи високе чистоће: толуен, н-пентан, глацијална сирћетна киселина, сребро нитрат, изо-октан, метанол, ацетон, петролетар, 2-пропанол, хексан, метални цинк, дестилована вода, хелијум, аргон и азот чистоће 5.0. Бакарни проводници са изолационим папиром и сребрне плочице припремљени у складу са IEC 62535, DIN 51353 и ASTM D 1275-15 стандардима.

За синтезу реагенса коришћен је полиетилен гликол 400 (*Fisher chemical, UK*), полиетилен гликол 200 (*Acros Organics, Belgium*), гвожђе у праху (*Biochem Chemopharma, France*), цинк у праху (*Sigma Aldrich St. Louis, MO, USA*), бакар (II) сулфат пентахидрат и калијум хидроксид који су купљени од (*NRK inženjering, Srbija*) и дестилована вода. За завршну обраду уља, коришћен је адсорбент на бази магнезијум силиката - Сепиолит.

3.2. Методе испитивања

Квантитативно одређивање садржаја S₈, DBDS и PCB у уљу извршено је применом уређаја GC-ECD Agilent series 7890 B са μ ECD детектором, опремљеним аутосемплером 7693A у складу са IEC TR 62697-3, IEC 62697-1 и IEC 61619 [104] стандардом, лимит детекције методе за елементарни сумпор износи 0.24 mg/kg, лимит детекције методе за DBDS износи 1 mg/kg. Уређај је опремљен капиларном колоном Agilent 19091J-413 HP-5, а као гас носач је коришћен хелијум чистоће 5.0.

Садржај метала у уљу је одређен оптичком емисионом спектроскопијом са индуктивно спрегнутом плазмом, док је присуство сумпора на металним површинама након тестова корозије одређивано екенирајућом електронском микроскопијом (*JEOL JSM 5800 Akishima, Tokio, Japan*) са електронском дисперзионом спектроскопијом. Физичке хемијске и електричне карактеристике уља су мерене у акредитованој лабораторији у складу са ISO 17025.

3.3. Експериментални поступак на лабораторијском нивоу

3.3.1. Експерименти за анализу кинетике реакције елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу

Анализа кинетике и доминантних феномена у реакцији елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу извршена је на осам различитих температура 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 150 °C, 165 °C, и 180 °C, експерименти су изведени у складу са поставком ASTM D1275-15 стандарда, слика 18, сребрне траке чистоће 99,99% дебљине 0,5 mm исечене су на димензије 25mm x 6mm, исполиране са фином полирајућом пастом, испране са ацетоном и стављене у хексан како би се сачувала површина од било каквих нежељених реакција.

ASTM боце у којима су рађени експерименти су специјално дизајниране тако да онемогуће продор гасова из ваздуха током трајања теста. Боце се састоје од унутрашњег тефлонског навоја и О прстена израђеног од флуороеластомера који спречавају улазак или излазак гасове из боце. Сваки експеримент садржао је 220 ml уља у које је постављена исечена сребрна плочица савијена у облику латиничног слова ‘V’.

Време трајања експеримената је зависило од температуре на којој је изведен и очекиваног времена да се достигне конверзија од 80% или више, на вишим температурама узорци су узимани у интервалима од 15 до 30 min у току једног дана, док је нижим температурама узорковано у интервалима од неколико сати до 24 сата.

Како би се спречио утицај кисеоника из ваздуха на конверзију, пре почетка сваког експеримента и након сваког узимања узорка за мерење S₈ уље је инертизовано 5 минута са азотом протоком 0,5 ml/min.

Гасни хроматограф Agilent series 7890 В са μ ECD детектором је калибрисан у складу са IEC TR 62697-3 стандардом у опсегу концентрација S_8 од 0,5 mg/kg до 5,5 mg/kg са фактором корелације од 0,99990, почетна концентрација елементарног сумпора у свим експериментима износила је 5,4 mg/kg.



Слика 18. Инетризација уља азотом током припреме експеримента.

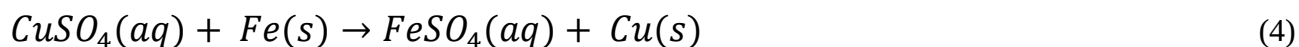
3.3.2. Лабораторијски експерименти током развоја екстракционо реакционог поступка уклањања елементарног сумпора из минералних изолационих уља

Развој екстракционо реакционог поступка уклањања елементарног сумпора из минералних изолационих уља започет је истраживачким радом на лабораторијском нивоу, циљ ових експеримената је била потреба да се утврди да ли предложени поступак може ефикасно да уклони S_8 из минералних изолационих уља као и потреба да се идентификују потенцијални проблеми који би могли настати при преласку на виши ниво.

Предложени реагенс за уклањање S_8 из минералног изолационог уља су металне честице бакра депоноване на површини цинка који ће касније бити замењен гвожђем, дигерговане у одговарајућем дисперзионом агенсу који се не меша са уљем. Као погодан дисперзиони агенс изабран је полиетилен гликол како би се предложени поступак десулфуризације могао интегрисати и применити у већ постојећем индустријском постројењу за уклањање полихлорованих бифенила и дибензил дисулфида из минералних изолационих уља хемијском конверзијом.

За експериментална истраживања на лабораторијском нивоу коришћено је минерално изолационо уље из погона у које је додато 15 mg/kg S_8 што представља 30% већу концентрацију од највише забележене у пракси, уље је третирано кроз четрнаест експеримената у стакленој чаши запремине једног литра постављеној на електрични грејач са аутоматском регулацијом температуре опремљен магнетним мешачем.

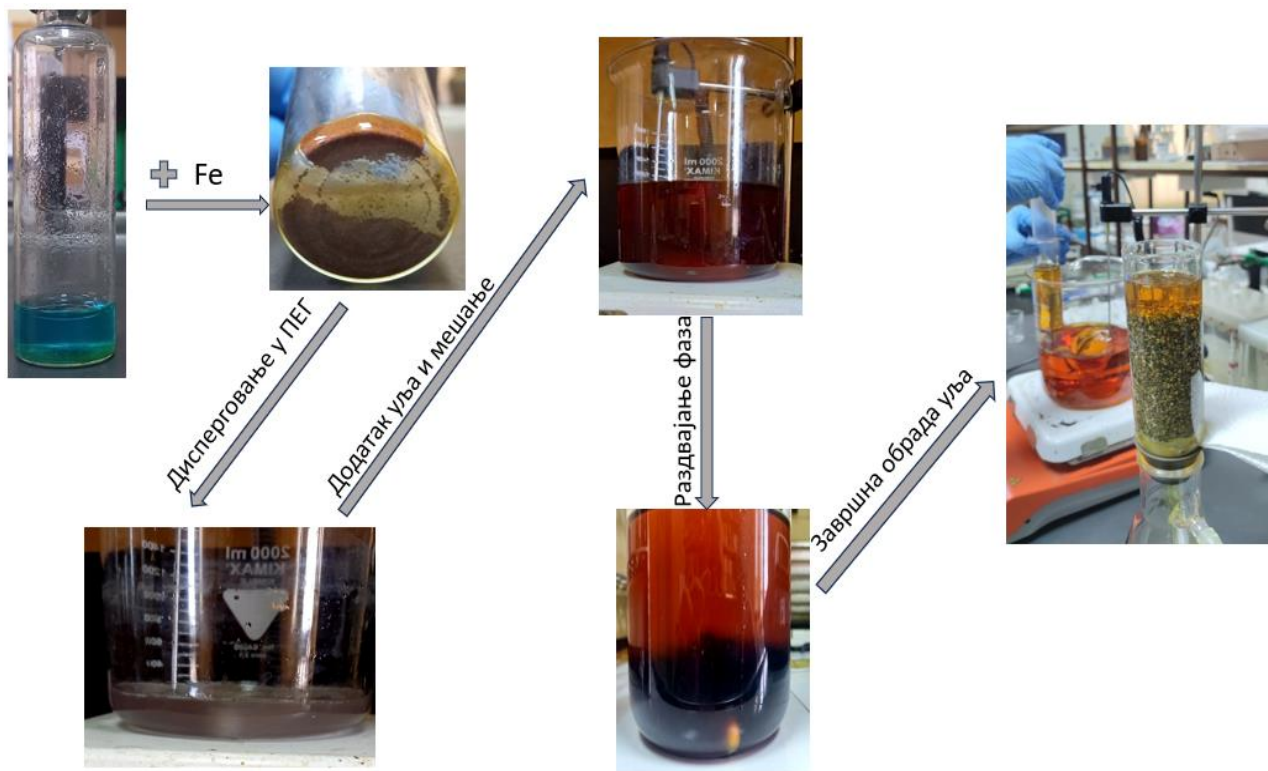
Металне честице бакра добијају се додатком прашкастих честица цинка или гвожђа у елементарном стању у водени раствор бакар (II) сулфата на собној температури према следећој реакцији:



У реакцији гвожђе се оксидује док се бакарни јони редукују и таложе у елементарном облику, гвожђе и цинк се налазе испред бакра у напонском низу метала што им омогућава да га истисне из једињења, реакција је праћена визуелним ефектом тако што се на површини гвожђа појављује црвенкасти слој елементарног бакра а плава боја раствора бакар сулфата бледи, такође реакција је праћена и благим топлотним ефектом, долази до загревања смеше.

По завршетку реакције и добијања металних честица бакра депонованих на површини гвожђа, смеша се диспергује у полиетилен гликолу средње молекулске масе 400 у који се додаје корозивно уље. Уље и реакциона смеша се затим интензивно мешају уз загревање, по завршетку реакције и престанка мешања долази до раздвајања фаза и таложења честица метала на дну у доњој фази (гликол), након таложења уље се раздваја од реакционе смеше декантовањем и врши се завршна обрада која обухвата филтрирање уља кроз природан адсорбент на бази мегнезијум силиката како би се уклониле све заостале честице реагенса.

Шематски приказ експерименталног рада приказан је на слици 19. Ефикасност процеса праћена је квантитативним одређивањем садржаја S₈ у уљу и мерењем физичких-хемијских и електричних карактеристика уља пре и након завршетка третмана.



Слика 19. Шематски приказ експерименталног рада

Током лабораторијског експерименталног рада варирани су кључни процесни параметри са циљем дефинисања оптималних услова за уклањање S_8 из уља ради постизања високе ефикасности, селективности и добијања некорозивног уља са побошаним карактеристикама погодним за даљу експлоатацију.

Испитан је утицај температуре, времена контакта уља са реагенсом, масени однос количине реагенса у односу на уље, утицај ко-растварача на ефикасност процеса и средња молекулска маса дисперзионог агенса. У првим експериментима коришћен је метални прашкасти цинк који је касније замењен прашкастим гвожђем.

У циљу проналажења одговарајућег реагенса изведена су два експеримента, у првом експерименту уље је третирано само са бакар (II) сулфатом, док је у другом експерименту уље третирано са воденим раствором бакар (II) сулфата у који је додат метални цинк у прашкастом стању. Параметри процеса лабораторијске пробе третмана уља са предложеним реагенсима приказани су у табели 2. У свим табелама које приказују процесне параметре приказани су масени односи појединачних компоненти у односу на масу уља.

Табела 2. Процесни параметри експеримената за проналажења одговарајућег реагенса

Параметри процеса	Експеримент 1	Експеримент 2
ПЕГ-400, мас%	30	30
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мас%	5,4	5,4
Zn, мас%	/	5,4
H_2O , мас%	10	10
Температура, °C	120	120
Време, min	60	120

Почетни лабораторијски експерименти са којима је идентификована одговарајућа реагенс смеша били су само први корак у даљем испитивању и развоју процеса за уклањање S_8 из минералног изолационог уља.

Пошто су у претходним експериментима металне честице биле присутне у вишку уследили су експерименти који су за циљ имали одређивање оптималне количине метала и соли бакра (табела 3, експерименти 3,4 и 5) који би на температурама нижим од 100 °C ефикасно омогућили уклањање S_8 из уља.

Табела 3. Процесни параметри експеримената за одређивање оптималне количине метала и соли бакра

Параметри процеса	Експеримент 3	Експеримент 4	Експеримент 5	Експеримент 6
ПЕГ-400, мас%	30	30	30	30
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мас%	0,046	0,056	0,1	0,12
Zn, мас%	0,046	0,056	0,1	0,12
H_2O , мас%	1	1	1	1
Температура, °C	95	95	95	95
Време, min	120	120	120	120

Након експеримената за одређивање оптималне количине метала и соли бакра, уследили су експерименти у усмерени на испитивање утицаја различитих параметара на процес деуслфуризације (табела 4). У експерименту број 7 цинк је замењен са економски повољнијим металним гвожђем у праху, како би се избегле могуће непожељне појаве као што су споредне реакције са киселинама у уљу и ослобађање водоника у реакционој смеши. У експерименту број 8 испитан је утицај воде на реакцију тако што је реагенс смеша припремљена без њеног присуства, у експерименту број 9 је испитан утицај средње молекулске масе дисперзионог агенса, третман је изведен са полиетилен гликолом средње молекулске масе 200 и у експерименту број 10 је испитан утицај температуре на ефикасност процеса тако што је експеримент изведен на знатно нижој температури од претходних.

Табела 4. Експерименти за испитивање утицаја различитих параметара на процес деуслфуризације

Параметри процеса	Експеримент 7	Експеримент 8	Експеримент 9	Експеримент 10
ПЕГ-а, мас%	30*	30*	30**	30*
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас%	0,12	0,12	0,12	0,12
Fe, мас%	0,12 [#]	0,12	0,12	0,12
H ₂ O, мас%	1	/	1	1
Температура, °C	95	95	95	70
Време, min	120	120	120	120

*ПЕГ 400

** ПЕГ 200

[#]Zn

Узимајући у обзир стехиометријску једначину реакције бакар (II) сулфата са металним цинком и/или гвожђем, одређена количина метала остаје непрореаговала током припреме реагенса у експерименту број 11 испитан је допринос наведених метала у реакцији десулфуризације тако што су они директно дисперговани у дисперзионом агенсу без додатка бакар (II) сулфата. У експерименту број 12 реагенс је припремљен са мањом количином металног гвожђа у праху и на ниској температури.

Табела 5. Приказ параметара за експеримент 11 и експеримент 12.

Параметри процеса	Експеримент 11	Експеримент 12
ПЕГ-400, мас%	30	30
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас%	/	0,12
Zn, мас%	0,12	/
Fe, мас%	0,12	0,1
H ₂ O, мас%	/	1
Температура, °C	95	95
Време, min	120	120

Лабораторијски експерименти од 1 - 12 су коришћени као први корак за поређење различитих начина припреме реагенаса са циљем да се процени њихова ефикасност за

уклањање S₈ из изолационог уља и одабере оптимална метода која би могла бити кандидат за даља истраживања и индустријску примену.

У експерименту број 13 извршена је симулација шаржног поступка применом претходно дефинисане најефикасније реагенс смеше користећи једну порцију дисперзионог агенса. Применом 180 g полиетилен гликола третирано је укупно петнаест шаржи од којих је свака садржала по 600 g уља. По завршетку сваке шарже извршено је квантитативно испитивање уља на присуство S₈ док су на последњој шаржи извршена испитивања физичко-хемијских и електричних карактеристика уља.

Табела 6. Процесни параметри за симулацију шаржног поступка десулфуризације

Параметри процеса	Експеримент 13
ПЕГ-400, мас%	2 *
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас%	0,12
Fe, мас%	0,1
H ₂ O, мас%	1
Температура, °C	95
Време, min	90
Број шаржи	15

*По шаржи

Након завршетку симулације шаржног процеса изведен је експеримент 14 чији је циљ био испитивање могућности интеграције реагенса за уклањање S₈ са реагенсом за уклањање полихлорованих бифенила и дибензил дисулфида хемијском конверзијом из минералних изолационих уља. К-PEG комплекс је припремљен према описаној процедури [13], уз употребу КОН уместо NaOH, након чега је у њега диспергована смеша депонованих честица бакра на површини гвожђа. У овом случају К-PEG је служио као дисперзиони агенс уместо PEG-а 400. Након завршене припреме рагенса, додато је уље из погона које је садржало 13,4 mg/kg S₈, 141 mg/kg DBDS-а и 32 mg/kg PCB-а.

Табела 7. Параметри експеримента за симултано уклањање S₈, DBDS и PCB из минералног изолационог уља

Параметри процеса	Експеримент 14
ПЕГ-400, мас. %	30
КОН, мас. %	6
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас. %	0,12
Fe, мас. %	0,1
H ₂ O, мас. %	1
Температура, °C	125
Време, min	120

Ефикасност процеса праћена је квантитативним одређивањем садржаја S₈, DBDS и PCB и физичко-хемијских и електричних карактеристика уља пре и након процеса.

3.3.3. Испитивање могућности уклањања дибензил-дисулфида применом реагенса за уклањање елементарног сумпора из минералног изолационог уља

У овом делу лабораторијског експерименталног рада испитана је применљивост реагенс смеше за уклањање елементарног сумпора, за уклањање дибензил-дисулфида (DBDS) из минералног изолационог уља. Урађено је укупно четири експеримента са високом концентрацијом DBDS од 200 mg/kg са четири различита масена односа метала/уље на повишеној температури. Поступак припреме реагенс смеше био је идентичан као код експеримента 12 са којим су добијени најбољи резултати уклањања S₈.

Табела 8. Експерименти за испитивање могућности уклањања дибензил-дисулфида

Параметри процеса	Експеримент 15	Експеримент 16	Експеримент 17	Експеримент 18
ПЕГ-400, мас. %	30	30	30	30
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас. %	0,1	0,3	0,6	1,2
Fe, мас. %	0,1	0,3	0,6	1,2
H ₂ O, мас. %	1	1	1	1
Температура, °C	120	120	120	120
Време, min	120	120	120	120

Ефикасност процеса праћена је квантитативним одређивањем садржаја DBDS по завршетку експеримента.

3.4. Опис и поступак експеримената на пилот постројењу

Након лабораторијских експеримената у стакленој чаши настављено је даље са оптимизацијом процеса на пилот постројењу са већим количинама уља, пилот постројење се састоји од прохромског суда запремине 100 литара који је постављен на електрични грејач са програматором а изнад суда је постављена стубна мешалица са прохромским пропелером, током експерименталног рада праћена је температура реакционе смеше у суду помоћу екстерне сонде (слика 20).



Слика 20. Систем за лабораторијску пробу уклањања S_8 на пилот постројењу.

Експерименти на пилот постројењу су изведени у складу са најбољим експериментом из лабораторијских истраживања, (уље се мешало са реагенсом током 120 минута на температури од 95 °C, експеримент 12), али са једном значајном разликом, уместо магнетне мешалице коришћена је стубна мешалица са пропелером који се окретао брзином од 750 обртаја у минути.

Експерименти на пилоту су изведени тако што су уље и полиетилен гликол средње молекулске масе 400 предгрејани на температуру третмана а по достизању температуре у смешу су додате претходно припремљене честице бакра депоноване на површини гвожђа.

Како честице бакра показују високу реактивност ка S_8 и на нижим температурама на овај начин омогућено је прецизније праћење тока реакције. Додатак честица бакра у смешу уља и гликола сматра се почетком реакције, по завршетку реакције, пилот постројење је испразњено и детаљно очистићено како би се спречио утицај заосталих непрореаговалих честица бакра на наредни експеримент.

Први експеримент на пилот постројењу извршен је са циљем верификације добијених резултата са лабораторијског нивоа. Овај експеримент омогућио је да се процес испита у условима ближим индустријској примени са већом количином уља и другачијем начину мешања уља и дисперзије у односу на лабораторијске експерименте, у свим експериментима на пилот постројењу маса уља која третирана износила је 26 килограма.

Ефикасност процеса праћена је мерењем садржаја S_8 у уљима пре, током и након третмана, као и мерењем физичко хемијских и електричних карактеристикама уља пре и након третмана.

Табела 9. Параметри експеримента 1 на пилот постројењу

Параметри процеса	Експеримент 1 пилот
ПЕГ-400, мас. %	27
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас. %	0,12
Fe, мас. %	0,1
H ₂ O, мас. %	0,6
Температура, °C	95
Време, min	120
Број обртаја пропелера, min ⁻¹	750

У циљу одређивања капацитета и провере ефикасности поступка десулфуризације у широком опсегу концентрација S₈, изведени су експерименти са ниским садржајем S₈ у уљу 3,5 mg/kg и високим садржајем S₈ у уљу 43 mg/kg, (експерименти 2 и 3 на пилоту).

Са смањењем и повећањем садржаја S₈ у уљу, пропорционално је умањен/повећан садржај депонованих честица бакра, овим приступом испитива се ефикасност процеса десулфуризације у уклањању S₈ у широком опсегу концентрација као и ефикасност мешања смеше са ниским садржајем металних честица како би се проценило да ли је поступак применљив у условима са ниским садржајем S₈ и депонованих честица бакра. Ефикасност процеса праћена је квантитативним одређивањем садржаја S₈ пре и након третмана уља.

Табела 10. Приказ параметара за експерименте 2 и 3 на пилот постројењу

Параметри процеса	Експеримент 2 пилот	Експеримент 3 пилот
ПЕГ-400, мас. %	27	27
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас. %	0,03	0,43
Fe, мас. %	8	104
H ₂ O, мас. %	0,6	0,6
Температура, °C	95	95
Време, min	120	120

Како би се потврдио утицај воде на ефикасност поступка десулфуризације четврти експеримент на пилот постројењу изведен је без присуства воде у реакционој смеси. Са овим експериментом извршено је поређење резултата добијених са експериментом 7 на лабораторијском нивоу као и утицај присуства воде на поступак десулфуризације. Утицај воде на ефикасност процеса праћена је квантитативним одређивањем садржаја S₈ пре и након третмана уља.

Табела 11. Приказ параметара за експеримент 4 на пилот постројењу

Параметри процеса	Експеримент 4 пилот
ПЕГ-400, мас. %	27
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас. %	0,12
Fe, мас. %	0,10
H ₂ O, мас. %	/
Температура, °C	95
Време, min	120

Наредни експеримент обухватао је симулацију шаржног поступка на пилот-постројењу, са циљем да се испита понашање процеса у условима који су ближи реалној индустријској примени. Након сваке шарже, третирано уље из суда је замењено са новом количином корозивног уља које је даље третирано са истом реагенс смешом са којом је третирана претходна шаржа.

Са овим експериментом испитана је и стабилност депонованих честица бакра у дужем временском периоду. Свака шаржа је извршена са размаком од седам дана, а укупно је урађено шест шаржи. Са овим приступом омогућена је евалуација активности депонованих честица бакра током дужег временског периода.

Разлог за овакву организацију експеримената био је да се симулирају услови екстремнији од реалне индустријске примене шаржног система, где реагенс смеша није увек коришћена континуално, већ током одређених временских интервала. На овај начин добијени су подаци који омогућавају процену потенцијалне оксидације и декативације честица бакра, као и њихове стабилности у условима поновне употребе. По завршетку сваке шарже извршено је квантитативно одређивање садржаја S_8 .

Табела 12. Приказ параметара за симулацију шаржног поступка десулфуризације

Параметри процеса	Експеримент 5 пилот
ПЕГ-400, мас. %	4,5*
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мас. %	0,12
Fe, мас. %	0,1
H_2O , мас. %	0,6
Температура, °C	95
Време, min	90

*По шаржи

Наредни експеримент на пилот постројењу обухватио је интеграцију реагенса за уклањање S_8 и реагенса за уклањање DBDS и PCB из минералних уља. Поступак припреме реагенса био је идентичан ономе примењеном у експерименту 14 на лабораторијском нивоу. У минерално изолационо уље из погона додато је 13,2 mg/kg елементарног сумпора, 249 mg/kg DBDS-а и 59 mg/kg PCB-а. Значај овог експеримента огледа се у томе што интеграција поступака омогућава реалнију процену применљивости технологије у индустријским условима, где изолационо уље може садржати комбинацију различитих наведених једињења.

Табела 13. Параметри експеримента за симултано уклањање S_8 , DBDS и PCB из минералног изолационог уља на пилот постројењу

Параметри процеса	Експеримент 6 пилот
ПЕГ-400, мас. %	27
KOH, мас. %	5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мас. %	0,12
Fe, мас. %	0,1
H_2O , мас. %	0,6
Температура, °C	125
Време, min	120

Ефикасност процеса праћена је квантитативним одређивањем садржаја S₈, DBDS и PCB и мерењем физичко хемијских и електричних особина пре и након третмана.

3.4.1. Одређивање кинетичких параметара процеса десулфуризације

Одређивање кинетичких параметара процеса десулфуризације извршено је на пилот постројењу, на три температуре са две различите концентрације, типичном концентрацијом S₈ која се налази у уљу трансформатора који је хаварисан услед присуства S₈, 7.6 mg/kg, и концентрацијом за 30% вишом од типичне, 14 mg/kg.

Испитивања су спроведена у шаржном режиму рада, при чему је праћена промена концентрације S₈ у функцији времена. Анализиран је утицај температуре на брзину реакције, као и зависност брзине уклањања сумпора од почетне концентрације док је за одређивање кинетичких података коришћена једначина кинетике првог реда у шаржном реактору, једначина 9.

Табела 14. Приказ параметара за експерименте за одређивање кинетичких параметара процеса за нижи и вишу концентрацију S₈.

Параметри процеса	Експеримент за кинетику 1	Експеримент за кинетику 2	Експеримент за кинетику 3
ПЕГ-400, мас. %	27	27	27
CuSO ₄ ·5H ₂ O, мас. %	0,12	0,12	0,12
Fe, мас. %	0,1	0,1	0,1
H ₂ O, мас. %	0,6	0,6	0,6
Температура, °C	85	95	105
Време, min	90	90	90

У хетерогеним системима мешање фаза има значајну улогу на брзину хемијске реакције. Пошто се реакција одвија на граници чврсте и течне фазе, интензитет мешања може директно утицати на транспорт раствореног S₈ из изолационог уља до површине металног бакра.

Повећање брзине мешања доводи до смањења дебљине граничног слоја и побољшања преноса масе. Уколико се са порастом интензитета мешања уочава повећање брзине реакције, може се закључити да је процес делимично или у потпуности контролисан преносом масе. Са друге стране, уколико промена мешања нема значајан утицај брзину хемијске реакције, вероватно је да је реакција контролисана хемијском реакцијом на површини чврсте фазе.

У том сциљу извршен је експеримент у којем је смањен број обртаја пропелера стубне мешалице са 750 обртаја по минути на 350 обртаја по минути.

Табела 15. Параметри експеримента за испитивање утицаја мешања на конверзију S_8 .

Параметри процеса	Експеримент за кинетику 4
ПЕГ-400, мас. %	27
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мас. %	0,12
Fe, мас. %	0,1
H_2O , мас. %	0,6
Температура, °C	95
Време, min	120
Број обртаја пропелера, min^{-1}	350

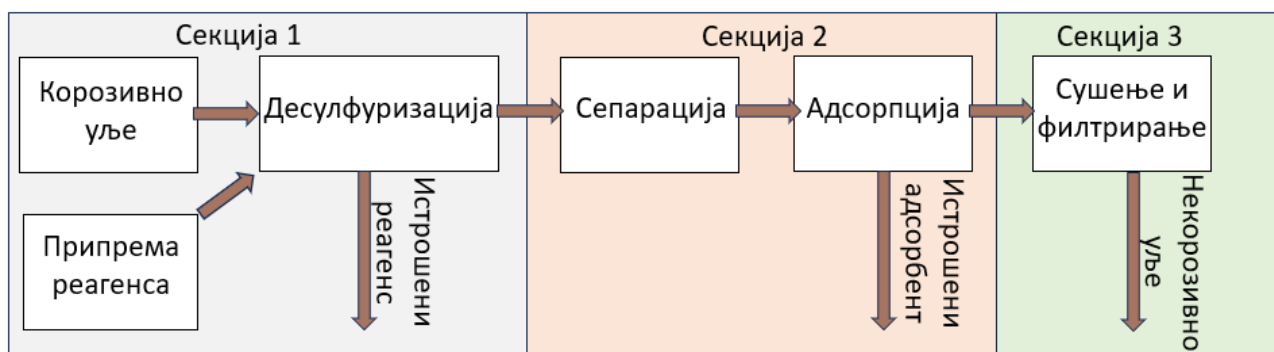
3.5. Третман уља на индустријском постројењу уља које садржи S_8 DBDS и PCB

Индустријско постројење састоји од три главне целине:

1. Реакторска секција;
2. Секција сепарације
3. Секција за сушење и филтрирање уља

Блок дијаграм процеса десулфуризације приказан је на слици 21, у првој секцији корозивна сумпорна једињења се уклањају хемијском конверзијом у реактору шаржног типа капацитета 500 литара по шаржи. У другој секцији уље се пречишћава адсорптивним поступком применом природног адсорбента на бази магнезијум силиката (сепиоилит) помоћу кога се уклањају заостали трагови реагенса, након неколико пролаза кроз колоне испуњене адсорбентом уље прелази у трећу секцију у којој се суши и дегасира како би се постигле жељене електричне карактеристике. По завршетку треће секције изолационо уље је осушено, дегасирано, без честица, спремно за поновну употребу као изолационо уље у енергетским трансформаторима.

Како би се процес убрзао, изолационо уље пре уласка у реактор се предгрева до одређене температуре чиме се скраћује време потребно за постизање радне температуре у реактору и убрзава процес десулфуризације.



Слика 21. Блок дијаграм постројење за десулфуризацију и деконтаминацију PCB контаминираних изолационих уља.

На индустријском постројењу, слика 22, урађено је три шарже запремине 500 литара по шаржи. Прва шаржа садржала је 7.2 mg/kg S_8 , 68 ppm DBDS, и 55 ppm PCB у циљу симулације интегралног реагенса за уклањање свих непожељних компоненти из изолационог уља, друга шаржа садржала је 14 mg/kg of S_8 , концентрацију која је за 30% већа од највеће измерене концентрације S_8 у уљу из погона а трећа шаржа садржала је 7,2 mg/kg S_8 што представља типичну измерену вредност S_8 у трансформаторима који су доживели хаварију услед присуства S_8 .



Слика 22. Контејнер у којем се налази мобилно постројење

Табела 16. Приказ параметара индустријску пробу технологије

Параметри процеса	Експеримент 1	Експеримент 2	Експеримент 3
ПЕГ-400, мас. %	30	30	30
КОН, мас. %	5	5	5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мас. %	0,12	0,12	0,12
Fe, мас. %	0,1	0,1	0,1
H_2O , мас. %	1	1	1
Температура, °C	145	105	105
Време, min	90	90	90

Третман изолационог уља изведен је на локацији ТЕ Електране Колубара А, Велики Црљани, на слици 23 су приказане цистерне са уљем које је третирано на индустријском постројењу .



Слика 23. Цистерне са уљем које је третирано на индустријском постројењу.

Време контакта између реагенса и уља у свим експериментима износило је 90 минута, први експеримент је реализован на температури од 125–130 °С, при чему је примена више температуре била неопходна због присуства РСВ-а у уљу, чије уклањање захтева повишене температуре.

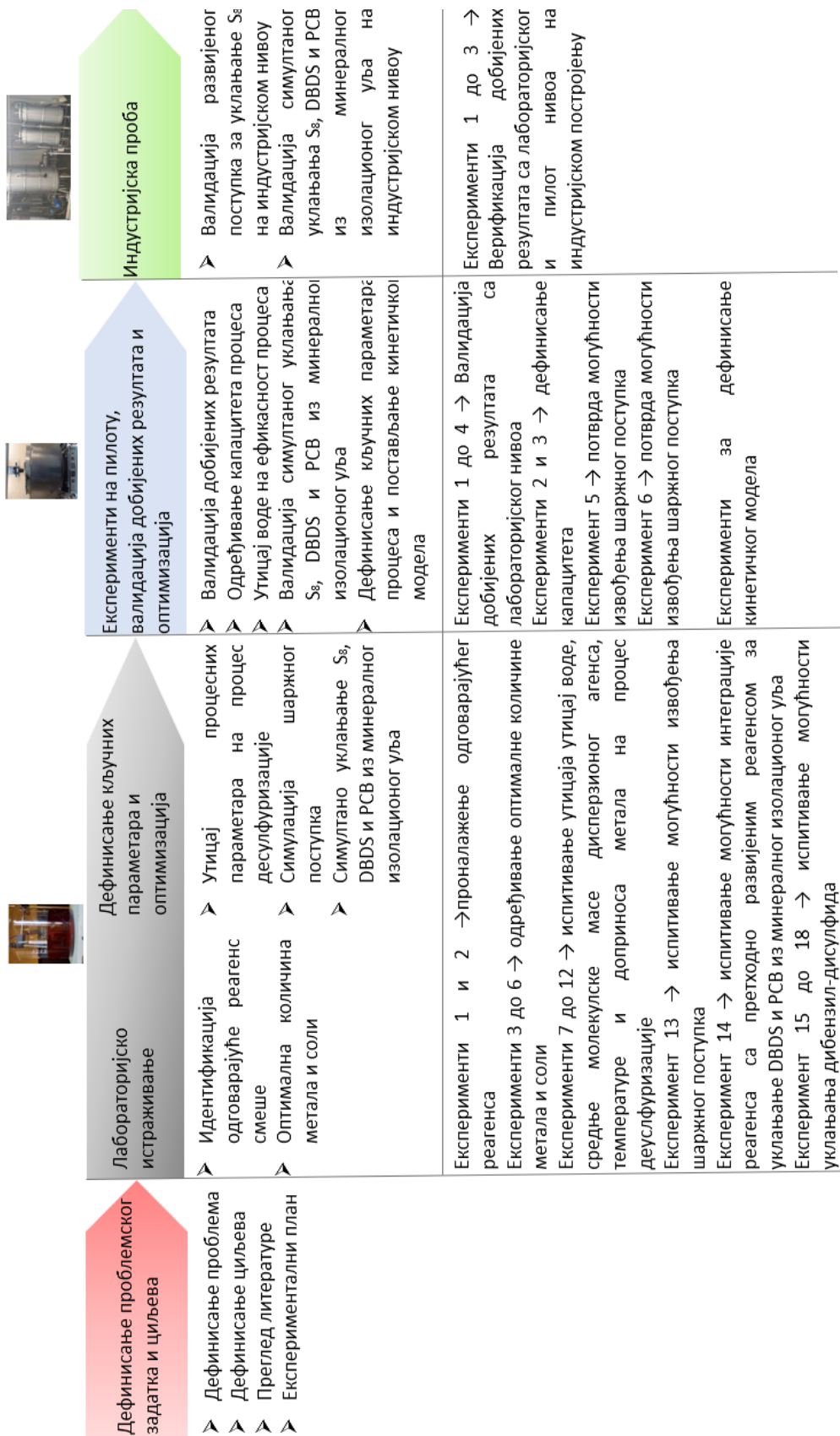
Друга и трећа шаржа су изведене на температури од 105 °С, која је оптимална за уклањање DBDS-а. Повишена температура у другом и трећем експерименту објашњава се чињеницом да се у другој секцији постројења користи топлота из прве секције, па би се уље, уколико би температура била нижа, превише охладило што би довело до отежаног филтрирања кроз природан адсорбент.

Ефикасност процеса на терену праћена је квантитативним одређивањем садржаја елементарног сумпора, дибензил дисулфида и полихлованих бифенила у уљу, као и применом ASTM D1275-15 теста корозије сребра пре и након третмана уља. Поред тога, вршена су мерења кључних карактеристика уља - фактора диелектричних губитака, међуповршинског напона уље-вода и киселинског броја пре и након третмана.

Извршено је и испитивање садржаја метала у уљу на узорку из реактора, одмах по завршетку реакције и на крајњем узорку након сушења и филтрирања уља. Добијени резултати су затим упоређени са граничним вредностима дефинисаним стандардом ИЕС 60422 за уља која се налазе у експлоатацији. На слици 24 је приказана унутрашњост мобилног постројења у којем је извршена индустријска проба развијене технологије док је на слици 25 приказана шема развоја процеса екстракционо реакционе десулфуризације од дефинисања проблемског задатка до индустријске верификације развијене технологије.



Слика 24. Унутрашњост мобилног постројења



Слика 25. Шема развоја процеса екстракционо реакционе десулфуризације од дефинисања проблемског задатка до индустриске верификације развијене технологије

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Добијени резултати у овој докторској дисертацији су критички сагледани, дискутовани и приказани у шест целина и то:

- Резултати добијени током анализе кинетике реакције S_8 са сребром у минералном изолационом уљу
- Резултати добијени током лабораторијских екперимената
- Резултати добијени током екперимената на пилот постројењу
- Резултати добијени током индустријске пробе поступка за десулфуризацију
- Техно-економска анализа развијеног поступка
- Анализа угљеничног отиска развијеног поступка

4.1. Анализа кинетике и доминантних феномена у реакцији елементарног сумпора са сребром у минералном изолационом уљу

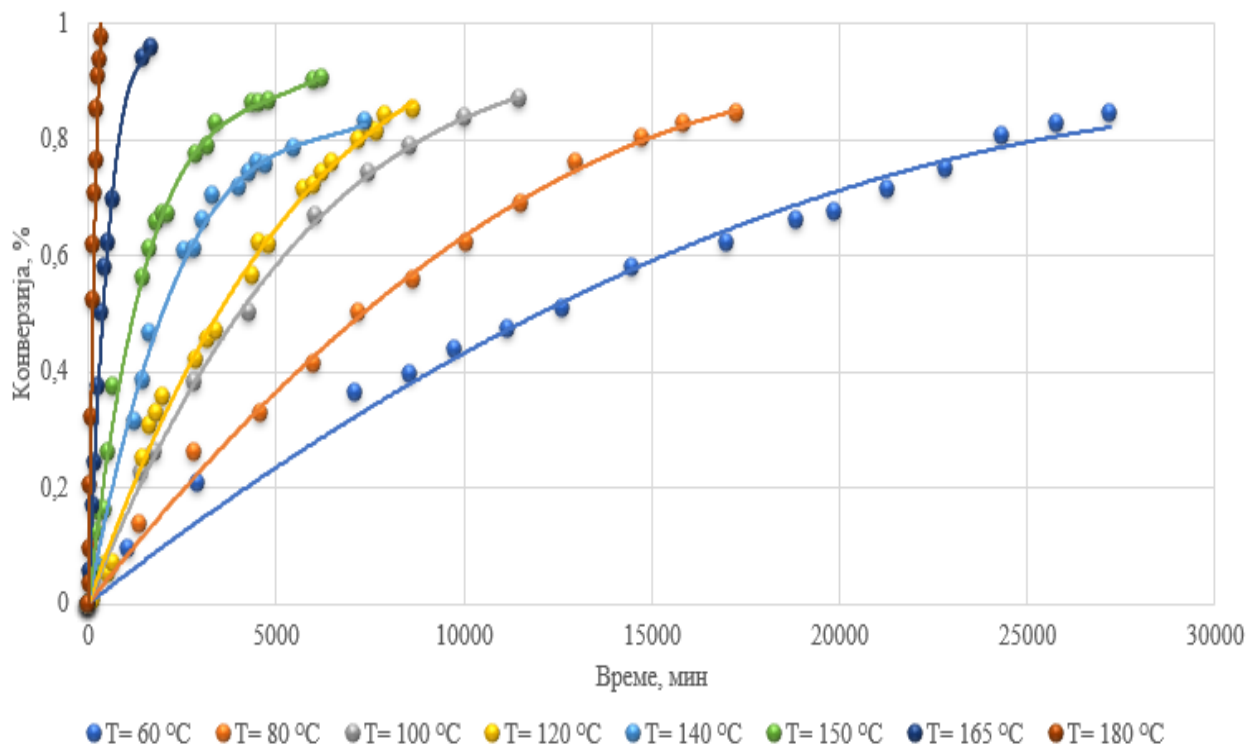
Циљ овог истраживања је анализа реакције између сребра и елементарног сумпора у минералном изолационом уљу уз теоријску и експерименталну евалуацију сваког корака како би се одредио најспорији односно лимитирајући корак у целокупној хетерогеној реакцији која може обухватити више узастопних или паралелних корака:

1. Дифузија у раствору
2. Адсорпција
3. Дифузија кроз слој производа реакције

Такође, циљ овог истраживања је да се сваки корак реакције, колико је могуће квантитативно процени како би механизам реакције између сребра и S_8 у минералном изолационом уљу био што прецизније представљен.

4.1.1. Дефинисање механизма реакције и анализа експерименталних података

На **слици 26** приказани су експериментални резултати фракције конверзија S_8 током времена реакције.



Слика 26. Степен конверзије између реакције S_8 са сребром у минералном изолационом уљу на различитим температурама [105].

У *првом кораку реакције* елементарни сумпор мора да дифундује до површине сребрне плоче како би дошло до реакције са сребром. Теоријска и експериментална истраживања природне конвекције изведене Вагнеровом једначином (*Eq.16*) за струјање флуида око загрејане вертикалне плоче користи се за израчунавање брзине дифузије кроз раствор по јединици површине, n/A , у функцији од коефицијента дифузије и Сатерланд-Ајнштајнове једначине (*Eq.17*).

Криве са **слике 26** добијене су апроксимацијом експерименталних података полиномом другог реда а уочено је да се на температурама изнад $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакција између сребра и S_8 одиграва веома брзо што указује да на овим температурама дифузија кроз раствор минералног изолационог уља није лимитирајући ступањ.

Подаци добијени у овом истраживању израчунати у еквивалентима сумпора који је реаговао по јединици времена и јединици површине сребра, означени као, n/A , при различитим температурама означени плавим маркером приказани су у функцији времена на **слици 27**.

Смањење брзине реакције са порастом времена одмах је уочљиво, уколико је брзина, n/A , условљена дифузијом подржаном слободном конвекцијом она би требало да буде предвидива једначином (*Eq.16*) и потпуно независном подацима као што је приказано наранџастим маркерима на **слици 27**. У табели 17 приказани су подаци о густини и вискозности минералног изолационог уља нафтенског порекла на различитим температурама

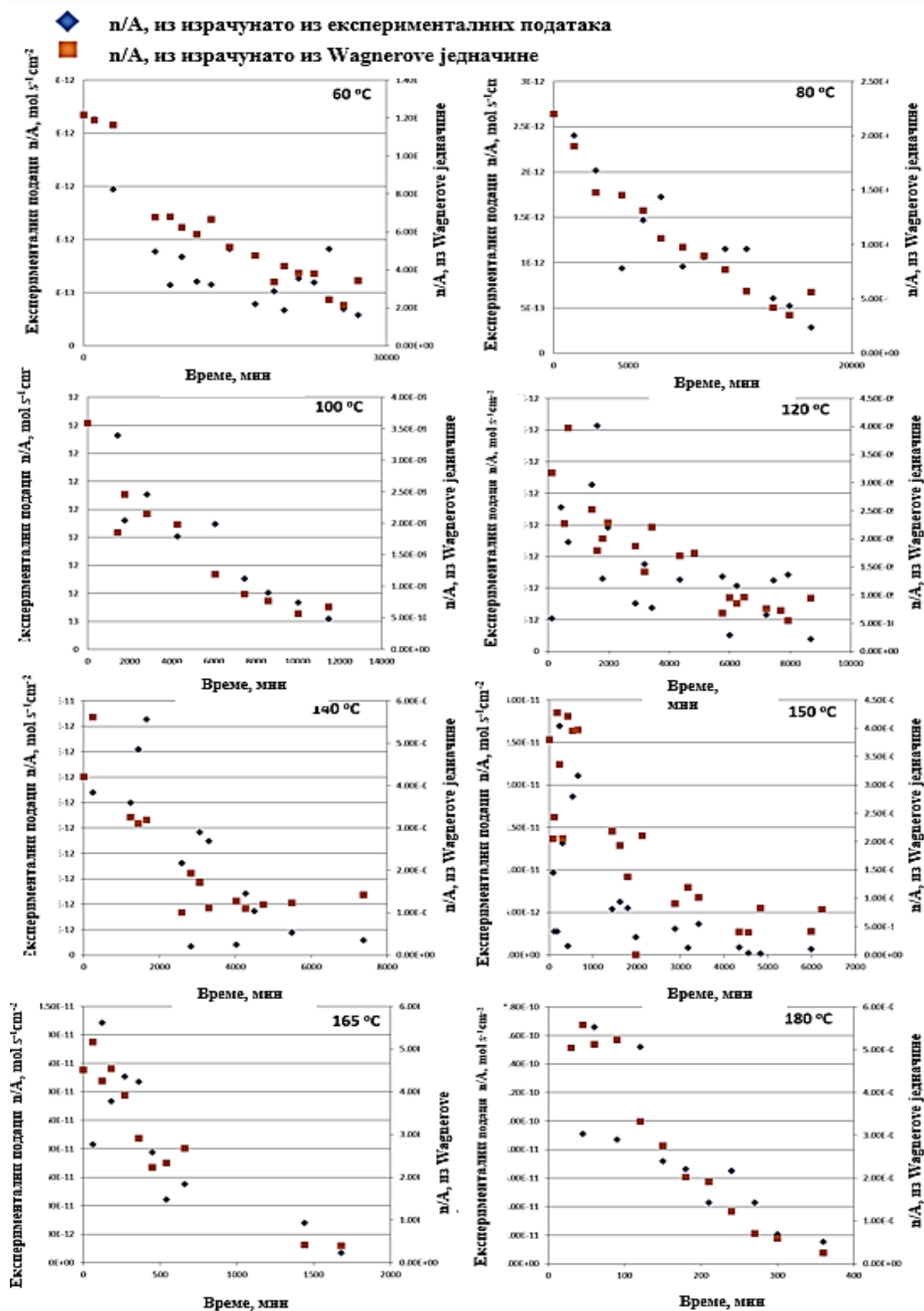
Табела 17. Подаци о густини и вискозности минералног изолационог уља нафтенског порекла на различитим температурама [105].

Температура, °C	Кинематска вискозност, ν , $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Густина, kg m^{-3}	Динамичка вискозност, $\rho \text{ s}$	Коэффициент дифузије, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
60	0.052272	840	4.39×10^{-2}	2.06×10^{-6}
80	0.033233	830	2.76×10^{-2}	3.47×10^{-6}
100	0.023919	820	1.96×10^{-2}	5.16×10^{-6}
120	0.018837	805	1.52×10^{-2}	7.03×10^{-6}
140	0.015838	790	1.25×10^{-2}	8.95×10^{-6}
150	0.014797	782	1.16×10^{-2}	9.92×10^{-6}
165	0.013964	775	1.08×10^{-2}	1.10×10^{-5}
180	0.012744	765	9.75×10^{-3}	1.26×10^{-5}

Из података приказаних на **слици 27**, вредности ν , n/A, израчунате једначином (Вагнер *Eq.16*) су приближно сто пута веће од вредности, ν , n/A, добијених из експерименталних података за све анализиране температуре што указује да дифузија у раствору условљена природном конвекцијом корак који одређује брзину реакције у анализираном систему при анализираним температурама. Повећање брзине реакције са температуром може се веома добро објаснити повећањем дифузије подржане слободном конвекцијом. Фоли и сарадници [94] закључили су да дифузија у раствору није корак који одређује брзину реакције у растварачима ниске вискозности као што је уље коришћено у овом истраживању већ је један од других корака у укупном механизму преузео ту улогу.

Фоли и сарадници [94] такође су утврдили да када брзине израчунате Вагнеровом једначином (Вагнер *Eq.16*) достигну граничне вредности од приближно $6 - 8 \times 10^{-10} \text{ equiv. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, дифузија у раствору престаје да буде фактор који одређује брзину реакције. Анализом података у овом истраживању са минералним уљем ниске вискозности и ниске густине у температурном опсегу од 60 °C - 180 °C где су брзине реакције израчунате Вагнеровом једначином дале вредности у опсегу од 5×10^{-9} до $3 \times 10^{-10} \text{ equiv. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, може се закључити на основу запажања Фолија да промена вискозности није била повезана са променом сулфидације.

Други корак у овој реакцији је адсорпција сумпора на површину сребра и обично је брз корак али нема довољно експерименталних доказа који то потврђују. Међутим када су на површини сребрне плоче присутна једињења која се фаворизовано адсорбују, овај корак може постати спор и лимитирајући за укупну брзину реакције. Показано је да сребрна површина може бити покривена адсорпцијом сулфида и дисулфида, молекула чија структура потсећа на елементарни сумпор са аспекта координатних електрона, поред тога друга једињења попут поларних група могу се адсорбовати и инхибирати реакцију а тада адсорпција постаје спор корак.



Слика 27. Посматрана брзина сулфидације сребра са теоријском израчунатом у температурном опсегу од 60 °C - 180 °C [105].

Конкурентни механизам у којем сумпор и други молекули показују афинитет према сребру анализиран је од стране Фолија и сарадника [94], они су тврдили да ако постоје неки други молекули који би конкурентно могли да се адсорбују на површину сребра, израчунате вредности n/A требало би да буду веће од $0,61 \cdot 10^{-10}$ еквив. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Поређење брзина у овом раду указује да вероватно нема других молекула који би могли да успоре адсорпцију сумпора на сребру и инхибирају ову реакцију.

Трећи корак који би могао бити лимитирајући представља дифузију реактанта кроз филм производа реакције, сребро сулфид. Вагнер, Рајнхолд и Меринг [106, 107] проучавали су реакцију између сребра и сумпора у температурном опсегу од 130°C до 170°C и израчунали на 60°C , закључивши да, са раствором вискозним као минерално уље коришћено у овом истраживању, дифузија кроз филм производа не може бити корак који одређује брзину. Обично је ово брз корак међутим када се вискозност значајно смањи достиже се горња граница брзине реакције и у том тренутку овај корак постаје лимитирајући за укупну брзину реакције.

4.1.2. SEM анализа као потврда формирања сребро сулфида на површини сребрне плоче

SEM анализа извршене су ради потврде присуства сумпора на површини сребрне плоче (Табела 18 и Слика 28). На нижим температурама уочавају се кристали на површини сребрних плоча. На 80°C SEM анализа је потврдила присуство сребра, угљеника и сумпора, док кисеоник није детектован, са повећањем температуре на 100°C , кристали остају видљиви на површини сребрне плоче али у знатно мањим количинама при поређењу са температуром на 80°C , а SEM анализа поврћује присуство сребра, угљеника, сумпора и кисеоника. Са даљим повећањем температуре на 150°C , кристали више нису видљиви (слика 28в) а површина сребра изгледа истопљено и неуједначено са израженим топографским варијацијама. SEM анализа потврђује присуство сребра, угљеника сумпора и кисеоника, примећен је значајан пораст поцената за угљеник, сумпора и кисеоник док је забележено смањење садржаја сребра.

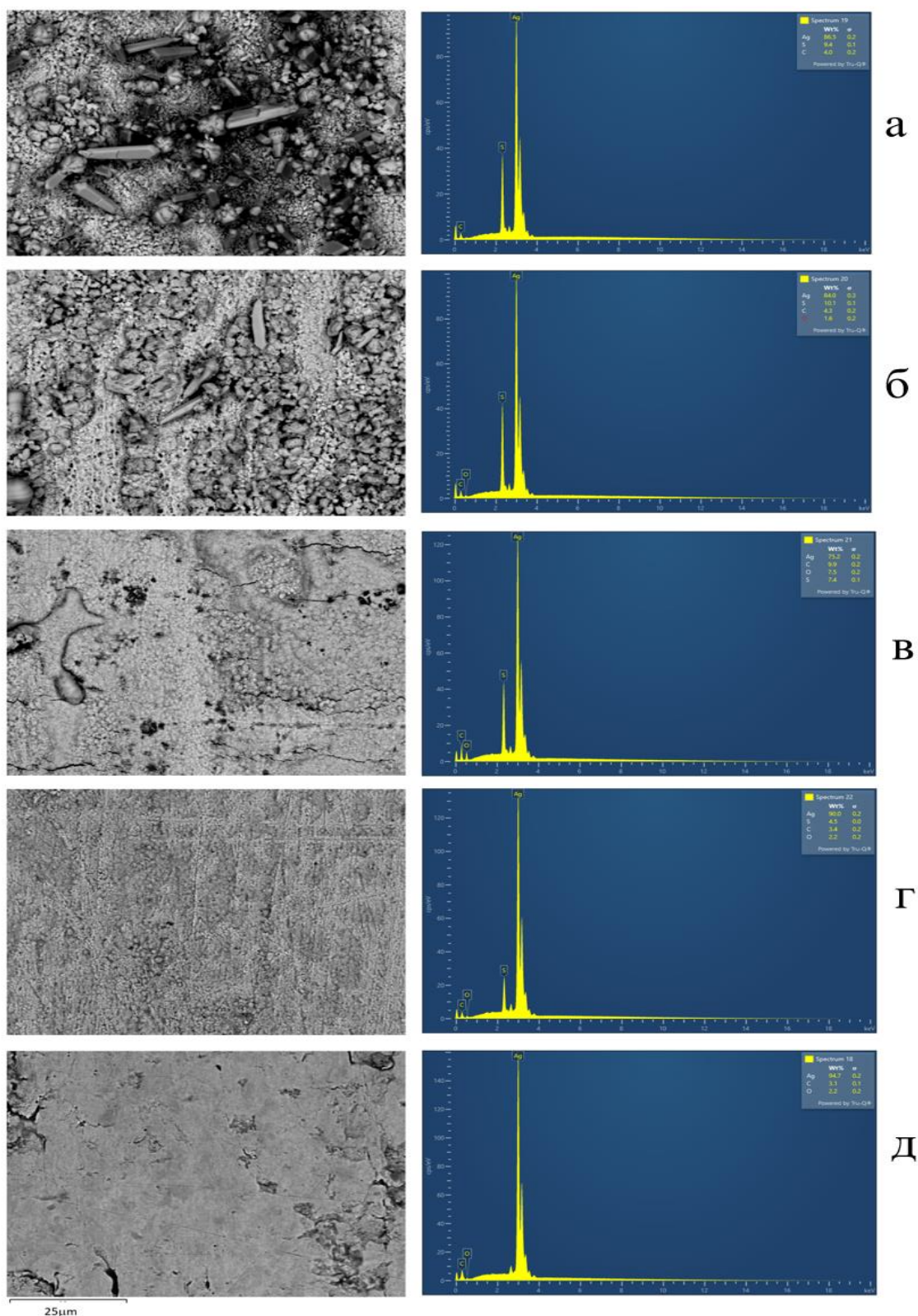
Табела 18. Елементарни састав на површини сребрне плоче након експеримената на четири температуре и нове некоришћене сребрне плоче.

Температура излагања сребрне плоче $T, ^\circ\text{C}$	Елементарни састав, wt. %			
	Ag	C	O	S
Нова некоришћена сребрна плоча	94.7	3.1	2.2	н.д. ¹
80	86.5	4.0	н.д. ¹	9.4
100	84.0	4.3	1.6	10.1
150	75.2	9.9	7.5	7.4
180	90.0	3.4	2.2	4.5

¹ n.d.—није детектовано

Важно је напоменути да квантитативна анализа кисеоника и угљеника путем SEM анализе има нижи степен тачности, на 180°C површина сребрне плоче подсећа на површину на 150°C али је хомогенија и без већих већих топографских варијација (слика 28г).

SEM анализа потврђује присуство Ag, C, S и O, иако су њихове концентрације, нарочито C, S и O, значајно смањене у поређењу са експериментом на 150 °C. SEM анализа нове, некоришћене плоче потврђује присуство Ag, C и O.



Слика 28. SEM слика и SEM спектри површине сребрне плоче након експеримената на (а) 80 °C, (б) 100 °C, (в) 150 °C, (ф) 180 °C, и (д) нове некоришћене сребрне плоче [105].

Могуће је да су на вишим температурама честице сребро сулфида одвојене од површине сребрне плоче и пренете у минерално уље. Овај феномен је у пракси препознат као механизам хаварија трансформатора, када се формирају депозити Ag_2S у виду више слојева-љуспи, које имају тенденцију да се одвајају од површине сребра [12] што представља најгори сценарио у погледу ризика од хаварија енергетског трансформатора. Ова анализа помаже у разумевању процеса дифузије елементарног сумпора до површине сребрне плоче, слободних места на сребрној плочи за даљу адсорпцију сумпора, као и дифузије реакционог производа са сребрне плоче. Добијени подаци и SEM анализа потврђују да је на вишим температурама, изнад $150\text{ }^\circ\text{C}$, количина елементарног сумпора адсорбованог на сребрној плочи много бржи процес, јер се производ реакције највероватније одваја од површине сребра.

4.2. Дефинисање кинетичког модела и израчунавање кинетичких константи реакције елементарног сумпора са сребром

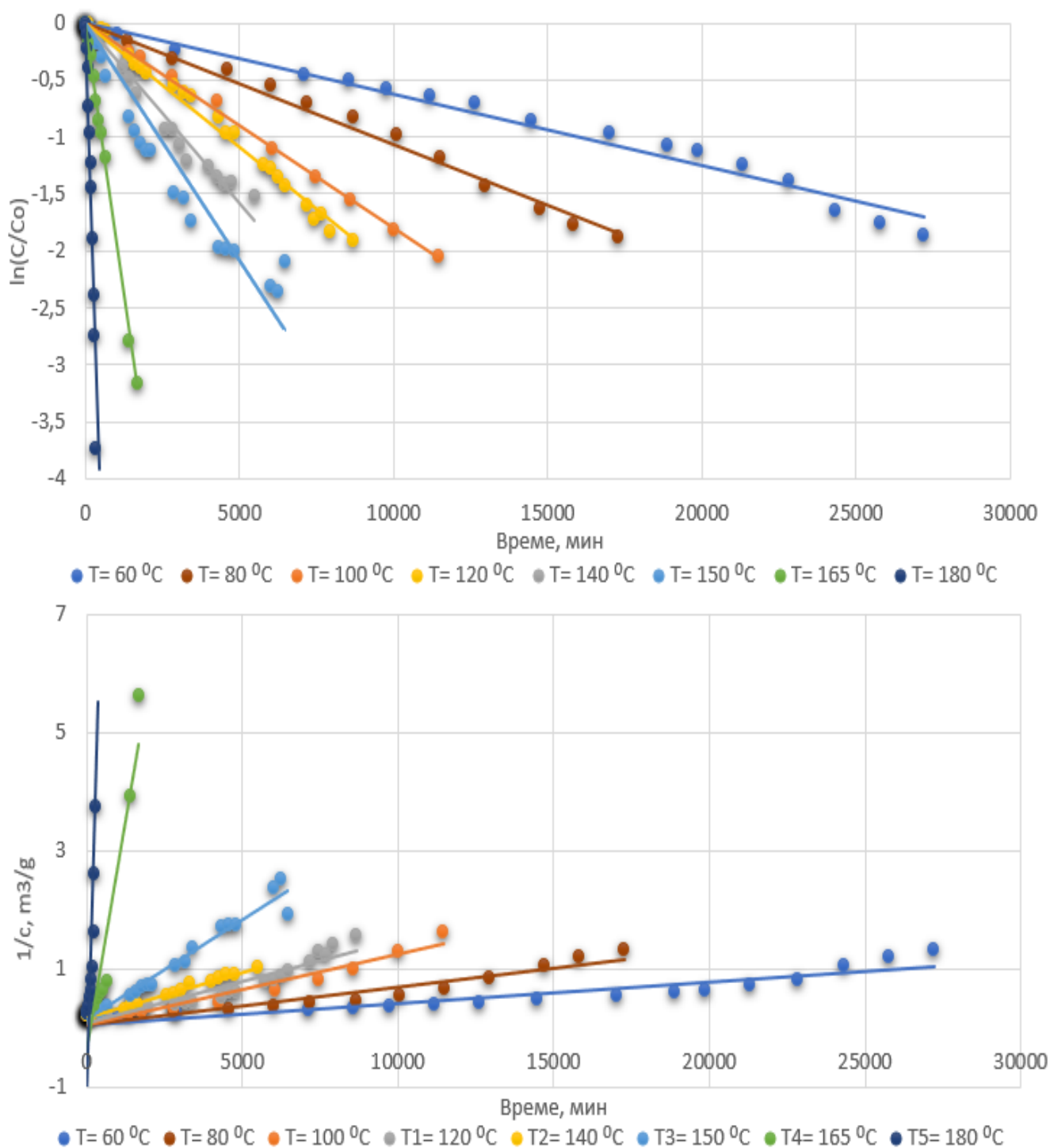
У овом поглављу представљени су кинетички модели ради процене реакције између металног сребра и елементарног сумпора раствореног у минералном изолационом уљу. Експериментални подаци добијени мерењима анализирани су применом кинетичких модела првог и другог реда у шаржном реактору, а зависност реакције од температуре испитана је применом Аренијусове једначине.

Брзина реакције између сумпора и металног сребра повећавала се са порастом температуре (Слика 29). С обзиром на то да током експеримената није било мешања у уљу, може се претпоставити да дифузија сумпора кроз уље не игра значајну улогу у укупној брзини реакције, што је потврђено анализом и образложено у претходном поглављу. Повећање брзине реакције са температуром у систему без мешања може се објаснити повећањем дифузије подржане слободном конвекцијом у односу на смањење вискозности и густине. Када молекули сумпора дифундују кроз уље ка сребрној плочи, у близини површине плоче формира се концентрациони гранични слој, унутар овог слоја концентрација молекула сумпора се мења од концентрације у маси уља до концентрације у близини површине металне сребрне плоче где реакција настаје

С обзиром да је сумпор растворен у минералном изолационом уљу, вискозност уља може додатно ограничити покретљивост молекула сумпора на нижим температурама, при чему уље постаје вискозније, повећавајући дифузиону баријеру. Са повећањем температуре повећава се кинетичка енергија молекула, а молекули сумпора постају покретљивији, брже достижући површину сребра резултујући бржом реакцијом. Овај феномен је довео, заједно са даљим смањењем вискозности и смањеном дифузионом баријером са повећањем температуре до брже конверзије S_8 .

4.2.1. Испитивање кинетичких модела првог и другог реда за укупну реакцију

Кинетички модел првог реда и кинетички модел другог реда за шаржни процес представљени су једначинама (Eq.9) и (Eq.14), а слагање модела и експерименталних података приказано је на Слици 29.



Слика 29. Линеаризовани кинетички модели првог реда (горе) и другог реда (доле) за реакцију између металног сребра и S_8 у минералном изолационом уљу [105].

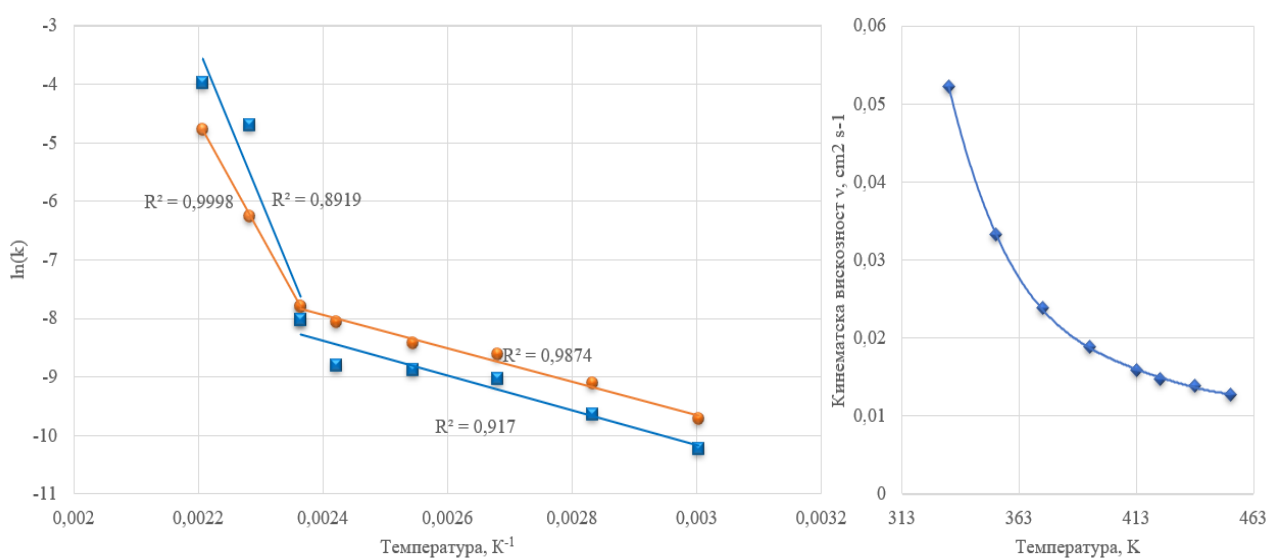
Добијени кинетички параметри приказани су у Табели 19, поређењем резултата може се уочити да је коефицијент линеарне регресије знатно бољи за кинетички модел првог реда (0,9249–0,9984) у односу на модел другог реда (0,6097–0,9840). Ово указује да модел првог реда боље описује експерименталне податке у свим анализираним условима, што је и очекивано имајући у виду велику површину сребрне плоче и ниску концентрацију сумпора раствореног у уљу.

Табела 19. Кинетички параметри за реакцију између металног сребра и сумпора у минералном изолационом уљу.

Температура, °C	Параметри			
	Константа брзине реакције првог реда, (min ⁻¹)	R ²	Константа брзине реакције другог реда, (m ³ g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
60	0,000060	0,9762	0,000036	0,8467
80	0,000110	0,9886	0,000065	0,9069
100	0,000180	0,9984	0,000120	0,9343
120	0,000220	0,9909	0,000140	0,9154
140	0,000316	0,9636	0,000150	0,9840
150	0,000412	0,9264	0,000330	0,9676
165	0,001900	0,9980	0,009105	0,9127
180	0,008500	0,9249	0,018780	0,6097

4.2.2. Израчунавање кинетичких константи

На основу добијених вредности константи брзине реакције при различитим температурама, енергије активације за посматрану реакцију између сумпора раствореног у минералном изолационом уљу и металног сребра могу се израчунати применом Аренијусове једначине (15).



Слика 30. Аренијусова зависност добијена на основу кинетичких параметара за реакцију првог и другог реда (лево) и зависност кинематске вискозности минералног изолационог уља од температуре (десно).

Са **слике 30** може се видети да реакција прати Аренијусову зависност у два одвојена температурна режима: први се налази на нижим температурама у опсегу од 60 °C до 150 °C, и други на вишим температурама у опсегу од 150 °C до 180 °C. Израчунате вредности пред-експоненцијалног фактора и енергије активације за оба опсега приказани су у **табели 20**.

Табела 20. Аренијусови параметри за реакцију између сребра и елементарног сумпора у минералном изолационом уљу.

Температура, °C	Ред реакције	А, предекспоненцијални фактор	Еа, kJ mol ⁻¹	R ²
60	Први	0,3313	23,67	0,9874
80				
100				
120				
140	Други	0,0845	21,10	0,9170
150				
Температура, °C	Ред реакције	А, предекспоненцијални фактор	Еа, kJ mol ⁻¹	R ²
150	Први	2,84 × 10 ¹⁶	160,69	0,9998
165	Други	2,36 × 10 ²³	216,10	0,8919
180				

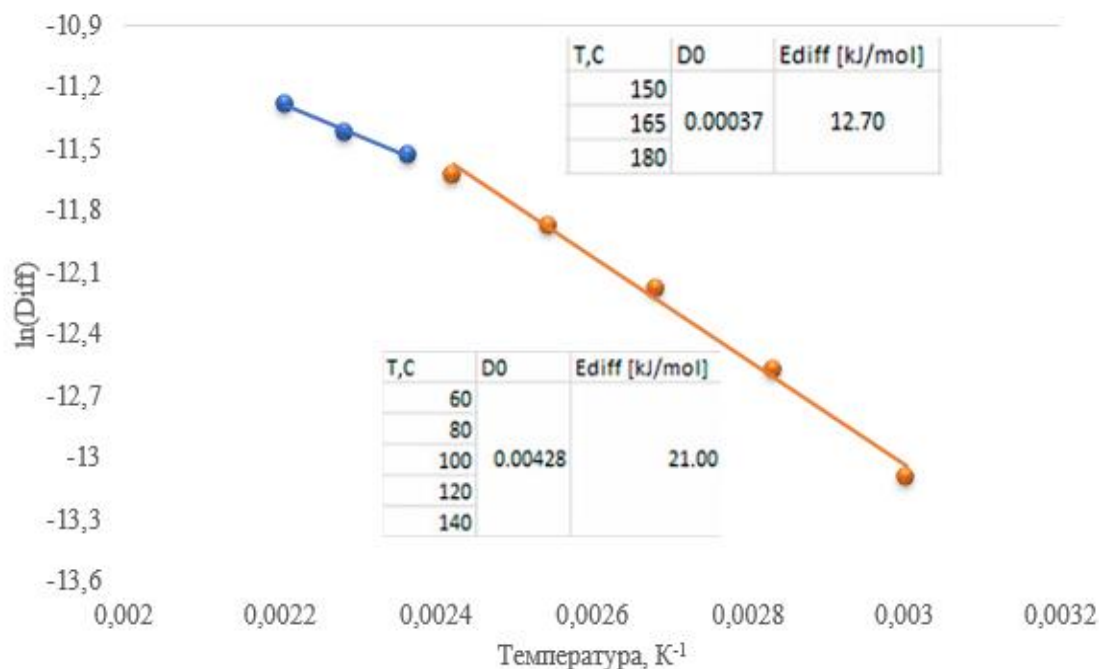
Добијени прелаз се може објаснити вредностима кинематске вискозности које показују исти нагли скок на температурама изнад 140 °C. Према литературним подацима, вредности енергије активације за реакције контролисане дифузијом у раствору обично су ниже у поређењу са реакцијама које су контролисане неким другим кораком [91, 108, 109, 110].

Добијене вредности енергије активације за брзине реакције првог и другог реда су сличне, 23.67 kJ mol⁻¹ и 21.10 kJ mol⁻¹ у нижем температурном опсегу, док су добијени предекспоненцијални фактори били знатно различити. Ово потврђује да је реакција у нижем температурном региону контролисана дифузијом кроз раствор и указује да је катализована површином сребра, што највероватније подразумева комбиновану дифузију кроз интерфејс уље-сребро сулфид и хемисорпцију

Хемисорпција на металним и филмским површинама значајно утиче на предекспоненцијални фактор (А) и енергију активације (Еа) у Аренијусовој једначини. Хемисорпција подразумева јако хемијско везивање између адсорбата и површине, што доводи до веће вероватноће одигравања хемијске реакције у поређењу са физисорпцијом. Вредност предност предекспоненцијалног фактора зависи од покривености површине, густине адсорпционих места и реакционог пута [111]. За прелазне метале, А може бити у опсегу од 10⁹ до 10¹³ s⁻¹, у зависности од механизма реакције. Хемисорпција обично има већу Еа од физисорпције због енергије потребне за кидање и формирање хемијских веза. За металне површине Еа варира у широком опсегу, а за адсорпцију сумпора на Ag износи приближно 150–250 kJ mol⁻¹.

Танки филмови на површини могу изменити Еа услед електронских ефеката, дефеката на површини и дифузионих баријера. У танким филмовима и реакцијама на површини контролисаним дифузијом у раствору, дифузија игра кључну улогу у кинетици реакције.

Уколико је коефицијент дифузије израчунат једначином (Eq.17) анализиран као енергија активације из Аренијусове једначине (E_{diff} , приказан на Слици 31), нижи од E_a (Табела 20), то значи да транспорт масе може бити корак који ограничава брзину реакције. Дебљина филма и састав површине метала утичу на јачину адсорпције и брзину реакције



Слика 31. Аренијусова зависност коефицијента дифузије сумпора у минералном изолационом уљу.

4.3. Развој екстракционо-реакционог поступка десулфуризације уља

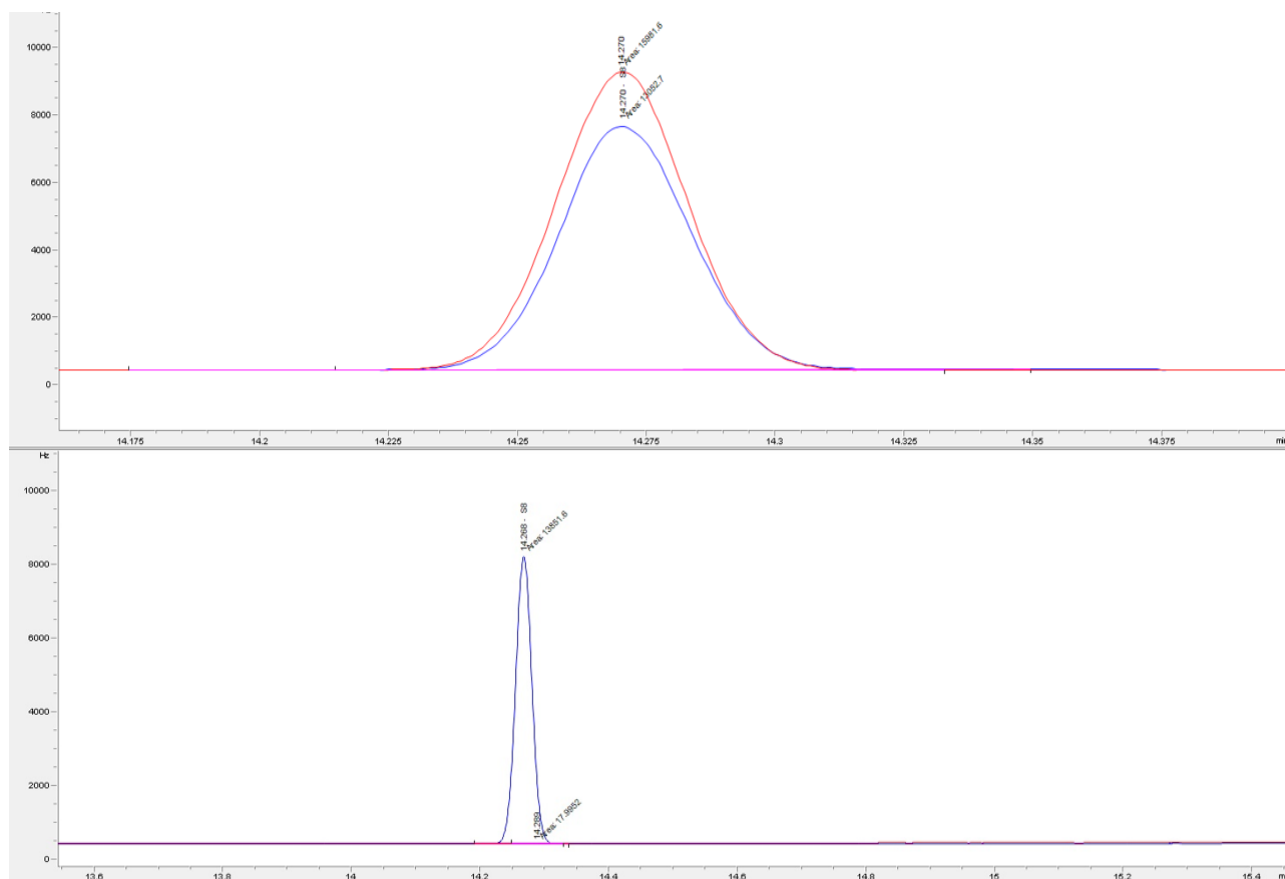
Резултати уклањања S_8 у лабораторијским условима применом воденог раствора бакар (II) сулфата и воденог раствора бакар (II) сулфата у који је додат метални цинк у прашкастом стању (Табела 2, експерименти 1 и 2) приказани су у Табели 21.

Бакар (II) сулфат пентахидрат растворен у води и диспергован у PEG 400 показао се као неефикасан у уклањању S_8 из уља док је са друге стране Бакар (II) сулфат пентахидрат растворен у води уз додатак металног цинка у прашкастом стању и диспергован у PEG 400 показао се као веома ефикасно решење (Слика 32).

Табела 21. Резултати уклањања елементарног сумпора у експериментима 1 и 2

Параметар	Експеримент 1	Експеримент 2
S_8 , mg/kg	14,7	Није детектован
Тест корозије према ИЕС 62535 стандарду	Није урађен	Није корозивно
Тест корозије према DIN 53135 стандарду	Није урађен	Није корозивно

Узимајући у обзир да у првом експерименту S_8 није уклоњен, квалитативни тестови корозије нису урађени јер би добијени резултати показали да је уље и даље корозивно.



Слика 32. Преклопљени хроматограми S_8 пре и након третмана, експеримент 1 (горе), експеримент 2 (доле).

Инертност Cu^{2+} јона при реакцији са S_8 може се објаснити њиховим оксидационим стањем, за разлику од металног бакра Cu^0 , који може да служи као извор електрона и врши редукцију сумпора до сулфидног анјона S^{2-} , Cu^{2+} јон нема могућност даље оксидације при стандардним условима јер представља терминално оксидационо стање бакра и не поседује термодинамички потенцијал за даљи губитак електрона, услед тога, трансформација елементарног сумпора у сулфидни анјон S^{2-} у присуству Cu^{2+} јона је онемогућена без присуства екстерног редукционог агенса.

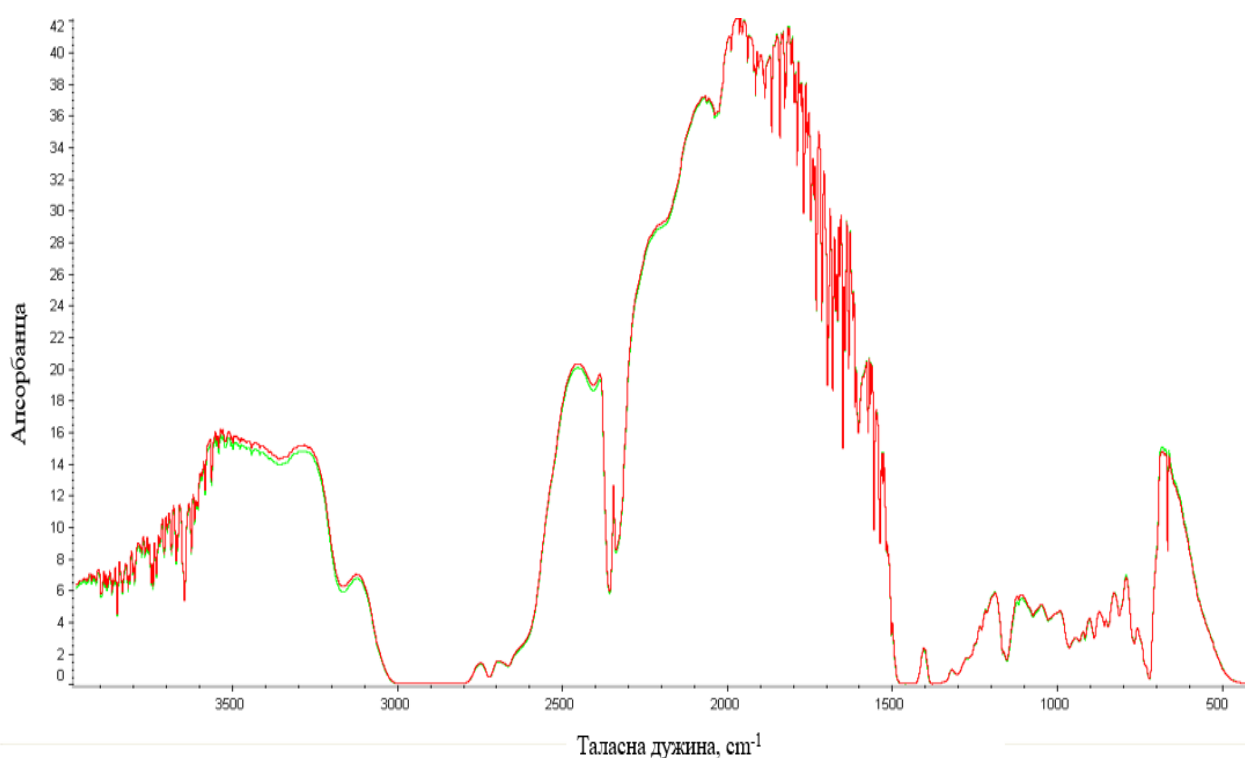
Када се метални прах гвожђа Fe или цинка Zn у елементарном стању дода у водени раствор који садржи Cu^{2+} јоне, долази до спонтане редокс реакције. С обзиром да су гвожђе и цинк електропозитивнији од бакра, они имају афинитет да отпусте електроне и оксидују се, атоми гвожђа или цинка предају своје електроне Cu^{2+} јонима у раствору и редукујући их до елементарног бакра Cu^0 који се затим таложи у облику танког филма на површини честица гвожђа или цинка који се налазе у вишку у реакционој смеси [92].

Квалитативни испитивањем корозивности уља према IEC 62535 стандарду и DIN 51353 стандарду потврђено је да уље које је садржало 15 mg/kg S₈ након третмана са дисперзијом која садржи честице бабра није корозивно према бакарним намотајима обмотаним папиром и сребру (слика 33).



Слика 33. Изглед изолационог папира и бабра након теста корозије према IEC 62535 лево и сребрне плочице након DIN 51353 стандарда десно, након третмана уља, (експеримент 2).

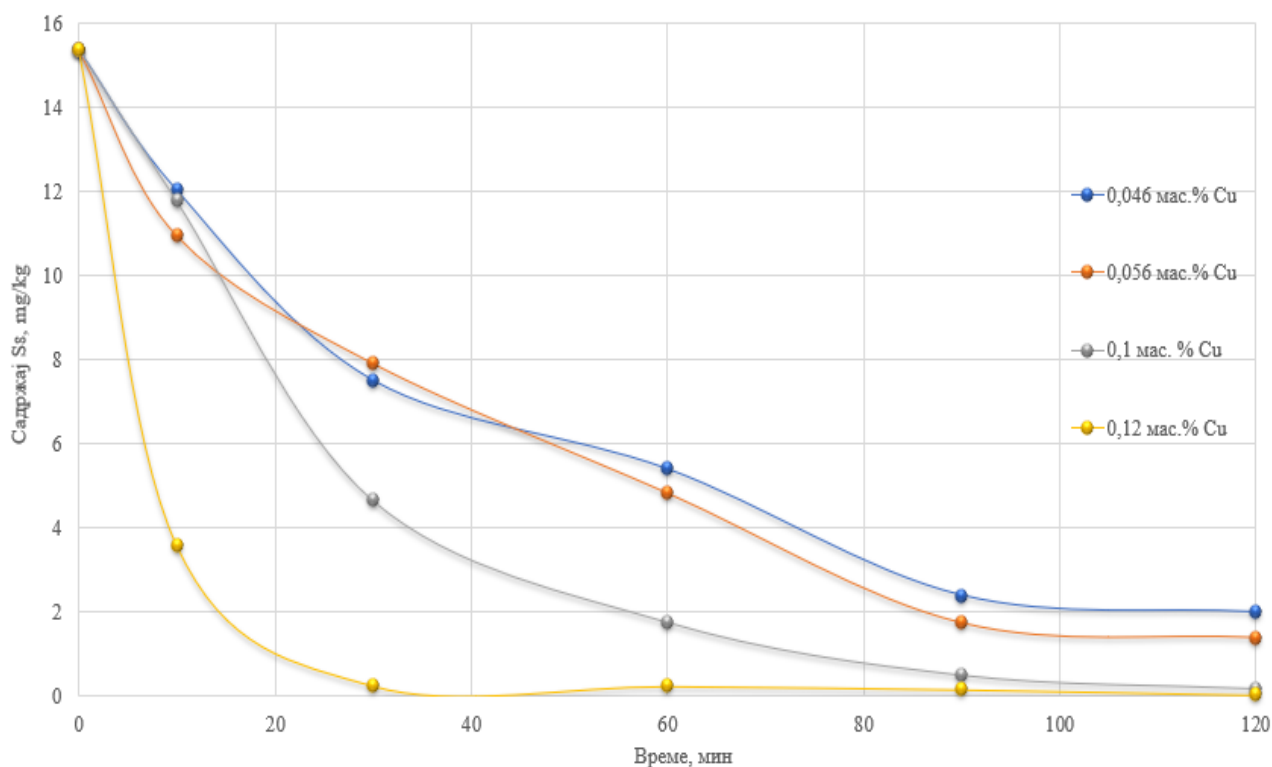
Извршена је анализа "отиска прста уља" (фингерпринт) пре и након третмана уља са диспергованим честицама бабра методом инфрацрвене спектоскопије са Фуријеовом трансформацијом. Преклапањем спектра нису уочене разлике у опсегу таласних дужина 1300 до 700 cm⁻¹, као ни у целом спектру што указује на то да не долази до промене у саставу уља пре и након третмана (слика 34).



Слика 34. Инфрацрвени спектар уља пре третмана (зелено) и након третмана (црвено).

4.3.1. Испитивање оптimalне количине метала и бакар (II) сулфата на нижим температурама реакције

Након одређивања активне реагенс смеше изведени су експерименти који су за циљ имали одређивање оптimalне количине метала и бакар (II) сулфата (**табела 3**, експерименти 3,4, 5 и 6) који би на температурама нижим од 100 °C ефикасно омогућили уклањање S₈ из уља, резултати су приказани на **слици 35**.



Слика 35. Промена концентрације S₈ током времена са различитим масеним односима честицама бакра и уља

Резултати приказани на **слици 35** показују да брзина реакције S₈ са бакром директно зависи од масеног односа бакар/уље. Са повећањем масеног удела честица бакра у хетерогеном систему, долази до повећања ефективне реакционе површине што доводи до повећања брзине уклањања елементарног сумпора раствореног у уљу. Оптимизација масеног односа бакар/уље може бити кључан параметар за постизање максималне ефикасности процеса уклањања S₈ из минералног изолационог уља.

Физичко-хемијске и електричне карактеристике уља након експеримента са оптimalном количином бакарних честица и завршном обрадом уља која укључује филтрирање кроз паковани слој адсорбента приказане су у **табели 22**.

Табела 22. Карактеристике уља пре и након третмана (експеримент 6)

Параметар	Пре претмана	Након третмана
Неутрализациони број, mgKOH/g	0,05	0,00

Међуповршински напон уље/вода, mN/m	25	38
Фактор диелектричних губитака, ‰	13,4	2,9
Садржај воде у уљу, mg/kg	/	10
Тест корозије према ASTM D1275 стандарду	Корозивно	Није корозивно
SEM анализа плочице након ASTM D1275 стандарда	/	0,3
Тест корозије према DIN 51353 стандарду	Корозивно	Није корозивно
Садржај инхибитора оксидације, ‰	0,25	0,21

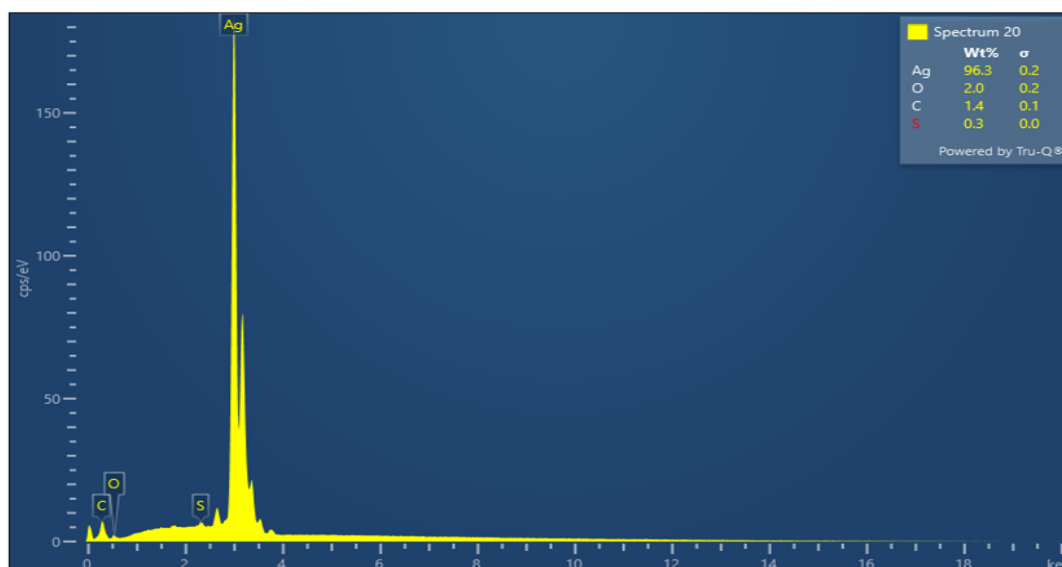
По завршетку третмана уља добијају се физичко-хемијске и електричне карактеристике побољшане у односу на почетно уље, значајно је напоменути да не долази до уклањања инхибитора оксидације током процеса десулфуризације што је важно јер овај адитив није потребно накнадно додавати због његове високе цене, такође треба напоменути да да је садржај воде у уљу има задовољавајућу вредност узимајући у обзир да се у вода налази у реакционој смеши, квантитативним тестовима корозије пре и након третмана уља потврђено је да се добија некорозивно уље што је потврђено EDS анализом сребрне плочице **слике 36, 37 и 38.**



Слика 36. Изглед сребрних плочица након DIN 51353 теста корозије, пре третмана (лево) и након третмана (десно), експеримент 6.



Слика 37. Изглед сребрних плочица након ASTM D1275-15 теста корозије, пре третмана (лево) и након третмана (десно), експеримент 6.



Слика 38. EDS анализа сребрне плочице у складу са ASTM D1275-15 стандардом након третмана уља (експеримент 6).

4.3.2. Испитивање састава реагенса на динамику процеса при константном масеном односу бакар/уље

Осим масеног односа честица бакра, ефикасност десулфуризације може бити условљена и другим процесним параметрима. Наредна фаза истраживања усмерена је на испитивање састава реагенса на динамику процеса при константном масеном односу бакар/уље (табела 4, експерименти 7, 8, 9, и 10). У **Табели 23** су приказани резултати квантитативног одређивања S_8 у уљу након експеримената 7-10.

Табела 23. Резултати експеримената (7-10).

Експеримент	S_8 , mg/kg
7	Није детектован
8	1,08
9	Није детектован
10	Није детектован

Резултати приказани у **табели 23** показују да одређене промене у реакционој смеси не утичу значајно на коначан резултат десулфуризације. Заменом цинка гвожђем (експеримент 7), као и промена дисперзионог агенса (експеримент 9), нису довеле до пада ефикасности уклањања сумпора, процес се показао ефикасним чак и при ниским температурама (експеримент 10).

Показало се да је присуство воде у систему може бити кључно, јер је њено уклањање из реакционе смеше довело до непотпуне конверзије S_8 (експеримент 8), утицај присуства воде у реакционој биће испитано и на пилот постројењу. Примећено је и да примена гвожђа у реакционој смеси доприноси смањењу интензитета боје уља (**слика 39**).



Слика 39. Боја уља пре третмана и након третмана са реагенс смешом која садржи гвожђе.

Употреба металног праха гвожђа уместо цинка пружа економске и оперативне предности у експерименталним истраживањима, примена металног праха цинка је ограничена у индустријским сразмерама услед његове велике реактивности која може довести до формирања водоника у присуству воде или киселина што ствара ризике од корозије конструкционих метала постројења и пожара.

Употреба финог металног праха цинка повећава опасност од појаве неконтролисаних екзотермних реакција и експлозија а истовремено повећава и оперативне трошкове. За разлику од металног праха цинка, употреба металног праха гвожђа је безбеднија и економичнија алтернатива, са нижим степеном реактивности омогућава боље контролисање реакције, не доводи до формирања водоника при сличним условима као цинк.

Утицај воде у реакционој смеси може се објаснити различитом растворљивошћу бакар (II) сулфата у различитим срединама. Редукција Cu^{2+} јона до металног бакра Cu^0 помоћу честица гвожђа одвија се спорије у PEG 400 него у води, већа вискозност PEG 400 значајно успорава пренос масе, смањујући брзину дифузије Cu^{2+} јона до површине гвожђа, а нижа растворљивост Cu^{2+} јона у PEG 400 додатно ограничава њихову доступност за реакцију.

PEG 400 може да формира и слабе комплексе са Cu^{2+} чиме се смањује количина слободних јона доступних за директну редукцију [112]. Као последица, непотпуна редукција Cu^{2+} могла је довести до недовољног садржаја бакра што може бити разлог зашто S_8 није у потпуности уклоњен из уља када се PEG 400 користи као агенс за редукцију Cu^{2+} јона.

И ако је примена оба дисперзиона агенса довела до потпуне конвезије S_8 у уљу, након завршеног третмана и завршне обраде уља адсорбентом, како би се проценио утицај дисперзионог агенса на карактеристике уља измерене су физичко-хемијске и електричне карактеристике пре и након третмана уља (**табела 24**, експеримент 7 и 8).

Табела 24. Утицај дисперзионог агенса на карактеристике изолационог уља

Експеримент	Дисперзиони агенс	Карактеристике уља	Пре третмана	Након третмана
7	PEG 200	Фактор диелектричних губитака, ‰	70,2	8,3
		Неутрализациони број, mgKOH/g	0,14	0,01
		Међуповршински напон уље/вода mN/m	21	29
		Број и величина честица у уљу, ISO код	7	17/14/9
9	PEG 400	Фактор диелектричних губитака, ‰	70,2	3,5
		Неутрализациони број, mgKOH/g	0,14	0,01
		Међуповршински напон уље/вода, mN/m	21	44
		Број и величина честица у уљу, ISO код	/	10/9/7

PEG 200 има нижу вискозност од PEG 400, што директно утиче на квалитет уља након третмана и на избор одговарајућег дисперзионог агенса. Виша вискозност PEG 400 спречава миграцију честица у уљну фазу и обезбеђујући ефикаснију сепарацију након третмана.

Резултати приказани у **табели 24** показују да употребом PEG 200 долази до већег резидуалног садржаја честица у третираном уљу а самим тим и повећања фактора диелектричних губитака изолационог уља и нижим међуфазним напоном вода/уље. Насупрот томе, PEG 400 ефикасније задржава честице у дисперзионој фази, и добијају се побољшане карактеристике уља након третмана и чини га бољим избором за даља експериментална испитивања.

4.3.3. Испитивање доприноса метала гвожђа (Fe) и цинка (Zn) у процесу десулфуризације

Наредни експерименти (11 и 12) изведени су са циљем да се утврди допринос метала гвожђа (Fe) и цинка (Zn) у процесу десулфуризације, као и да се испита могућност смањења њихове количине у реакционој смеси (**Табела 5**). Резултати експеримената приказани су у **Табели 25**.

Табела 25. Утицај Fe и Zn на процес десулфуризације и могућност смањења количине метала.

Експеримент	S ₈ , mg/kg
11	8,4
12	Није детектован

Иако метали дисперговани у ПЕГ-у могу да допринесу процесу десулфуризације, резултати приказани у **табели 26** показују да је бакар кључна активна компонента у уклањању S₈ из уља. Због тога се количина додатних метала у реакционој смеши може смањити, без значајног утицаја на ефикасност процеса што је значајну за потенцијалну индустријску примену овог поступка, јер смањењем утошка метала добија се нижа цена коштања процеса. По завршетку експеримента 12 извршено је одређивање садржаја метала у уљу **табела 26**.

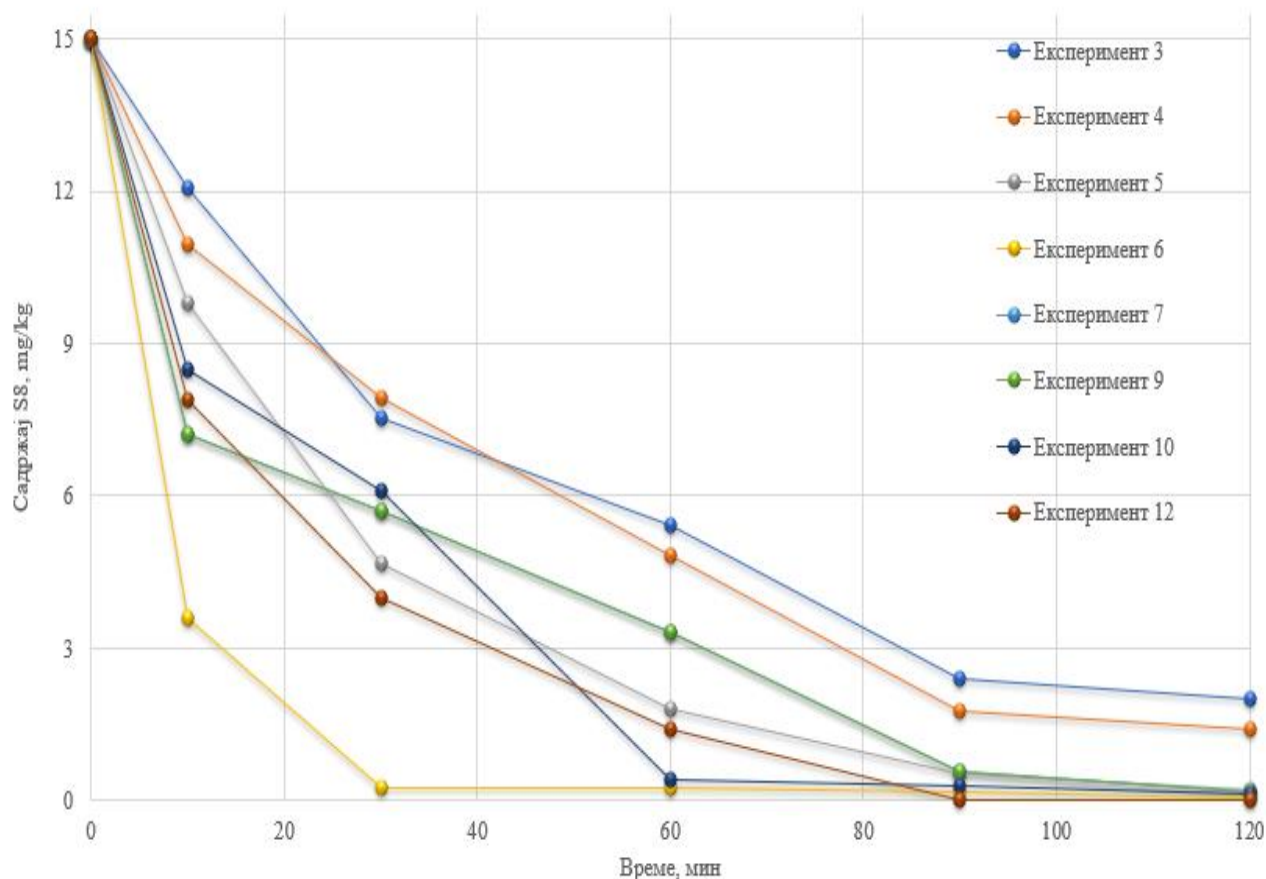
Табела 26. Садржај метала у уљу по методи ASTM D7151-15

Параметар	Измерена вредност, µg/g
Алуминијум (Al)	<0,05
Кадмијум (Cd)	<0,01
Бакар (Cu)	<0,01
Гвожђе (Fe)	<0,03
Олово (Pb)	<0,05
Никал (Ni)	<0,04
Силицијум (Si)	0,68
Сребро (Ag)	<0,01
Натријум (Na)	12,76
Калај (Sn)	0,32
Волфрам (W)	<0,04
Цинк (Zn)	<0,01
Итријум (Y)	<0,05
Скандијум (Sc)	<0,05
Кобалт (Co)	<0,05

Из **табеле 26** видимо су измерене вредности метала који се примењују за десулфуризацију, бакра и гвожђа, испод лимита детекције по методи са којом је извршено мерење. Добијени резултати показују да током третмана не долази до растварања или задржавања металних честица у уљу што потврђује стабилност реагенс смеше и његову погодност за примену у индустријским условима.

4.3.4. Дефинисање оптималних процесних параметара у процесу десулфуризације

На **слици 40** приказан је утицај различитих процесних параметара на процес деулфуризације, табеле 3, 4, и 5, експерименти 3-12.



Слика 40. Утицај различитих процесних параметара на брзину реакције

Са **слике 40** јасно се уочава да су најбољи резултати постигнути у експериментима 6, 10 и 12. Као репрезентативан пример одабран је експеримент 12. Иако је брзина конверзије у њему нешто нижа у односу на експерименте 6 и 10, употребљена је знатно мања количина металног гвожђа. Употреба мањих количина метала доприноси економској оправданости процеса, као и његовој потенцијалној индустријској примени.

4.3.5. Симулација шаржног поступка и утицај броја поновног коришћења исток реагенса на ефикасност процеса

Наредна фаза лабораторијског истраживања обухвата симулацију шаржног поступка (**Табела 6**, експеримент 13). У овом експерименту је урађено укупно 15 узастопних шаржи, користећи једну порцију PEG 400, са циљем да се утврди максималан број шаржи који се могу извршити уз задржавање ефикасности процеса.

Потпуно уклањање S_8 постигнуто је у свакој појединачној шаржи док су резултати мерења физичко-хемијских и електричних карактеристика уља након последње шарже и завршне обраде уља са адсорбентом приказани у **Табели 27**.

Табела 27. Карактеристике уља пре и након третмана на последњој шаржи

Параметар	Пре претмана	Након третмана
Неутрализациони број, mgKOH/g	0,05	0,00
Међуповршински напон уље/вода, mN/m	25	37
Фактор диелектричних губитака, ‰	13,4	3,1
Специфична електрична отпорност, GΩm	25	132,2
Тест корозије према DIN 51353	Корозивно	Није корозивно
Садржај инхибитора оксидације, ‰	0,25	0,21

Симулација шаржног процеса показала је да се са једном порцијом PEG 400 може ефикасно третирати до 15 узастопних шаржи минералног изолационог уља контаминираног са S₈. Добијени резултат показује да се поступак може спровести са нижим утрошком реагенса, што директно доприноси снижењу оперативних трошкова. Истовремено, повећава се економска оправданост поступка и за потенцијалну индустријску примену.

Након идентификовања најбољег реагенса за уклањање S₈ из уља (експерименти 1-13), **Табела 2-6**), испитана је могућност истовременог уклањања S₈, DBDS и PCB из минералног изолационог уља. За ту сврху коришћен је комбиновани реагенс који се састоји од КОН-ПЕН комплекса и претходно развијеног реагенса за уклањање S₈ (**Табела 7**, експеримент 14). У **табели 28** приказани су резултати експеримента за истовременог уклањања S₈, DBDS и PCB и добијене карактеристике уља након завршне обраде са адсорбентом.

Табела 28. Карактеристике уља пре и након третмана са комбинованим реагенсом за истовременог уклањања S₈, DBDS и PCB из минералног изолационог уља

Параметар	Пре претмана	Након третмана
S ₈ , mg/kg	0,05	Није детектован
DBDS, mg/kg	245	Није детектован
PCB, mg/kg	59	4
Фактор диелектричних губитака, ‰	18,9	2
Неутрализациони број, mgKOH/g	0,08	0,00
Међуповршински напон уље/вода, mN/m	23	36

Резултати приказани у **Табели 28** потврђују применљивост комбинованог реагенса у истовременом уклањању S₈, DBDS и PCB из изолационог уља. Поступак применом комбинованог реагенса који се састоји од КОН/PEG комплекса и металних честица бакра

депонованих на површини гвожђа омогућио је потпуно уклањање S₈ и DBDS, док је садржај РСВ-а значајно смањен.

Како је у овом случају коришћен комбиновани реагенс за симултано уклањање елементарног сумпора, дибензил-дисулфида и полихлорованих бифенила из минералних изолационих уља, извршено је мерење садржаја метала у уљу (**табела 29**).

Табела 29. Садржај метала по методи ASTM D7151-15	
Параметар	Измерена вредност, µg/g
Алуминијум (Al)	<0,05
Кадмијум (Cd)	<0,01
Бакар (Cu)	<0,01
Гвожђе (Fe)	<0,03
Олово (Pb)	<0,05
Никал (Ni)	<0,04
Силицијум (Si)	0,46
Сребро (Ag)	<0,01
Натријум (Na)	22,20
Калај (Sn)	0,46
Волфрам (W)	<0,04
Цинк (Zn)	<0,01
Итријум (Y)	<0,05
Скандијум (Sc)	<0,05
Кобалт (Co)	<0,05

Вредности бакра и гвожђа у уљу биле су испод лимита детекције, што потврђује да током примене комбинованог реагенса није дошло до преласка металних честица у уље

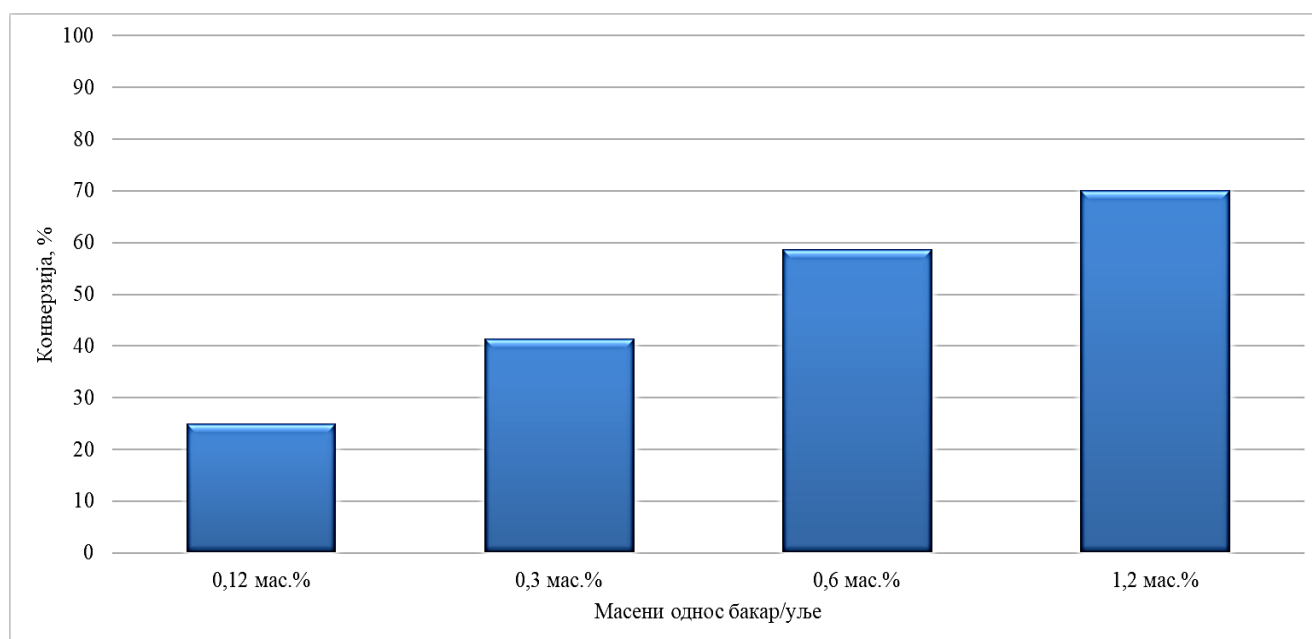
Комбиновани реагенс се разликује од претходно коришћеног полиетилен-гликола, јер садржи јаку базу која омогућава уклањање и полихлорованих бифенила из изолационих уља. Собзиром на то да је у његовом саставу калијум-хидроксид, било је неопходно проверити да ли долази до интеракције са металним честицама.

Познато је да бакар при нормалним условима не реагује директно са КОН, али у присуству кисеоника и влаге може доћи до корозије и формирања оксидних слојева. Гвожђе је осетљивије на КОН и у концентрованим и загрејаним алкалним растворима може да кородира, што доводи до стварања хидроксида и оксида гвожђа.

4.4. Експерименти за испитивање могућности уклањања дибензил-дисулфида из минералног изолационог уља применом диспергованих честица бакра

У овом делу експерименталног рада испитана је могућност примене диспергованих честица бакра на површини гвожђа као активне компоненте за уклањање DBDS из уља. Први експеримент је припремљен у складу са најбољом праксом из претходних експеримената

(експеримент 12), док је ефикасност процеса праћена квантитативним одређивањем садржаја DBDS у уљу. На **слици 41** приказана је конверзија DBDS из уља у зависности од масеног удела бакар/уље при константној температури (**Табела 8**).



Слика 41. Конверзија DBDS из уља у зависности од масеног удела бакар/уље.

Са **Слике 41** може се уочити да примена оптималног масеног односа бакар/уље, чијом применом долази до потпуног уклањања S_8 , доводи до веома ниске конверзије DBDS у уљу. Добијени резултат може се објаснити високом концентрацијом DBDS-а у уљу и недовољном количином доступних честица бакра за реакцију.

Са постепеним повећањем масеног односа бакар/уље долази до повећања конверзије DBDS-а, чак и при десетоструком повећању масеног односа бакар/уље постигнута је конверзија од око 70%, што представља незадовољавајући резултат за даље истраживање јер је постоји развијен КОН-PEG комплекс који омогућава ефикасно уклањање DBDS-а из минералног изолационог уља, чак и при високим концентрацијама, резултати експеримента 14.

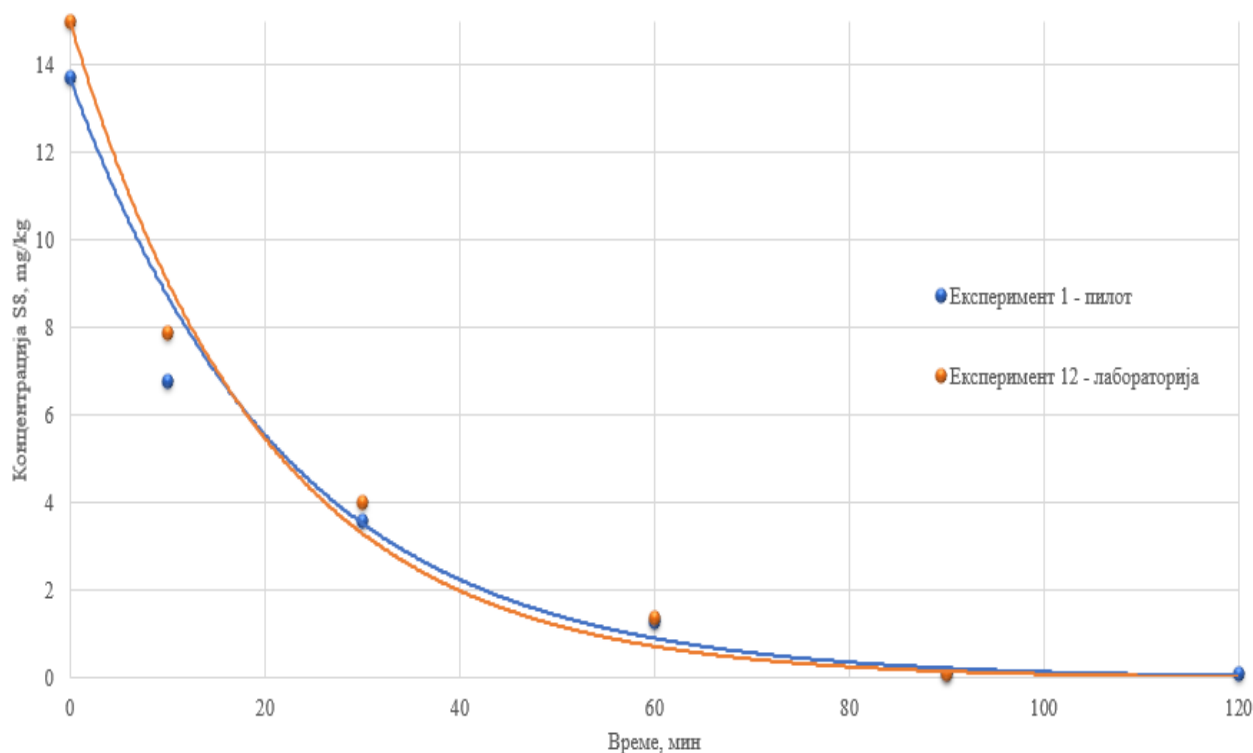
Ниска ефикасност уклањања DBDS-а из уља може се објаснити већом стабилношћу и нижом реактивношћу молекула DBDS-а у односу на S_8 (**слика 2**), па се процес десулфуризације одвија знатно спорије на нижим оперативним температурама.

4.5. Експерименти на пилот постројењу

Даља оптимизација процеса десулфуризације применом депонованих честица бакра на површини гвожђа настављена је третманом већих количина корозивног уља у односу на лабораторијске експерименте, уз промену начина мешања уља са дисперзијом.

У хетерогеним системима мешање има пресудну улогу; у овом случају уколико би мешање система било недовољно, дисперзија честица бакра у уље не би била равномерна, што би довело до значајно слабије, а често и непотпуне конверзије S_8 .

Први експеримент на пилот постројењу извршен је у складу са оптималним процесним параметрима добијених на основу лабораторијског истраживања. Добијени резултати приказани су на **слици 42** и **табели 30**.



Слика 42. Промена садржаја S_8 у уљу током третмана на пилот постројењу (плави маркер) и лабораторијском нивоу (наранџасти маркер).

Табела 30. Карактеристике уља пре и након третмана уља на пилот постројењу

Параметар	Пре претмана	Након третмана
Неутрализациони број, mgKOH/g	0,08	0,00
Међуповршински напон уље/вода, mN/m	23	40
Фактор диелектричних губитака, ‰	18,9	1,3
Специфична електрична отпорност, GΩm	12,6	519,6
Тест корозије према ASTM D1275 стандарду	Корозивно	Није корозивно
Садржај инхибитора оксидације, ‰	0,12	0,10
Број и величина честица у уљу, ISO код	/	16/12/9

Добијени резултати показују применљивост развијеног поступка за уклањање S_8 из минералног изолационог уља на пилот постројењу. Потврђено је да се резултати добијени у

лабораторијским експериментима могу успешно репродуковати на већем систему са другачијем системом мешања.

4.5.1. Испитивање утицаја концентрације S_8 на ефикасност предложене технологије

У циљу дефинисања капацитета процеса изведен је експеримент са ниским и високим садржјем S_8 у уљу при високим и ниским масеним односом бакар/уље, добијени резултати су приказани у **табели 31**.

Табела 31. Резултати експеримента са високим и ниским садржајем S_8

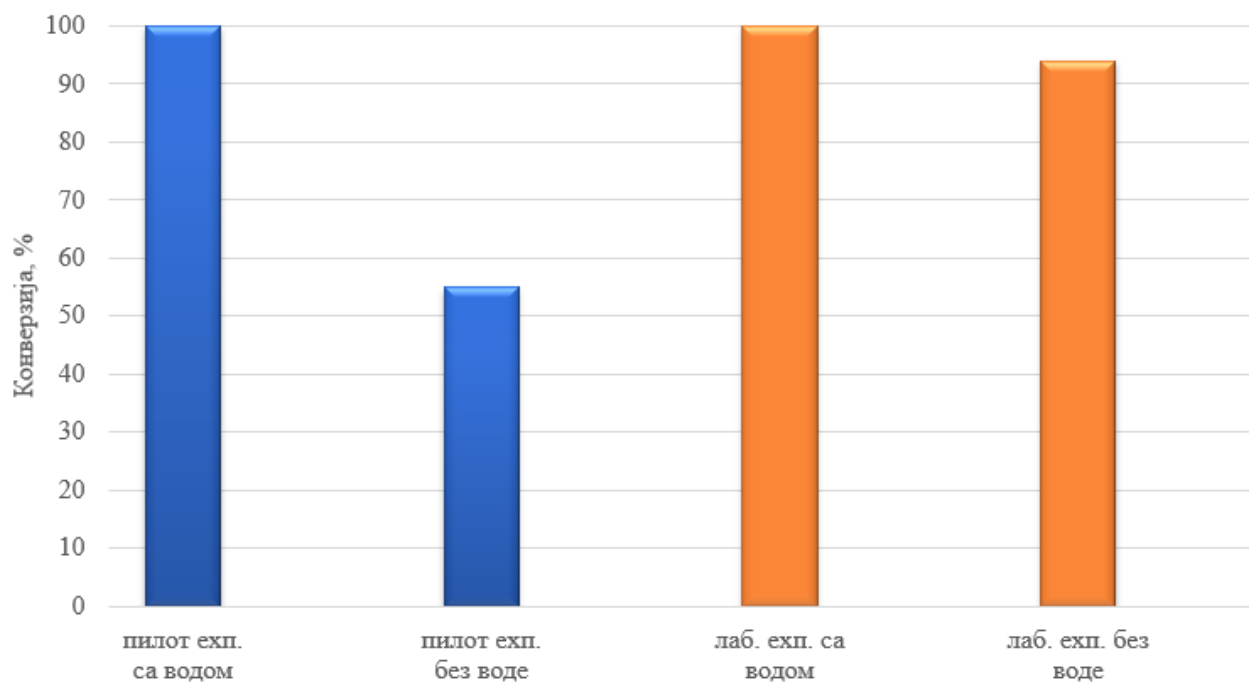
Параметар	Експеримент 2	Експеримент 3
S_8 , mg/kg (пре третмана)	43	3,5
S_8 , mg/kg (након третмана)	Није детектован	Није детектован

При високом садржају од 43 mg/kg S_8 , (експеримент 2), применом вишег масеног односа бакар/уље од 0,40 мас.% постигнута је потпуна конверзија S_8 , потпуна конверзија је постигнута и при ниској почетној концентрацији од 3,5 mg/kg S_8 , (експеримент 3), са знатно нижим количином диспергованог бакра у уљу 0,03 мас.%.

Добијени резултати показују да се количина бакра у реагенсу може скалирати у функцији почетне концентрације S_8 у уљу уз задржавање пуне ефикасности уклањања S_8 . Чиме се смањује утрошак метала и повећава економичност процеса.

4.5.2. Испитивање утицаја присуства воде на ефикасност предложене технологије

У наредном кораку извршено је испитивање утицаја присуства воде у дисперзији на ефикасност поступка десулфуризације и поређење са резултатима добијеним на лабораторијском нивоу (експеримент 4, **табела 10**). Добијени резултати су приказани на **слици 43**.



Слика 43. Утицај присуства воде на конверзију S_8 на пилот постројењу и лабораторијским експериментима [113, 114].

Са **слике 43** може се видети да присуство воде у реакционој смеши има знатно већи утицај на конверзију S_8 на пилот постројењу него у односу на лабораторијске експерименте. У већем систему, ефекат воде у реакционој смеши постаје још израженији услед повећане количине уља коју је потребно третирати и веће количине метала у реакционој смеши, вискозност PEG 400 и његова ограничена растворљивост за Cu^{2+} јоне израженије успоравају пренос масе у односу на експеримент изведен на лабораторијском нивоу, што доводи до непотпуне редукције и недовољне количине металног бакра на располагању за реакцију са S_8 .

4.5.3. Испитивање утицаја узастопног коришћења једне порције реагенс смеше на пилот постројењу на ефикасност предложене технологије

Пре индустријске пробе неопходно је испитати утицај узастопног коришћења једне порције реагенс смеше на пилот постројењу. У експерименту 4 на пилот постројењу изведена је симулација шаржног процеса са циљем да се утврди оптималан број шаржи који се може извести употребом једне порције реагенса.

За разлику од лабораторијских експеримената, где је процес изведен у лабораторијској чаши са магнетим мешачем експеримент на пилот постројењу приказаше реалније резултате, ближе индустријским условима.

Експеримент је изведен тако што је припремљена количина реагенса довољна за шест узастопних шаржи. Након сваке шарже уље је одливено из суда и додата је нова, свежа количина корозивног уља у исти реагенс. Мешање реагенса и уља вршено је све док није

достигнута оптимална температура реакције, утврђена у претходним испитивањима. Након 60 минута реакције и 20 минута седиментације, уље је испуштано кроз бочни излаз суда. Резултати су приказани у **табели 32**.

Табела 32. Садржај елементарног сумпора пре и након симулације шаржног процеса на пилот постројењу.

Број шарже	време, min	0	60
1		7.6	Није детектован
2		7.6	Није детектован
3		7.6	Није детектован
4		7.6	Није детектован
5		7.6	Није детектован
6		7.6	Није детектован

Резултати приказани у **Табели 32** указују на то да је постигнута изузетна ефикасност уклањања S_8 након шест циклуса употребе реагенса. Такође, добијени резултати са лабораторијског нивоа сугеришу да се исти реагенс може користити и у већем броју циклуса.

Упоређивањем резултата добијених лабораторијском симулацијом шаржног процеса (експеримент 13) и експериментом 1 на пилот постројењу, уочава се да је у овом експерименту постигнута већа ефикасност уклањања S_8 . Након 60 минута реакције сва количина S_8 из уља била је уклоњена, што се може објаснити чињеницом да је мерења времена започето након достизања температуре од 95 °C. То, међутим, не искључује могућност да реакција почиње већ током фазе загревања и на нижим температурама (експеримент 10 лабораторијски).

Сличан ефекат може се очекивати и у условима индустријског третмана на постројењу где није увек могуће одвојено предгревати уље и реагенс смешу на жељену температуру већ се морају истовремено заједно, у реактору, заревати и мешати.

4.5.4. Испитивање ефикасности комбинованог реагенса у симултаном уклањању S_8 , DBDS и PCB из минералног изолационог уља примењеног на пилот постројењу

Наредни експеримент на пилот постројењу обухватио је симултано уклањање свих нежељених једињења из минералних изолационих уља. Резултати приказани у Табели 7 потврђују ефикасност комбинованог реагенса у симултаном уклањању S_8 , DBDS и PCB из минералног изолационог уља примењеног на пилот постројењу. S_8 и DBDS су у потпуности уклоњени из уља, док је концентрација PCB смањена на 4 mg/kg. Након третмана, физичко хемијске и електричне карактеристике добијеног уља су побољшане у односу на почетне вредности (**Табела 33**).

Табела 33. Карактеристике уља пре и након третмана уља на пилот постројењу

Параметар	Пре претмана	Након третмана
S ₈ , mg/kg	13,2	Није детектовано
DBDS, mg/kg	245	Није детектовано
PCB, mg/kg	59	4
Фактор диелектричних губитака, ‰	28,9	2
Тест корозије према ASTM D1275 стандарду	Корозивно	Није корозивно
Киселински број, mgKOH/g	0,108	0,00
Међуповршински напон уље/вода, mN/m	23	36

Током трајања експеримента извршено је испитивање хемијских емисија у животну средину, добијени резултати су приказани у **табели 34**.

Табела 34. Емисија загађујућих материја у животну средину током експеримента на пилот постројењу

Параметар	Јединица	Измерена вредност	Гранична вредност изложености на радном месту
Полихлоровани бифенили	mg m ⁻³	<0,5	1
Алифатични угљоводоници (C1-C9)	mg m ⁻³	<50	500
Алифатични угљоводоници (C10-C11)	mg m ⁻³	<50	300
Алифатични угљоводоници (C12-C21)	mg m ⁻³	<50	100
Бензен	mg m ⁻³	<0,5	3,25
Толуен	mg m ⁻³	<10	192
Ксилен	mg m ⁻³	<10	221
Етилбензен	mg m ⁻³	<10	442

Резултати добијени у експерименту 4 (симулацији шаржног процеса) и експерименту 5 (примена комбинованог реагенса) потврђују да развијени поступак може бити примењен у индустријском постројењу које ће радити у шаржном режиму. На основу **табеле 34** може се закључити да се применом ове технологије не долази до емисија штетних материја у ваздух и загађења животне средине.

4.6. Анализа кинетике уклањања корозивног сумпора на пилот постројењу

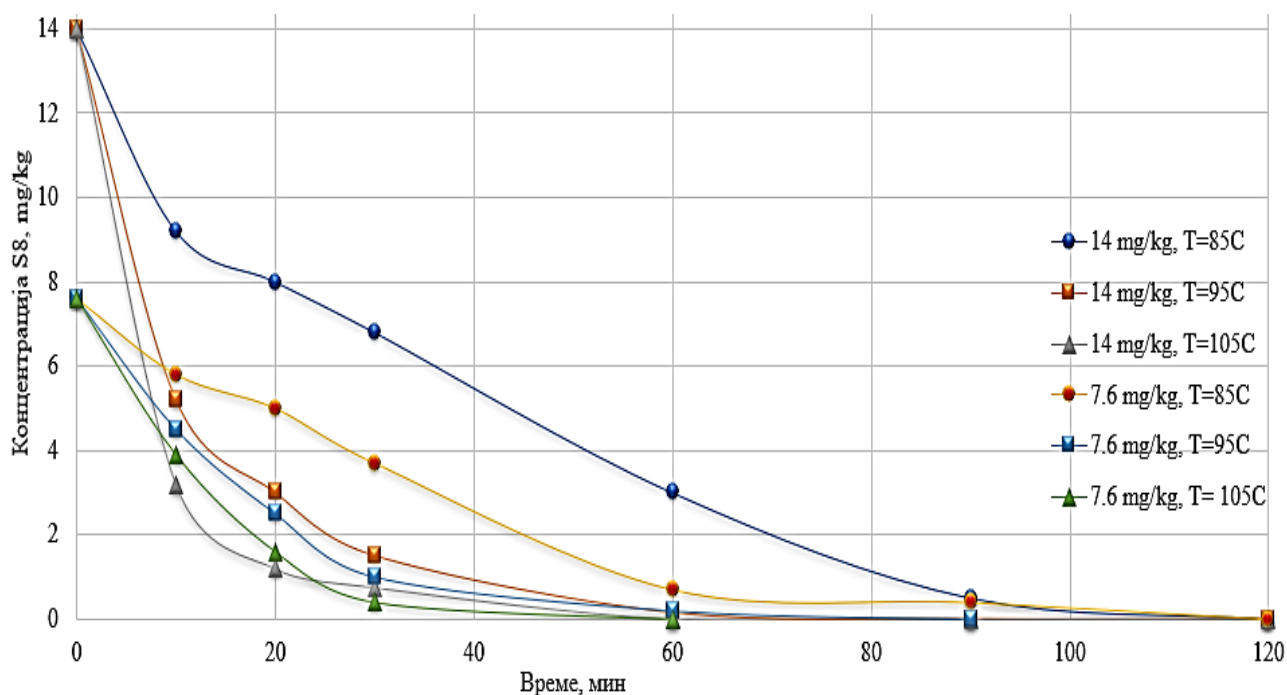
Механизам реакције течно-течно-чврсто представља процес у којем S₈ из течне фазе долази у контакт са чврстом површином елементарног бакра при чему се формира нови слој чврстог производа на површини бакра а брзина процеса може бити условљена преносом масе кроз течну фазу, адсорпцијом S₈ на површини бакра или самом хемијском реакцијом.

Фактори који утичу на брзину хетерогене реакције су:

1. Величина честица чврсте фазе; са смањењем величине честица долази до повећања површине на којој се одвија реакција што доводи до убрзања реакције;
2. Температура; са повећањем температуре долази до убрзања хемијске реакције, нарочито уколико је процес контролисан брзином хемијске реакције;
3. Мешање течне и чврсте фазе; мешање у хетерогеним системима има значајну улогу на брзину хемијске реакције, са појачањем мешања повећава се пренос масе из течне фазе ка чврстој површини што доводи до повећања брзине реаговања реагенса;
4. Концентрација реагенса; са повећањем концентрације реагенса (честица) долази до повећања броја судара и самим тим повећања брзине хемијске реакције такође са повећањем концентрације S_8 долази до повећања масеног флукса што доводи до повећања почетних брзина реакције;

4.6.1. Утицај температуре реакције и концентрације S_8 у уљу

На **слици 44** приказана је промена садржаја елементарног сумпора S_8 у уљу током реакције, у зависности од времена, при три различите температуре и две почетне концентрације S_8 .

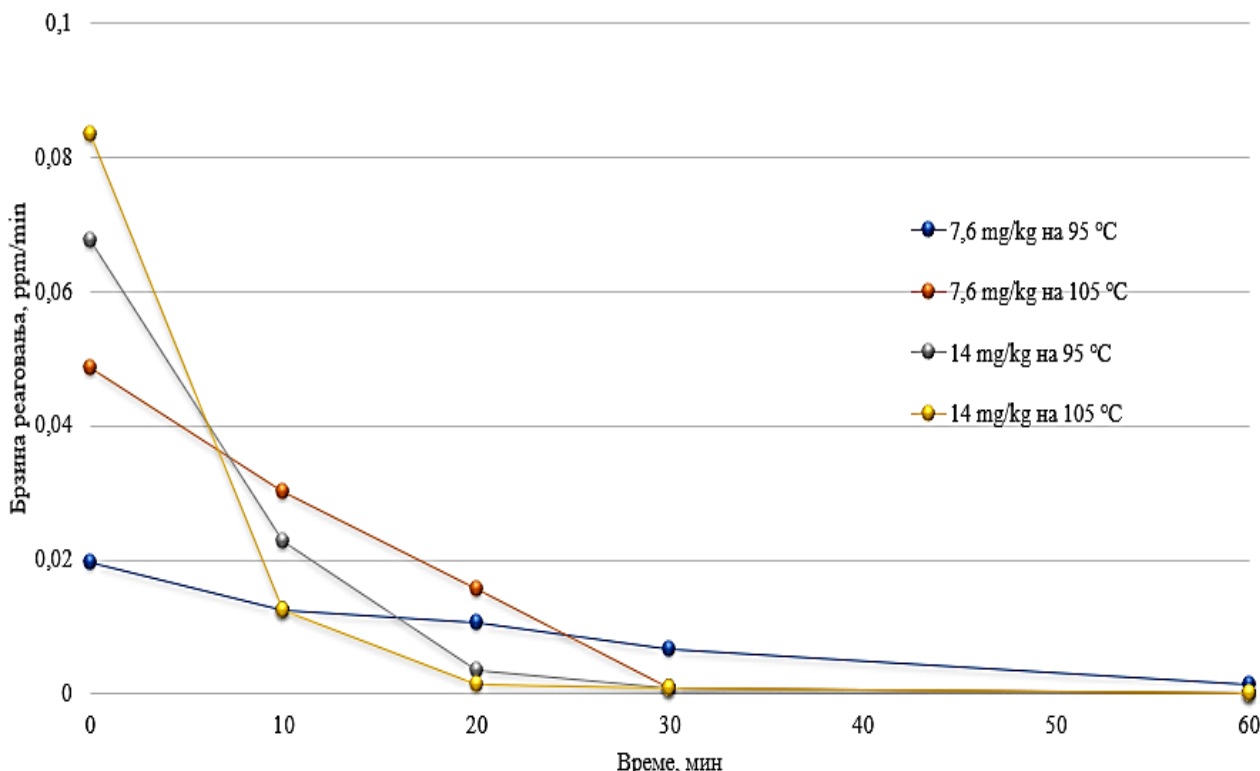


Слика 44. Промена садржаја S_8 у уљу током реакције.

Са **слике 44** видимо да температура утиче брзину реакције S_8 из минералног изолационог уља са диспергованим честицама бакра. Промена концентрације током времена показује експоненцијални пад нарочито на почетку реакције, што указује да реакција започиње одмах након успостављања контакта реагенаса (почетка мешања), експоненцијални пад

концентрације са временом указује да реакција прати кинетику првог реда у односу на концентрацију S_8 .

На најнижој температури од 85 °C за обе концентрације, након почетног експоненцијалног пада уочава се приближно линеарна зависност промене концентрације од времена, што указује на доминацију спољашњег преноса масе. Са повећањем температуре за обе концентрације долази до убрзања реакције, на температури од 105 °C реакција се завршава након 60 минута док је на температури од 85 °C потребно 90-120 минута за постизање потпуне конверзије.



Слика 45. Брзина реаговања S_8 на температурама од 105 °C и 95 °C за две различите концентрације S_8 , 14 mg/kg и 7.6 mg/kg.

Брзина уклањања елементарног сумпора приказана на **Слици 45** анализирана је при две различите температуре, 95 °C и 105 °C, уз два различита почетна садржаја S_8 у уљу: 7,6 mg/kg и 14 mg/kg. Резултати показују да је разлика у ефикасности уклањања на различитим температурама ниска, док је степен уклањања у значајној мери условљен почетном концентрацијом S_8 у уљу. Што указује да је реакција десулфуризације у овом систему може бити контролисана преносом масе између површинског слоја у непосредној близини бакарних честица и масе уља.

4.6.2. Дефинисање кинетичког модела и израчунавање кинетичких параметара

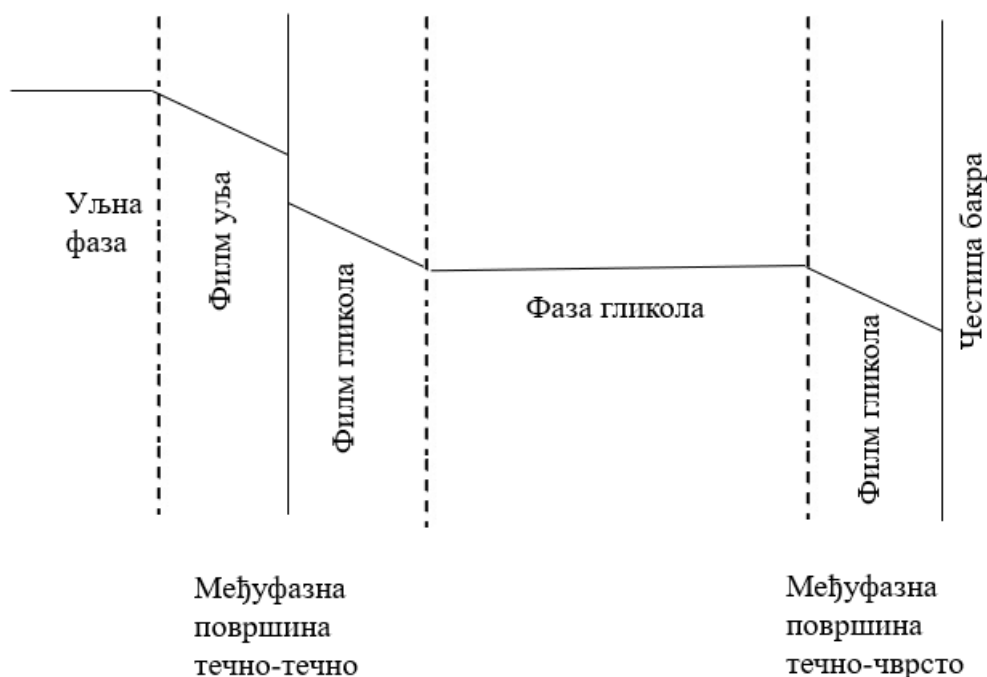
У хетерогеном систему течно-течно-чврсто укупна брзина реакције одређена је низом узастопних корака који укључују пренос масе и површинску реакцију. Елементарни сумпор се прво транспортује из масе уља до међуповршине уље-гликол, затим дифундује кроз гранични слој до фазе гликола затим дифундује кроз међуповршински слој гликола и бабра

након чега следи адсорпција S_8 на површини бакра и хемијска реакција на површини бакра. Сваком од ових корака одговара специфичан отпор брзина хемијске реакције је одређена највећим отпором у систему **Слика 46**.

На реакцију између елементарног сумпора раствореног у изолационом уљу и диспергованих честица бакра у течной фази која није мешљива са уљем могу утицати различити параметри, као што су температура, величина честица бакра, интензитет мешања, почетна концентрација S_8 у уљу и количина честица бакра у реакционој смеси као што је објашњено у поглављу 1.8.

Са великим бројем параметара (већим од три) који се могу произвољно подешавати за сваки механизам, неопходан је веома обиман експериментални рад са прецизним и репродуктивним подацима, што само по себи представља велики изазов, довољно је да величина честица гвожђа које се користе у експериментално испитивању не буде униформна као што је гвожђе коришћено у овом истраживању (**табела 35**) и да се не добију довољно прецизни подаци за одређивање стварног механизма реакције, такође код ситних честица веома лако може доћи до агрегације. Одређивање стварног механизма реакције и спорог ступња представља веома сложен задатак јер више различитих модела могу да пруже подједнако добро прилагођавање експерименталним подацима.

Треба имати у виду да није довољно одабрати модел који добро или чак најбоље одговара експерименталним подацима, јер добијене разлике настале у прилагођавању различитих параметара могу бити последица и експерименталне грешке [91].



Слика 46. Отпори у преносу масе у систему течно-течно-чврсто.

Уколико више различитих модела подједнако добро одговара подацима, изабрана једначина представља само добар модел прилагођавања, али не и стварни механизам. С тим у виду, нема разлога да се не користи најједноставнија једначина која задовољава услове доброг прилагођавања експерименталних резултата. Уколико не постоје јаки разлози за употребу

сложеније једначине, увек треба изабрати једноставнију ако обе подједнако добро одговарају подацима [91].

Уколико се утврди тачан механизам хетерогене реакције, лимитирајући ступањ за различите почетне услове, и добије одговарајућа једначина брзине хемијске реакције за површинску реакцију, јавља се проблем ако тај корак треба комбиновати са другим отпорима као што је дифузија кроз раствор или дифузија кроз филм.

Сваки од тих корака има своју једначину брзине, често са више параметара који нису лако доступни и треба их независно одредити па њихово директно комбиновање постаје непрактично, због тога се у пракси сложене једначине брзине замењују еквивалентним изразом првог реда који је једноставнији и може се лако комбиновати са другим корацима да би се добила укупна једначина брзине.

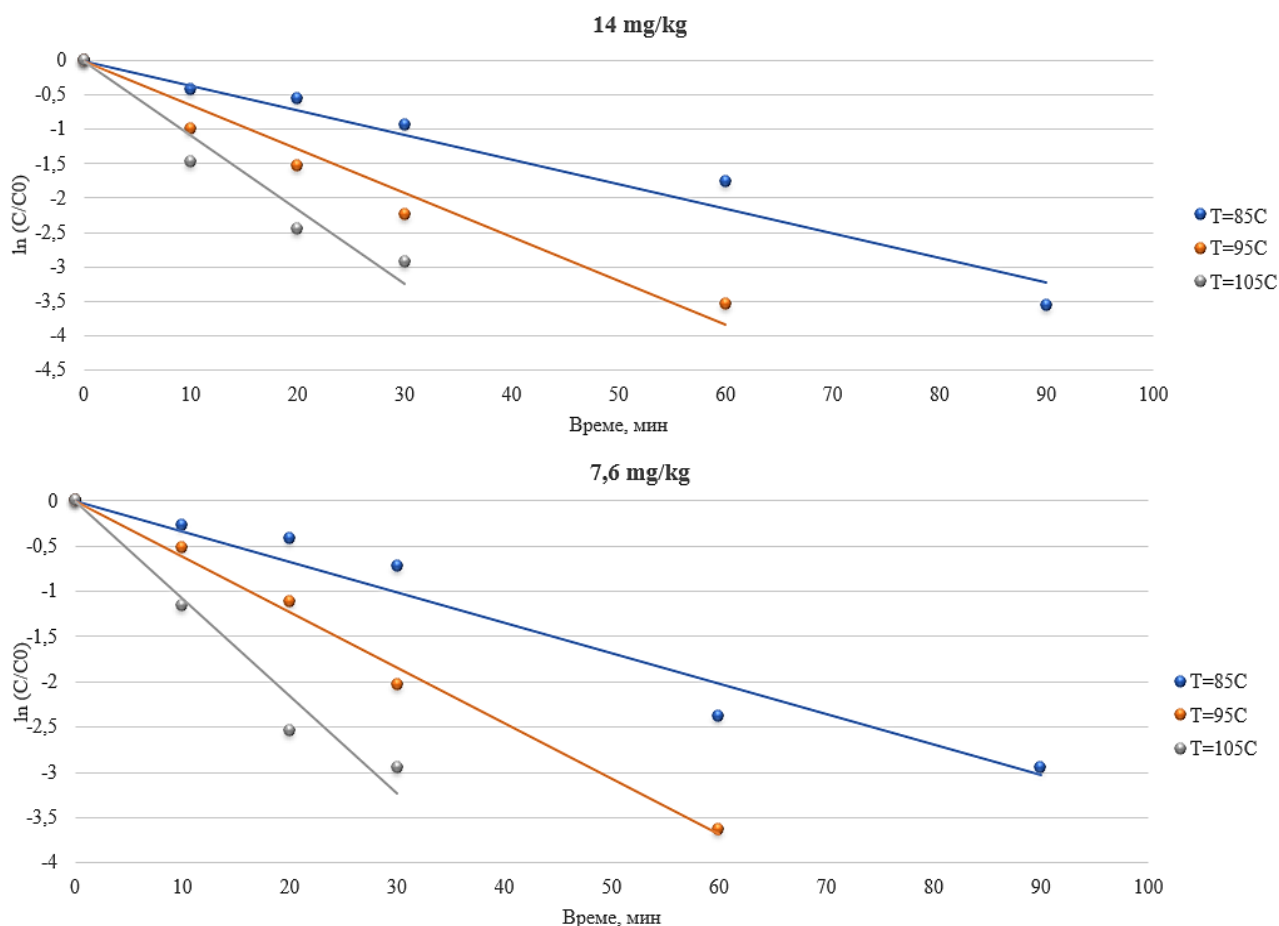
Табела 35. Распоред величина честица гвожђа [115]

Величина честица гвожђа	Вероватноћа налажења
150 μ m - 212 μ m	10%
45 μ m - 150 μ m	65-85%
<45 μ m	5-25%

Кинетички модел првог реда за шаржни процес представљени једначином (9) приказан је на **слици 47**, док је слагање модела и експерименталних података приказано у **табели 36**. Брзина процеса десулфуризације се може дефинисати као неповратна реакција првог реда са променљивом вредношћу привидне константне брзине чију вредност одређују вредности коефицијената преноса масе и константа брзине хемијске реакције између елементарног сумпора и бакра. Вредности привидних константи брзине хемијске израчунате из нагиба праволинијске зависности (**Слика 47**) приказане су у табели док су вредности привидних енергија активације израчунате преко Аренијусове једначине (**Слика 48**) приказане у **табели 37**.

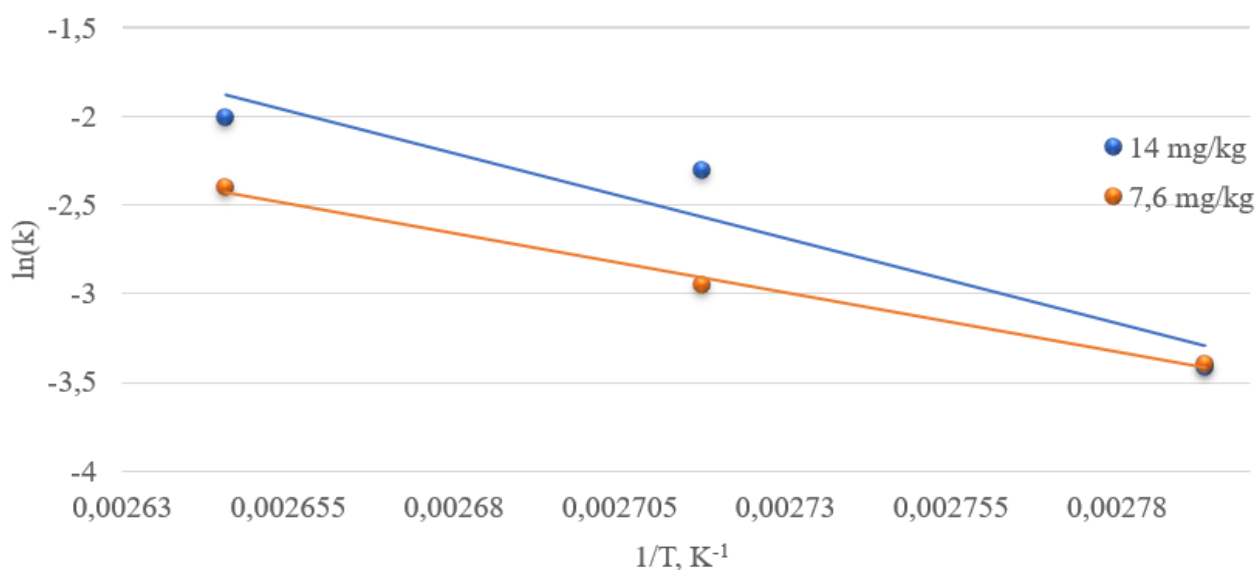
Табела 36. Кинетички параметри за реакцију између бакра и сумпора током десулфуризације за две различите концентрације S₈.

Почетна концентрација елементарног сумпора			14,0 mg/kg S ₈		7,5 mg/kg S ₈	
Температура, °C	k _{ap} , min ⁻¹	R ²			k _{ap} , min ⁻¹	R ²
85	0,0328	0,9710			0,0335	0,9806
95	0,0995	0,9880			0,0519	0,9972
105	0,1340	0,9760			0,0901	0,9851



Слика 47. Линеаризовани кинетички модели првог реда за реакцију између бакра и елементарног сумпора за две различите почетне концентрације.

Као што је и очекивана, вредности привидних константи реакције псеудо првог реда повећавају се са повећањем температуре реакције, из **табеле 36** може се приметити и да се са смањем почетних концентрација S_8 у уљу, долази до смањења вредности израчунатих привидних константи брзина псеудо првог реда. То указује да је брзина десулфуризације јако зависна од количине сумпора у уљу, са повећањем концентрације S_8 долази до повећања концентрационог градијента на граници фаза док отпор преноса масе постаје низак а процес је условљен површинском реакцијом, са смањењем концентрације S_8 у уљу долази до обрнутог процеса и тада отпор преноса масе постаје доминантан и контролишући степен.



Слика 48. Аренијусова зависност добијена на основу кинетичких параметара за реакцију првог реда за две различите почетне концентрације S_8 .

Табела 37. Аренијусови параметри за реакцију између бакра и елементарног сумпора током десулфуризације за две различите концентрације S_8 .

Концентрација	A , предекспоненцијални фактор	E_{ap} , kJ mol ⁻¹	R^2
14 mg/kg S_8	1,51E10	79.56	0.9093
7,6 mg/kg S_8	4,26E+06	55.603	0.9943

Добијена вредност привидне енергије активације указује да температура има значајан утицај на укупну брзину процеса нарочито при повишеним концентрацијама S_8 , вредност од 79,56 kJ mol⁻¹ показује да је процес контролисан површинском реакцијом.

Бартковиц и сарадници [116] испитивали су кинетику сулфидације бакра у температурном опсегу од 570 K до 1123 K, испитивањем су утврдили да реакција прати параболичан модел са променљивом енергијом активације у ниском и високом температурном опсегу, у ниском температурном опсегу од 570-780 K добијена вредност енергије активације у њиховом раду износила је 70±4 kJ mol⁻¹ што је у складу са добијеном вредношћу у овом истраживању.

Са смањем концентрације S_8 у уљу долази до смањења градијента концентрација на граници фаза, масени флуks на граници фаза се снижава и тада дифузија кроз слој флуида до површине чврсте фазе постаје утицајнија на укупну брзину процеса.

У случају када брзина процеса у великој мери зависи од брзине преноса масе, при недовољном мешању фаза константа брзине хемијске реакције је много већа од коефицијента преноса масе а привидна константа брзине хемијске реакције је једнака коефицијенту

преноса масе, у случају неповратне реакције која се може описати кинетичком моделом првог реда брзина хемијске реакције се може представити једначином [92]:

$$-r_A = -\frac{k_c C_A}{1+k_c/k_r} \approx k_m C_A \quad (18)$$

Како би се повећала брзина хемијске реакције по јединици површине чврсте фазе, потребно је повећати или концентрацију у раствору или k_m који представља коефицијент преноса масе.

На основу аналогije феномена преноса масе и топлоте можемо израчунати коефицијент преноса масе у систему, према првом Фиковом закону преноса масе, масени флуks на граници фаза се може приказати следећом једначином [92]:

$$N_A = k_m (C_A - C_{AS}) \quad (19)$$

Уколико се површинска реакција одвија брзо тада се сматра да је концентрација на граници фаза течно-чврсто $C_{AS} = 0$ а коефицијент преноса масе се може израчунати према Фрослинговој корелацији за пренос масе ка усамљеној честици [92].

$$Sh = \frac{k_m * d_p}{D_{ab}} = 0.6 R_e^{1/2} + S_c^{1/3} \quad (20)$$

У којем је Sh Шервудов број који представља однос конвективног преноса масе, k_m и дифузивности D_A/d_p при чему је d_p величина чврстих честица, S_c представља Шмитов број који је однос вискозности раствора и дифузивности док је R_e Рејнолдсов број који дефинише режим струјања флуида и дефинише однос инерцијских сила које доприносе турбуленције и отпору струјања унутар течности – вискозности $d_p * \frac{U}{\nu}$ при чему је d_p величина честица, U представља брзину струјања а ν је кинематска вискозност [92].

$$k_m = 0.6 * \frac{D_{ab}}{d_p} * R_e^{1/2} + S_c^{1/3} = 0.6 * \left(\frac{D_{ab}}{d_p}\right) * (d_p * \frac{U}{\nu})^{1/2} * (\frac{\nu}{D_{ab}})^{1/3} \quad (21)$$

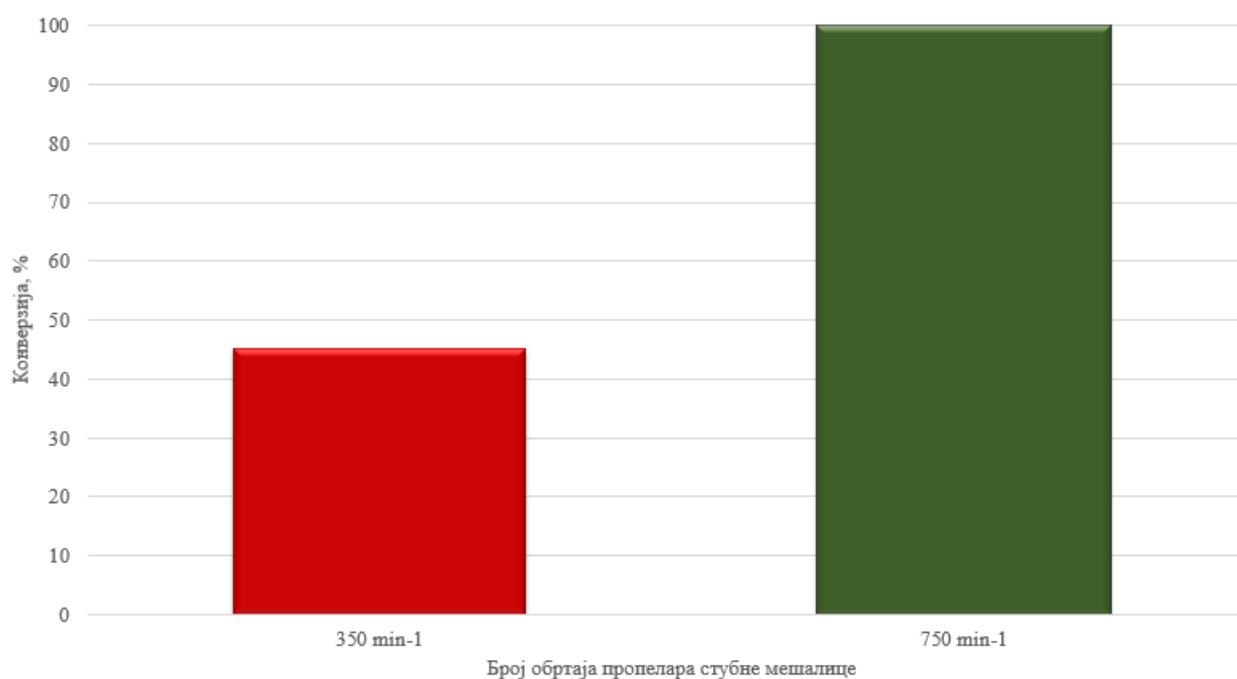
Сређивањем једначине добијемо:

$$k_m = 0.6 * \frac{D_{ab}^{2/3}}{\nu^{1/6}} * \frac{U^{1/2}}{d_p^{1/2}} = k_m = 0.6 * (parameter\ 1) * (parameter\ 2) \quad (22)$$

Параметар 1 представља функцију физичких особина раствора D_{ab} и ν , који зависе од температуре, коефицијент дифузивности се увек повећава са повећањем температуре док се вредност кинематске вискозности снижава. Док је параметар 2 функција режима струјања и величине честица.

Како би смо повећали коефицијент брзине преноса масе и убрзали процес при константној концентрацији реактанта морамо повећати температуру, снизити величину честица или повећати брзину којом флуид струји око чврсте честице (појачати мешање) [92].

На **слици 49** је приказан утицај смањења броја окретаја пропелера мешалице на конверзију S_8 са почетном концентрацијом од 14 mg/kg на температури од 95 °C.



Слика 49. Утицај брзине мешања на конверзију S_8 .

Испитивање утицаја мешања показало је да интензитет мешања има значајан утицај на укупну брзину процеса десулфуризације. Са смањењем брзине мешања дошло је до смањења конверзије S_8 и успоравања реакције, што указује да су отпори преноса масе у систему постали доминантни што је у складу са једначином 22 .

У хетерогеним системима течно-течно-чврсто, као што је реакција између металног бакра и раствореног сумпора, формира се гранични течни слој око површине чврсте фазе. Дебљина тог слоја директно зависи од интензитета мешања, а његово повећање са смањењем мешања доводи до успоравања транспорта реагенса до реакционе површине и самим тим успоравања целокупног процеса.

4.7. Индустијска проба

У циљу верификације добијених резултата са лабораторијског нивоа и пилот постројења, извршен је третман корозивног и РСВ контаминираног уља из цистерне на индустијском постројењу.

Током индустијске пробе извршено је укупно три шарже са по 500 литара уља по шаржи. Током прве шарже извршена је верификација применљивости интегралног реагенса за симултано уклањање свих нежељених једињења из минералног изолационог уља, друга шаржа је садржала високу концентрацију S_8 , за 30 % већу од типичне док је трећа шаржа

садржала типичну концентрацију S₈. Како је коришћено уље из цистерне у свакој шаржи били су присутни РСВ.

Табела 38. Карактеристике уља пре и након третмана на индустријском постројењу и референтне вредности према ИЕС 60422 стандарду [117].

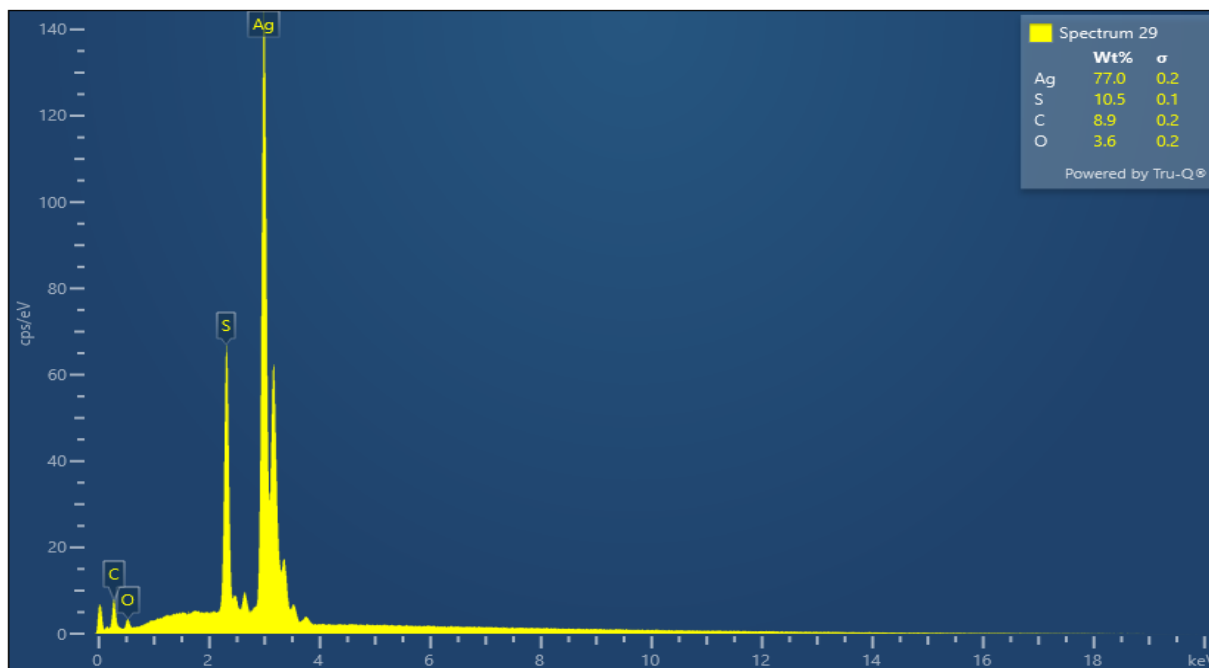
Параметри	Пре третмана	Након третмана			Референтне вредности према ИЕС 60422
		Експерименти			
		Е1	Е2	Е3	
S ₈ , mg/kg	7,2 E1	Није детектован	Није детектован	Није детектован	Није детектован
	14 E2				
	7,2 E3				
DBDS, mg/kg	68	Није детектован	/	/	Max 5
PCB, mg/kg	42	9	7	8	Max 2
Фактор диелектричних губитака, ‰	14	0,5	0,4	1,6	Max 10
Неутрализациони број, mgKOH/g	0,03	0,00	0,00	0,00	Max. 0,03
Међуповршински напон уље/вода, mN/m	28	46	43	38	Мин. 35
Тест коорзије према ASTM D1275 стандарду	Корозивно	Није корозивно	Није корозивно	Није корозивно	Није корозивно
EDS анализа сребрне плочице	10,5-10,9 E1	0	0	0	/
	11,0-11,2 E2				/
	7,8-9,7 E3				/

Резултати представљени у **Табели 38** потврдили су применљивост комбинованог реагенса у симултаном уклањању S₈, DBDS и PCB из изолационог уља у реалним условима на индустријском постројењу. Третман коришћењем КОН/РЕГ комплекса и металних честица омогућио је потпуно уклањање S₈ и DBDS, док је садржај PCB значајно смањен. Ефикасност процеса потврђена је квантитативним мерењима концентрација S₈, DBDS и PCB у уљу.

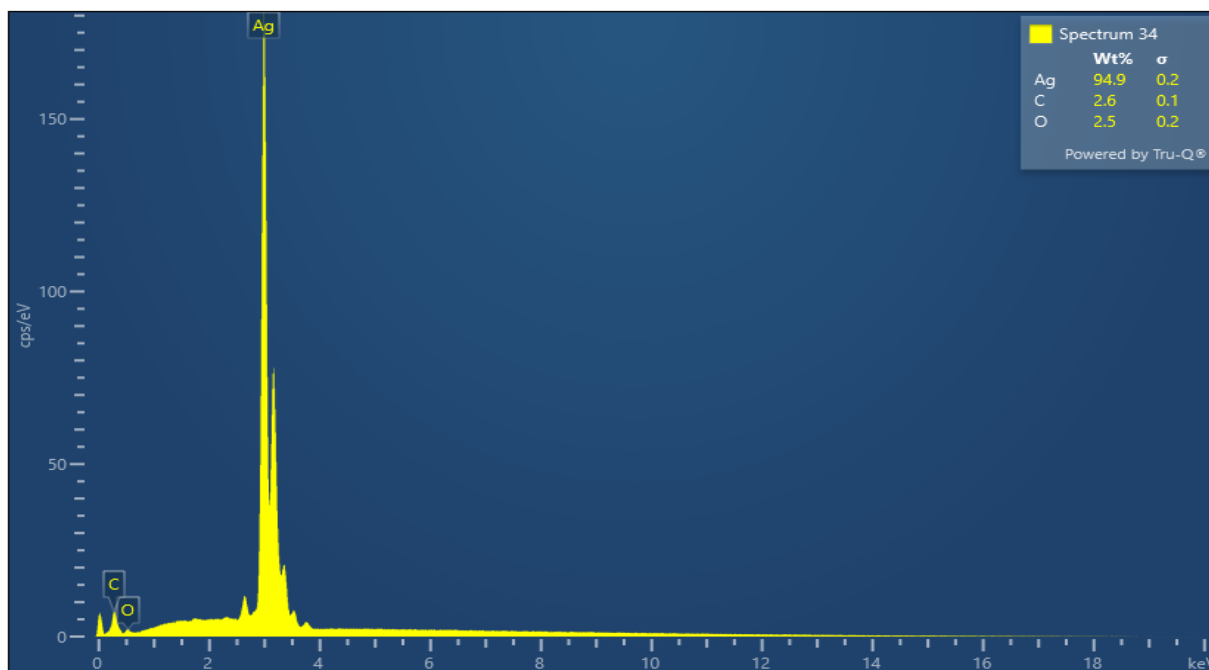
Упоредном анализом карактеристика уља пре и након третмана на индустријском постројењу утанољено је да су карактеристике уља побољшане након третмана и у складу са дозвољеним граничним вредностима у складу са ИЕС 60422 стандардом. На **сликама 50-58** су приказане сребрне плочице након ASTM D1275-15 стандарда пре и након третмана за експерименте 1-3 на постројењу као и одговарајући EDS спектри плочица.



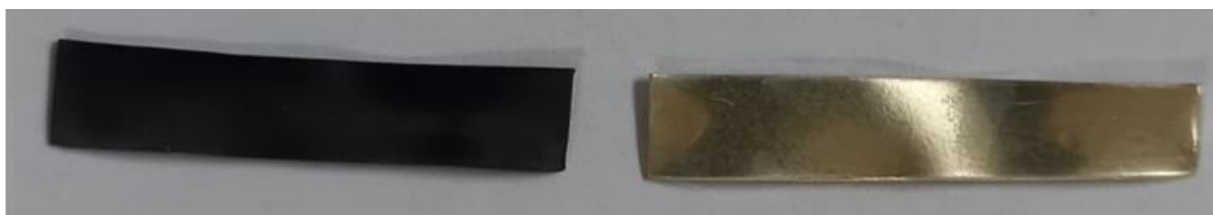
Слика 50. Изглед сребрне плочине након ASTM D1275-15 теста корозивности уља пре (лево) и након третмана уља (десно), експеримент 1.



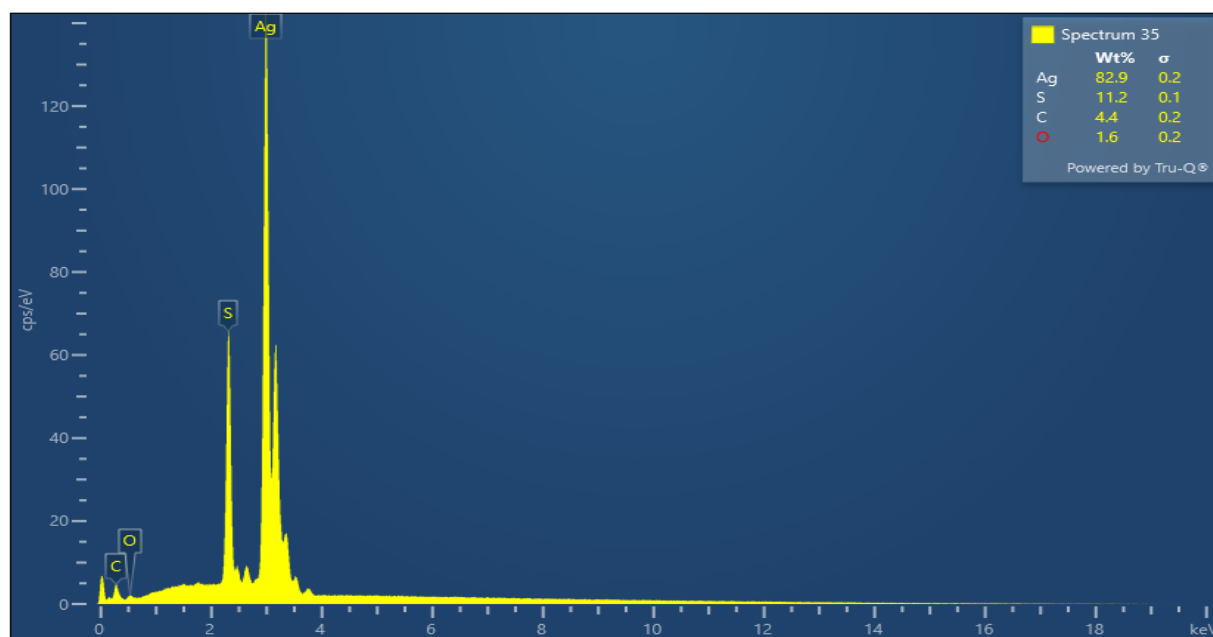
Слика 51. SEM спектар сребрне плочице након ASTM D1275-15 теста корозивности пре третмана уља, експеримент 1.



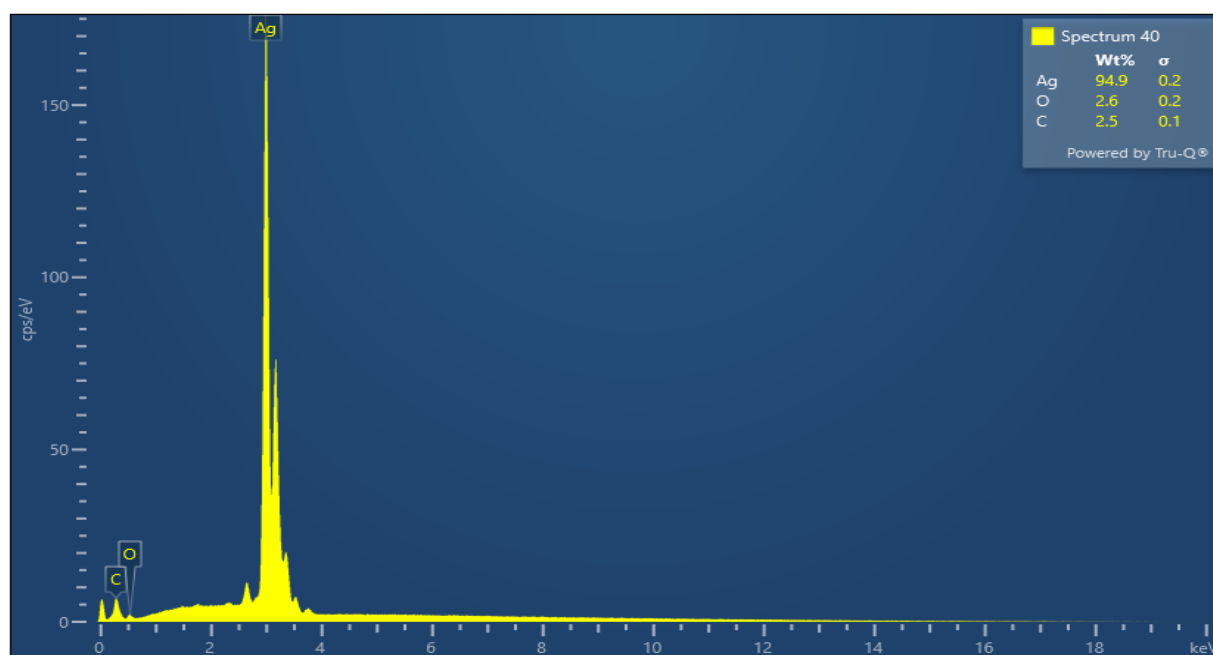
Слика 52. SEM спектар сребрне плочице након ASTM D1275-15 теста корозивности након третмана уља, експеримент 1.



Слика 53. Изглед сребрне плочине након ASTM D1275-15 теста корозивности уља пре (лево) и након третмана уља (десно), експеримент 2.



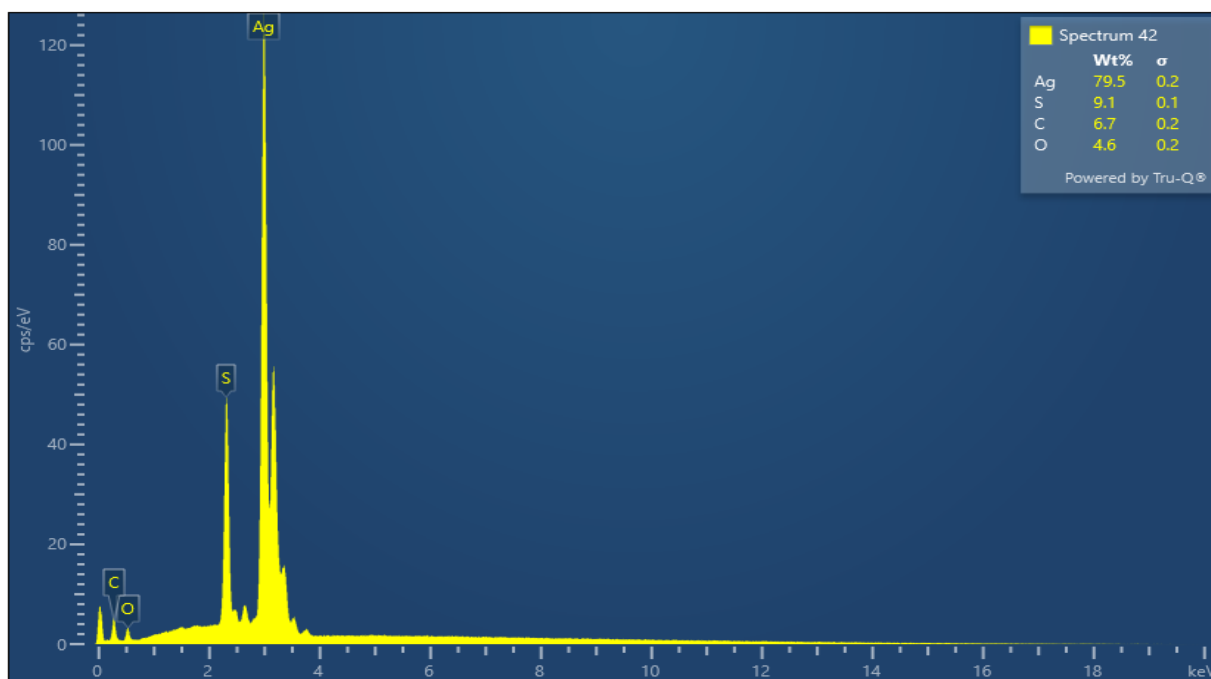
Слика 54. SEM спектар сребрне плочице након ASTM D1275-15 теста корозивности пре третмана уља, експеримент 2.



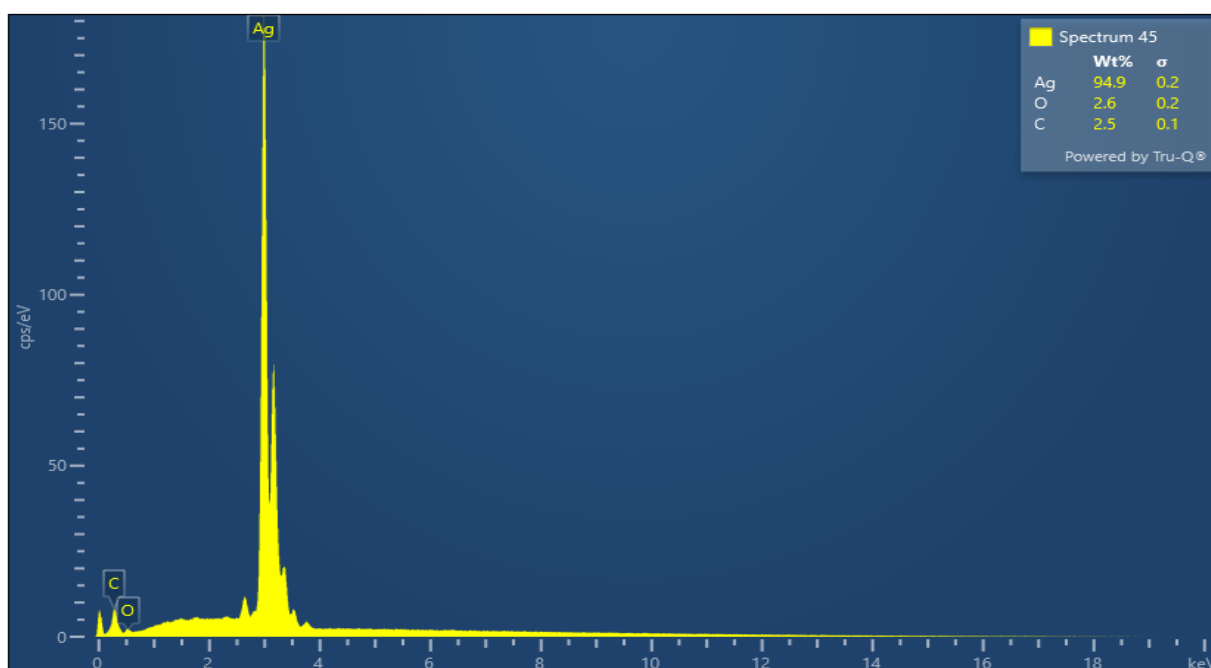
Слика 55. SEM спектар сребрне плочице након ASTM D1275-15 теста корозивности након третмана уља, експеримент 2.



Слика 56. Изглед сребрне плочине након ASTM D1275-15 теста корозивности уља пре (лево) и након третмана уља (десно), експеримент 3.



Слика 57. SEM спектар сребрне плочице након ASTM D1275-15 теста корозивности пре третмана уља, експеримент 3.



Слика 58. SEM спектар сребрне плочице након ASTM D1275-15 теста корозивности након третмана уља, експеримент 3.

На основу испитивања садржаја метала у уљу (**Табела 39**) може се закључити да у уљу након сушења и филтрирања не заостају металне честице, док је на узорку узетом из реактора одмах по завршетку реакције детектовано гвожђе које је касније уклоњено у каснијим фазама процеса.

Табела 39. Садржај метала у уљу по методи ASTM D7151-15 на узорку из реактора након реакције и узорку након сушења и филтрирања уља.

Параметар	Узорак из реактора, µg/g	Узорак након сушења и филтрирања, µg/g
Алуминијум (Al)	<0,05	<0,05
Кадмијум (Cd)	<0,01	<0,01
Бакар (Cu)	<0,01	<0,01
Гвожђе (Fe)	0.28	<0,03
Олово (Pb)	0.56	<0,05
Никал (Ni)	0.17	<0,04
Силицијум (Si)	0,68	0,68
Сребро (Ag)	<0,01	<0,01
Натријум (Na)	59.65	85.93
Калај (Sn)	<0,1	<0,1
Волфрам (W)	<0,04	<0,04
Цинк (Zn)	<0,01	<0,01
Итријум (Y)	<0,05	<0,05
Скандијум (Sc)	<0,05	<0,05
Кобалт (Co)	<0,05	<0,05

Током индустријске пробе извршено је испитивање утицаја технологије на животну средину (**Табеле 40** и **41**) чиме је потврђено да је технологија чиста, еколошки прихватљива и у складу са најбољом еколошком праксом (енг *best environmental practices, BEP*).

Табела 40. Испитивање земљишта пре и након третмана

Параметар	Пре третмана, mg/kg	Након третмана, mg/kg
Садржај угљоводоника C6-C10	<0,1	<0,1
Минерална уља C10-C40	13,37	5,91
Укупни нафтни угљоводоници, фракције C6-C40*	13,37	5,91
Садржај органске материје, %	64,46	58,52
ПЦБ**	<0,1	<0,1
Полициклични ароматични угљоводоници		
Нафтален	<0,1	<0,1
Аценафтилен	<0,1	<0,1
Флуорен	<0,1	<0,1
Фенантрен	<0,1	<0,1
Флуорантен	<0,1	<0,1
Пирен	<0,1	<0,1
Бензо(а)антрацен	<0,1	<0,1
Кризен	<0,1	<0,1
Бензо(б)флуорантен	<0,1	<0,1

Бензо(к)флуорантен	<0,1	<0,1
Бензо(а)пирен	<0,1	<0,1
Идено(1,2,3-цд) пирен	<0,1	<0,1
Бензо(г,х,и) перилен	<0,1	<0,1
Укупни ПАХ-ови***	<0,1	<0,1

* Граничне вредности 322,30. Ремедијационе вредности 32230

** Граничне вредности 0,13. Ремедијационе вредности 6,45

*** Граничне вредности 3. Ремедијационе вредности 120

Табела 41. Испитивање ваздуха пре и током третмана

Параметар	Пре третмана, mg/m ³	Након третмана, mg/m ³
Минерална уља C10-C40	0,378	0,260
ПЦБ**	<0,001	<0,001
Полициклични ароматични угљоводоници		
Нафтален	<0,001	<0,1
Аценафтилен	<0,001	<0,1
Флуорен	<0,001	<0,1
Фенантрен	<0,001	<0,1
Флуорантен	<0,001	<0,1
Пирен	<0,001	<0,1
Бензо(а)антрацен	<0,001	<0,1
Кризен	<0,001	<0,1
Бензо(б)флуорантен	<0,001	<0,1
Бензо(к)флуорантен	<0,001	<0,1
Бензо(а)пирен	<0,001	<0,1
Идено(1,2,3-цд) пирен	<0,001	<0,1
Бензо(г,х,и) перилен	<0,001	<0,1
Укупни ПАХ-ови***	<0,001	<0,1

4.8. Техно-економска анализа и анализа угљеничног отиска са литературним подацима и поређење са инсинерацијом

Како на тржишту тренутно не постоји технолошки поступак који би омогућио истовремено уклањање PCB, DBDS и S₈ из минералних изолационих уља при чему се добијају уља погодна за даљу употребу као изолациона уља у трансформаторима, таква уља би у постојећој пракси била упућена на инсинерацију. На основу економске анализе биће показано да третман таквог уља представља технологију која ће моћи успешно да замени до сада једино решење за овакве случајеве у индустрији.

У оквиру ове економске анализе трошкови изградње новог постројења неће бити узети у обзир будући да је развијена технологије интегрисана у већ постојеће индустријско постројење. Анализа ће бити усмерена на оперативне трошкове процеса, енергетску ефикасност и упоређена са инсинерацијом. У **табели 42** је приказано поређење третмана и инсинерације уља

Табела 42. Техничко поређење третмана уља и инсинерације [118]

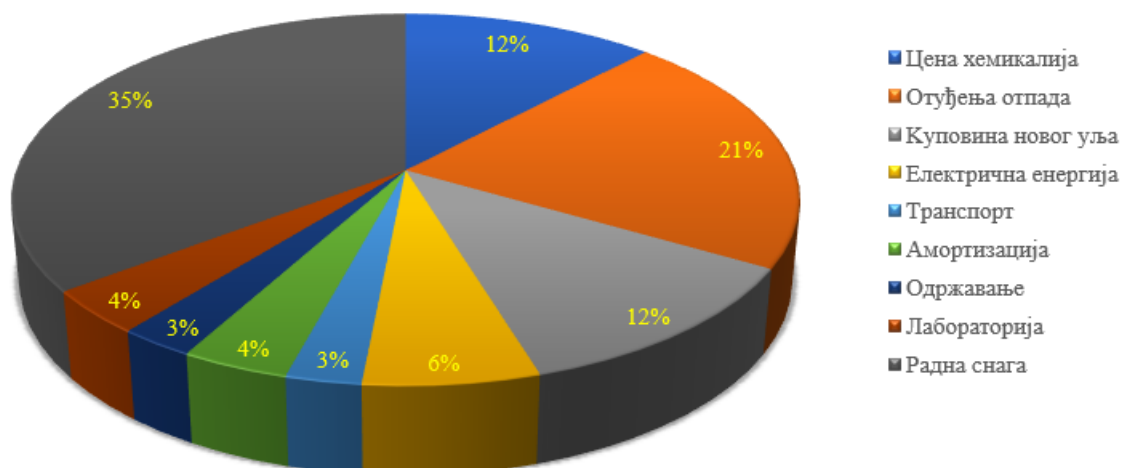
Параметар	Третман уља новом технологијом	Инсинерација
Ефикасност технологије	99.99%	99.99%
Генерисање отпада	Генерише отпад	Генерише отпад
Емисија гасова у животну средину	не	да
Поновна употреба уља	да	не
Рад на лицу места (онсите)	да	не (уље се мора извести)

Ради бољег разумевања структуре трошкова извршена је анализа третмана 100 тона уља, анализиран је шаржни процес са запремином реактора од 0,5 m³ по шаржи, дневно се могу обрадити три шарже, реагенс се мења након осме шарже, адсорбент се мења након петнаесте шарже, ангажовано је четири радника а урачунат је и трошак транспорта за оба правца.

Подаци из литературе показују да је јединична цена коштања третмана уља са јаким базом који садржи РСВ у опсегу од 0,98 € до 1,44 € по килограму када се обрађују велике количине уља (више од 300 тона) [118, 119]. Ради поређења, цена инсинерације исте количине уља износи 3,22 € по килограму [118] потребно је напоменути да цена третмана у великој мери зависи и од региона где се процес изводи.

У овом процесу користи се комбиновани реагенс, који омогућава симултано уклањање свих нежељених једињења присутних у уљу. Иако се у овом случају може очекивати нешто већа јединична цена због примене бакар (II) сулфата и прашкастог гвожђа који улази у састав унапређеног реагенса, она остаје релативно ниска у поређењу са инсинерацијом, јер су количине метала у реагенсу за уклањање S₈ јако мали.

За потребе анализе структуре трошкова коришћени су стандардни подаци на основу оперативног искуства. Структура трошкова и утицај појединих категорија трошкова на цену коштања приказани су кроз уделе укупних трошкова, без навођења конкретних вредности због осетљивости података. На овај начин визуелизован је релативни удео сваке категорије у процесу третмана уља, што омогућава идентификацију најзначајнијих трошкова и процену њиховог утицаја на укупну цену коштања (слика 59).



Слика 59. Расподела специфичних трошкова у укупном трошку третмана рансформаторског уља

Са **слике 59** може се видети да највећи удео у трошковима има цена радне снаге, отуђење отпада, цена хемикалија и куповина новог уља који чине 80% од укупне цене коштања третмана уља.

Кључни технолошки параметри који утичу на ефикасност процеса и трошкове су: запремина реактора, број шаржи које се могу обрадити дневно и учесталост замене реагенса и адсорбента односно генерисање отпада. Са повећањем капацитета постројења већа количина уља би се могла обрадити у току једног радног дана што би за последицу имало смањење времена потребног за третман укупне количине уља а самим тим би се добили нижи трошкови радне снаге. Повећањем броја шаржи уља које се могу обрадити на истом реагенсу смањило би количину генерисаног отпада а самим тим и укупну цену коштања третмана. Модификацијом бар једног параметара дошло би до значајног смањења цене коштања третмана.

Према подацима доступним у литератури, за инсинерацију 1 тоне PCB контаминираног уља емитовало би се око 4 тона CO₂ [118] док би за третман уља који садржи PCB, DBDS и S8 очекивана количина CO₂ била би знатно нижа јер се уље може поново употребити као изолационо уље чиме се избегавају додатне емисије CO₂ повезане са производњом новог уља. Утицај на животну средину је мењи у односу на инсинерацију што овај процес чини еколошки прихватљивијим.

Развој технологије која омогућава потпуно уклањање PCB, DBDS и S8 из минералног изолационог уља у једном поступку има значајан економски еколошки потенцијал, јер би омогућила продужетак животног века уља и смањење количине отпада упућеног на инсинерацију.

5. ЗАКЉУЧАК

У првом делу ове дисертације анализирана је кинетика реакције између сребра и елементарног сумпора у минералном изолационом уљу, истраживање је усмерено на разумевање механизма и брзине формирања сребро сулфида на површини посребрених контаката теретне регулационе преклопке у температурном опсегу од 60 °C до 180 °C који обухвата нормалне радне температуре трансформатора и прегревање, док је други део дисертације обухватио развој екстракционо реакционе технологије за уклањање S₈ и интеграције ново развијене технологије са претходно развијеним поступком за уклањање DBDS и PCB из минералних изолационих уља од лабораторијских експеримената до индустријске пробе.

Механизам реакције S₈ са сребром у минералном уљу укључује три узастопна корака: дифузију сумпора кроз уље, адсорпцију сумпора на површини сребра и дифузију кроз слој продуката. На основу добијених резултата може се закључити да у уљима која имају низак вискозитет, дифузија у уљу не мора бити корак који ограничава брзину реакције, са друге стране сумпор не мора реаговати одмах након што дође до површине сребра или до границе између сребро сулфида и уља што може бити последица компетитивне адсорпције или формирања међупродуката. Стога се цео процес може посматрати као јединствен па је примењена кинетичка анализа реакције првог и другог реда.

Утврђено је реакција прати кинетички модел првог реда уз промену механизма на температурама изнад 150 °C. Анализирана реакција прати Аренијусову једначину у два различита температурна опсега: у нижем од 60 °C до 150 °C и други у вишем температурном опсегу од 150 °C до 180 °C. На нижим температурама, испод 150 °C, добијена енергија активације износи 23,67 kJ mol⁻¹ за реакцију првог реда, док на вишим температурама, у опсегу од 150 °C до 180 °C, израчуната енергија активације износи 160,69 kJ mol⁻¹.

Ниска вредност енергије активације у нижем температурном интервалу указује да је процес контролисан дифузијом молекула сумпора кроз минерално уље до површине сребра што значи да је транспорт сумпора кроз уље доминантан корак у укупном механизму реакције у овом температурном опсегу. Са повећањем температуре изнад 150 °C реакције показује значајно повећање енергије активације и предекспоненцијалног фактора што указује на промену механизма реакције, у том случају лимитирајући корак више није дифузија сумпора кроз уље већ дифузија кроз слој сребро сулфида који се формира на површини сребра.

Јачина хемисорпције сумпора на површини сребра повећава енергију активације реакције, овај прелаз указује на промену са реакције контролисане искључиво дифузијом на реакцију којом управља комбинација интеракција дифузије кроз филм сребро сулфида, и хемисорпције између сребра и молекула сумпора.

Ново-развијени поступак екстракционо реакционе десулфуризације применом честица бакра депонованих на површини гвожђа показао је високу ефикасност у уклањању елементарног сумпора из минералних изолационих уља.

Развој екстракционо реакционог процеса десулфуризације започет је експерименталним радом на лабораторијском нивоу, где првобитно испитана ефикасност бакра за уклањање S₈ из минералних изолационих уља.

Примена диспергованих честица бакра у елементарном стању које се добијају додатком праха елементарног гвожђа у водени раствор соли бакра показала се као веома ефикасно решење за уклањање S₈ из минералних изолационих уља.

Оптимизацијом масеног односа честица бакра у односу на уље утврђено је да је веома мала количина честица бакра, свега 0,12 мас.%, довољна да у потпуности uklони S₈ из уља при концентрацији од 15 mg/kg која представља концентрацију за 30% вишу у односу на највишу концентрацију забележену у уљима у експлоатацији.

Након завршног третмана уља са адсорбентом на бази магнезијум силиката добијају се уља са побољшаним карактеристикама у односу на почетне вредности и без промене састава чиме се добијају уља погодна за даљу експлоатацију као изолациона уља у енергетским трансформаторима.

Полиетилен гликол средње молекулске масе 400 показао се као боље решење за одабир дисперзионог агенса у односу на полиетилен гликол средње молекулске масе 200 а додатак мале количине воде у реакциону смешу значајно побољшава процес десулфуризације што је нарочито изражено при преласку са лабораторијског нивоа на експерименте на пилот постројењу.

Симулацијом шаржног поступка на лабораторијском нивоу постигнуто је потпуно уклањање S₈ из сваке шарже а добијени резултат је верификован симулацијом шаржног поступка на пилот постројењу, уклањање DBDS-а применом честица бакра депонованих на површини гвожђа због мање реактивности молекула DBDS-а не представља ефикасно решење.

Успешном интеграцијом честица бакра депонованих на површини гвожђа са претходном развијеним поступком за уклањање DBDS-а и PCB-а добија се јединствена мултифункционална технологија за симултано уклањање свих нежељених једињења из минералних уља уз истовремено побољшање карактеристика уља Испитивањем садржаја метала уљу није детектовано присуство бакра и гвожђа у уљу што потврђује ефикасност раздвајања реагенса од уља након завршетка процеса десулфуризације док је SEM - SEM анализа сребрних плочица након тестова корозије на уљу након третмана потврдила да уље није корозивно ка сребру.

Добијени резултати на пилот постројењу потврдили су претходно добијене резултате са лабораторијског нивоа и показујући чак и боље резултате што је било и очекивани услед прелаза са магнетног мешача на стубну мешалицу са пропелером чиме се обезбедило униформније и ефикасније мешање реагенса са уљем, док је испитивањем емисија у животну

средину утврђено да током експлоатације развијеног поступка не долази до емисија штетних материја у ваздух и загађења животне средине.

Испитивање кинетичких параметара процеса десулфуризације може се заључити да процес функционише у режиму који зависи од хидродинамичких услова док је укупна брзина реакције одређена низом узастопних корака који укључују пренос масе и површинску реакцију. При оптималном мешању доминантна је површинска реакција док при недовољном мешању значајно расту отпори преноса масе и тада је пренос масе сумпора до површине бакра лимитирајући ступањ.

Процес десулфуризације се може описати привидном константом првог реда која зависи од отпора преноса масе и отпора површинске реакције. При довољном мешању фаза површинска реакција постаје лимитирајући ступањ што потврђује добијена енергија активације од $79,59 \text{ kJ mol}^{-1}$, док са смањем концентрације S_8 у уљу долази до смањења градијента концентрација на граници фаза, масени флуks на граници фаза се снижава и тада дифузија кроз слој флуда до површине чврсте фазе постаје утицајнија на укупну брзину процеса што потврђује добијена нижа вредност енергије активација од $55,60 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Добијени резултати са индустријског постројења потврдили су претходно добијене резултате са пилот постројења, испитивањем утицаја процеса на животну средину доказано је да развијена технологија чиста, еколошки прихватљива и у складу са најбољом еколошком праксом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. F. Holt, M. Facciotti, P. Amaro, R. C. D. Brown, P. L. Lewin, J. A. Pilgrim, G. Wilson, and P. Jarman, "Silver corrosion in transformers," Chenzhen, China, 20-23 October. 2013, pp. 448–451. DOI: 10.1109/CEIDP.2013.6747074.
- [2] D. Kolarski, V. Vasovic, J. Jankovic, D. Mihajlovic, J. Bosnjakovic, "Postupak za uklanjanje elementarnog sumpora iz ulja energetskih transformatora - smanjenje rizika od havarija energetskih transformatora," in *14 savetovanje o elektrodistributivnim mrežama Srbije*, Kopaonik, Srbija, 2014, DOI broj: 10.46793/CIRED24.R-1.07DK.
- [3] L. Lewand and S.Reed, "Destruction of dibenzyl disulphide in transformer oil," in *in Proc. 75th Doble Client Conf*, Boston, MA, USA, May 2008, https://www.doble.com/wp-content/uploads/2008-DBDS_Destruction_Lewand_and_Reed.pdf.
- [4] A.Tamboli, F. A. Khan , "Effect of DBDS and DBPC on paper oil insulation of power transformers," *IOSR J. Elect. Electron. Eng.*, vol. 10, no. 5, pp. 19–28, 2015, pp. 19–28, 2015, doi: 10.9790/1676-10521928..
- [5] D. Kolarski, J. Janković, D. Mihajlović, N. Kovačević, J. Lukić, "Rešavanje problema eksploatacije transformatora sa korozivnim sumporom desulfurizacijom ulja primenom jake neorganske baze i organskog rastvarača," *Zbornik radova, Elektrotehnički institut Nikola Tesla*, vol. 31, pp. 113-123, 2021, <https://doi.org/10.5937/zeint31-34696>.
- [6] J. Lukic, J. Jankovic, J. Planojevic, M. Foata, C. Zieglschmid, V. Castano, and A. Briotto, "Silver sulphide in OLTCs-root causes and proactive mitigation strategies," in *in Proc. TechCo*, Sydney, NSW, Australia, May 2019.
- [7] M. Foata, K. H. Lindl, M. Da Costa, J. Lukic, J. Jankovic, and D. Mihajlovic, "Risk assessment and mitigation of corrosive sulphur other than DBDS," in *in Proc. Cigre Brazil X Workspot*, Nov. 2022.
- [8] L. Lewand., "The Role of Corrosive Sulfur in Transformers and Transformer Oil," in *Accessed: Feb. 2025. [Online]. Available: https://www.doble.com/wp-content/uploads/2002_3B.pdf*, 2002.
- [9] J. Jankovic, J. Lukic, J. Planojevic, D. Kolarski, and D. Janackovic, "Application of highly selective adsorbent in the removal of elemental sulfur and other corrosive sulfur compounds from mineral insulating oils," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 29, no. 1, pp. 54-61, Feb.2022, doi: 10.1109/TDEI.2022.3148479.
- [10] CIGRE Technical Brochure 625, "Copper Sulphide Long-Term Mitigation and Risk Assessment," CIGRE: Paris, France, 2016, ISBN 978-2-85873-328-6.

- [11] S. Samarasinghe, H. Ma, D. Martin, and T. Saha, "Investigations of silver sulfide formation on transformer OLTC tap selectors and its influence on oil properties," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 26, no. 6, pp. 1926-1943, December 2019, doi: 10.1109/TDEI.2019.008232.
- [12] A. F. Holt, M. Facciotti, P. Amaro, R. C. D. Brown, P. L. Lewin, J. A. Pilgrim, G. Wilson, and P. Jarman, "An initial study into silver corrosion in transformers following oil reclamation," in *Proc. IEEE Electr. Insul. Conf. (EIC)*, Ottawa, ON, Canada, pp. 469-472, Jun. 2013, doi: 10.1109/EIC.2013.6554290.
- [13] D. Ding; L. Yang; W. Li; Y. He; B. Deng; H. Zhang; Z. Wu, "Removal of Dibenzyl Disulfide (DBDS) by Polyethylene Glycol Sodium and Its Effects on Mineral Insulating Oil," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 121530-121539, 26 August 2019, doi:10.1109/access.2019.2937393.
- [14] CIGRE Technical Brochure 323, "Ageing of cellulose in mineral-oil insulated," in *Technical Brochures*, 2007, [Online.] Available: <https://www.e-cigre.org/publications/detail/323-ageing-of-cellulose-in-mineral-oil-insulated-transformers.html>.
- [15] V. Pejović, *Hemija u elektroenergetici - transformatorska ulja*, Beograd: Elektrotehnički institut „Nikola Tesla", 2005, ISBN 86-83349-05-5.
- [16] A. Orlović, S. Glišić, J. Lukić, "TEHNOLOGIJA DEKONTAMINACIJE IZOLACIONIH ULJA KONTAMINIRANIH POLIHLOROVANIM BIFENILIMA," *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske*, pp. 17-24, 2016, DOI: 10.7251/GHTE16VI0170.
- [17] IEC 60296, "Fluids for electrotechnical applications – Mineral insulating oils," 2020-06.
- [18] IEC 60422, "Mineral insulating oils in electrical equipment – Supervision and maintenance guidance," January 2013.
- [19] M. C. Bruzzoniti, R. M. De Carlo, C. Sarzanini, R. Maina, and V. Tumiatti, "Stability and Reactivity of Sulfur Compounds against Copper in Insulating," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 21, pp. 8675-8684, 2014, doi: 10.1021/ie4032814.
- [20] F. Scatiggio, V. Tumiatti, R. Maina, M. Pompili, R. Bartnikas, "Corrosive Sulfur in Insulating Oils: Its Detection and Correlated Power Apparatus Failures," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 23, no. 1, pp. 508-509, 2008, DOI: 10.1109/TPWRD.2007.911121.
- [21] Z. Quan, R. Jun-xing, X. Hui-li, W. Shi-zheng, "Summary of research on corrosive sulfur in oil-paper insulation system," in *2014 ICHVE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, Poznan, Poland, 2014, DOI: 10.1109/ICHVE.2014.7035480.
- [22] Z. Ghani; N. Ahmad Noorden; A. Muhamad, H. Zainuddin, "A Review on the Reclamation Technologies for Service-Aged," *Indonesian Journal of Electrical Engineering and*

Computer Science, vol. 10, no. 12, pp. 426-435, 2, May 2018, DOI: 10.11591/ijeecs.v10.i2.pp426-435.

- [23] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell and T. J. Painter,, "Aging of oil-impregnated paper in power transformers," *IEEE Transactions on power delivery*, vol. 19(1), pp. 230-239, 2004, DOI: 10.1109/TPWRD.2003.820175.
- [24] CIGRE No. 413; Task Force D1.01.12, "Insulating Oil Regeneration and Dehalogenation;," in *CIGRE Brochure*, Paris, France, CIGRE, 2010, Available online: <https://www.e-cigre.org/publications/detail/413-insulating-oil-reclamation-and-dechlorination.html>.
- [25] B. Diggin, "Elemental Sulphur in Transformer Oil," in *International Conference of Doble*, Boston, USA, 2016.
- [26] H. J. M. Dahlund, U. Lager and G. Wilson, "Understanding the presence of corrosive sulfur in previously non-corrosive oils following regeneration," in *77th Annual International Doble Client Conference*, Boston, 2010.
- [27] Q. Liu, R. Venkatasubranabian, S. Matharage, Z. Wang, "Effect of Oil Regeneration on Improving Paper Conditions in a Distribution Transformer," *Energies*, vol. 12, no. 9, p. 1655, 2019. <https://doi.org/10.3390/en12091665>.
- [28] M. A. Martins, R.M Martins, A. Peixoto, "Fuller's earth as the cause of oil corrosiveness after the oil reclaiming process," in *CIREN, 23rd International Conference on Electricity Distribution*, Lyon, 15-18 June 2015.
- [29] S. Rehman; L.M. Alhems; R. Jadim; B. A. Al Faraj; K. S. Al Mutairi; A. K. Al-Yemni, "Experimental investigation of temperature effect on corrosive sulfur formation in transformers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 24, no. 5, pp. 3201-3206, 2017, DOI: 10.1109/TDEI.2017.006024.
- [30] H. Cong, H. Pan, D. Qian, H. Zhao, Q. Li, "Reviews on sulphur corrosion phenomenon of the oil–paper insulating system in mineral oil transformer," *High voltage*, vol. 6, no. 2, pp. 171-365, 2021, <https://doi.org/10.1049/hve.2020.0060>.
- [31] A. Akshatha, J. S. Rajan, and H. Ramachandra, "Study of degradation of sulphur compounds and depletion of metal passivators during thermal ageing of mineral oil," *EEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, no. 5, pp. 2786-2797, 2015, doi: 10.1109/TDEI.2015.005099.
- [32] L. Lewand, "Dibenzyl Disulfide in Transformer Oil," January 2008, Available: https://www.researchgate.net/publication/237402877_Dibenzyl_Disulfide_in_Transformer_Oil.
- [33] S. Gao and L. Yang, "Effects of sulfur corrosion on the properties of oil–paper insulation

induced by dibenzyl disulfide," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 26, no. 4, pp. 1089-1097, 2019, doi:10.1109/TDEI.2019.007866.

- [34] R. Mina, V. Tumiatti, M. Pompili, "Corrosive sulfur effects in transformer oils and remedial procedures," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, no. 6, pp. 1655-1663, 2009, DOI: 10.1109/TDEI.2009.5361586.
- [35] M. Kohtoh, G. Ueta, S. Okabe, "Transformer insulating oil Characteristic changes observed using accelerated degradation in consideration of field transformer conditions," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 17, no. 3, pp. 808-818, 2010, DOI: 10.1109/TDEI.2010.5492254.
- [36] S. Gao, J. Li, T. Ke, Y. Liu, D. Ding, "Research on the corrosive effect of inactive sulfur on oil-paper insulation," in *2020 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, Beijing, China, 06-10 September 2020, DOI: 10.1109/ICHVE49031.2020.9280058.
- [37] S. Gao, Y. Lei, Y. Liu, C. Huang, L. Yang, "The Corrosion and Activation Mechanism of Thiophenic Sulfides in the Oil-Paper Insulation," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 32, no. 3, pp. 1353-1363, June 2025, DOI: 10.1109/TDEI.2025.3539260.
- [38] Cigre WG. A2-32, "Copper Sulphide in Transformer Insulation," Cigre, April 2009.
- [39] F. Kato, T. Amimoto, E. Nagao, N. Hosokawa, S. Toyama, and J. Tanimura, "Effect of DBDS concentration and heating duration on copper sulfide formation in oil-immersed transformer insulation," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical*, vol. 18, no. 6, pp. 1869-1876, 2011, doi: 10.1109/TDEI.2011.6118625.
- [40] P. M. Mitchinsonet, A F Holt, R C D Brown, P L Lewin, I W Croudace, G Wilson, "Investigation into the formation of copper sulphide in oil filled electrical equipment," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric*, Trondheim, Norway, 2011, doi: 10.1109/ICDL.2011.6015416.
- [41] Y. Qian and W. Su, "Research on influencing factors of corrosive sulfur attacking copper in insulating oil and prevention," *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 8, no. 6, pp. 546-549, 2013, doi:10.1002/tee.21894 .
- [42] W. Minagodage Sameera Chanaka Samarasinghe , *Preventing Transformer Failures Caused by Silver Sulphide Corrosion*, The University of Queensland, Engineering School of Information Technology and Electrical, 2022, Doctoral thesis.
- [43] J. Lukic, S. Milosavljevic, A. Orlovic, "Degradation of the Insulating System of Power Transformers by Copper Sulfide Deposition: Influence of Oil Oxidation and Presence of Metal Passivator," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 20, pp. 9600-

9608, 2010, DOI:10.1021/ie1013458.

- [44] E. Hu, L. Yang, R. J. Liao, Y. Liu, and Y. Yuan, "Effect of an electric field on copper sulphide deposition in oil-impregnated power transformers," *IET Electric Power Applications*, vol. 10, no. 3, pp. 155-160, 2016.
- [45] L. Yang, S. Gao, B. Deng, J. Tang, and J. Huang, "Effects of electric fields on copper sulfide deposition and the properties of insulating oils in oil-immersed transformers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 24, no. 5, pp. 2847-2853, 2017, doi:10.1109/TDEI.2017.005970.
- [46] S. C. Samarasinghe, D. Martin, H. Ma and T.K. Saha, "A Review on Influencing Factors of Sulphur Corrosion and Metal Passivation in Power Transformers," in *2017 Australasian Universities Power Engineering Conference (AUPEC)*, Melbourne, Australia, 2017, DOI:10.1109/AUPEC.2017.8282416.
- [47] G. Russ, "Electrical Characteristics of Contacts Contaminated with Silver Sulfide Film," *IEEE Transactions on Parts, Materials and Packaging*, vol. 6, no. 7, pp. 129-137, 1970, DOI: 10.1109/TPMP.1970.1136268.
- [48] J. Lukic at. all, "Silver Corrosion in Liquid-filled Transformers," *Cigre Science and Engineering*, October, 2025, <https://cse.cigre.org/cse-n038/silver-corrosion-in-liquid-filled-transformers.html>.
- [49] Cigre Working group A2.40 , "Copper Sulphide long-term Mitigation and Risk Assessment," Cigre, 2015.
- [50] R. Martinez, C.N. Fares, D. Vidal and C. Chiarella, "Investigating Cause of Failure in a 500 kV transmission Transformer," in *My Transfo 2012*, Turin, Italy, 2012.
- [51] Y. Yuan, X. Gao, J. Zhou, G. Liu, X. Kuang, L. Yang, R. Liao, "A review: Research on corrosive sulphur in electrical power equipment," *High Voltage*, vol. 7, no. 2, pp. 209-221, 2021, <https://doi.org/10.1049/hve2.12155>.
- [52] A.P. Bramantyo, S. Serra, A. Cavallini and G. C. Montanari , " hermal ageing and corrosive sulphur effect on partial discharge and electrical conductivity of oil impregnated paper," in *In Proceedings International Conference 2014 International Conference on Power Engineering and Renewable Energy*, Bali, 2014.
- [53] R. Liao,E. Hu, L. Yang, Y. Yuan, "Space charge behavior in paper insulation induced by copper sulfide in high-voltage direct current power transformers," *Energies*, vol. 8, no. 8, pp. 8110-8120, 2015, <https://doi.org/10.3390/en8088110>.
- [54] M. Dahlund, and CIGRE SC A2 Committee, "Failures due to copper sulphide in transformer insulation," *Energize* 4, pp. 20-32, 2006, online

<https://www.peww.dk/Failures%20due%20to.pdf>, access 5.02.2026..

- [55] Y. Yuan, D. Yizheng, Z. Jiang, D. Bangfei, L. Ruijin, "Effect of corrosive sulfide deposition on thermal conductivity of insulating paper," in *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, Toronto, ON, Canada, 2016, DOI 10.1109/CEIDP.2016.7785566.
- [56] H. Prsnadianta, S. Harjo, A. Cavallini, G. Carlo Montanari, "The investigation of copper sulphide effect on paper impregnated oil," in *Conference: 2015 7th International Conference on Information Technology and Electrical Engineering*, Chiang Mai, Thailand, October 2015, DOI:10.1109/ICITEED.2015.7408938.
- [57] R. Maina, V. Tumiatti, M. Pompili, R. Bartnikas, "Dielectric Loss Characteristics of Copper-Contaminated Transformer Oils," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 25, no. 3, pp. 1673-1677, 2010, DOI 10.1109/TPWRD.2010.2043693.
- [58] Y. Qian, Y. Zhao, L. Li, S. Fan, "Diagnosis and Remedial Procedure of Transformer Insulation Resistance Decline Induced by Deteriorated Oil," in *2018 International Conference on Power System Technology (POWERCON)*, Guangzhou, China, 06-08 November 2018, DOI 10.1109/POWERCON.2018.8602020.
- [59] S. Ren; J. Wu, L. Pu, G. Huang, X. Zhao, Z. Ju, "Research on some related mechanisms of corrosive sulfur problems in mineral oils," in *2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, Sydney, NSW, Australia, 19-22 July 2015, DOI 10.1109/ICPADM.2015.7295210.
- [60] J. Li, Z. He, L. Bao, L. Yang, "Influences of Corrosive Sulfur on Copper Wires and Oil-Paper Insulation in Transformers," *Energies*, vol. 4, no. 10, pp. 1563-1573, 12 October 2011, <https://doi.org/10.3390/en4101563>.
- [61] H. Cong, M. Zhang, Q. Li, "Study on Sulfide Distribution in the Operating Oil of Power Transformers and Its Effect on the Oil Quality," *Applied Sciences*, vol. 8, no. 9, p. 1577, 7 September 2018, <https://doi.org/10.3390/app8091577>.
- [62] IEC 62535 , "Insulating Liquids – Test Method for Detection of Potentially Corrosive Sulphur in Used and Unused Insulating Oil," October 2008..
- [63] D. Kolarski, J. Lukić, V. Vasović, J. Janković, D. Mihajlović, I. Mitrović, M. Đorđević, "Korozija srebrnih kontakata teretne regulacione preklopke i mere mitigacije," in *37. savetovanje CIGRE Srbija (2025)*, Kopaonik, Srbija, 2025, DOI: 10.46793/CIGRE37.A2.03.
- [64] DIN 51353:2021-06, "Testing of insulating oils – Detection of corrosive sulfur – Silver strip test," 2021.
- [65] ASTM D1275-15, "Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating

Liquids.," 2015.

- [66] IEC 62697-1:2012, "Test methods for quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids - Part 1: Test method for quantitative determination of dibenzyl disulfide (DBDS)," 2012.
- [67] Technical committee TC 10 Fluids for electrotechnical applications, "IEC TR 62697-2:2018 - Test methods for quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids - Part 2: Test method for quantitative determination of total corrosive sulfur (TCS)," 2018-02-14.
- [68] IEC TR 62697- part 3, "Test method for quantitative determination of elemental sulfur," 2017.
- [69] S. Serra, M. Fattori, G. Carlo Montanari, P. Morshuis, "A new advanced Sensor for Corrosive Sulphur Detection and monitoring," in *IEEE International Conference on Liquid Dielectrics*, Bled, Slovenia, 2014.
- [70] M.S. Ahmad Khiar, R.C.D. Brown, P.L. Lewin, "Sacrificial copper strip sensors for sulfur corrosion detection in transformer oils," *Measurement*, vol. 148, p. 106887, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.106887>.
- [71] M.S. Ahmad Khiar, R.C.D. Brown, P.L. Lewin, "Effect of Temperature Changes on Tine Film Sacrificial Copper Strips due to Sulfur Corrosion," in *2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, Cancun, Mexico, 2018, DOI:10.1109/CEIDP.2018.8544883.
- [72] J. J. Erbrink, "On-load tap changer diagnosis - an off-line method for detecting degradation and defects: Part 1," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 26, no. 5, pp. 49-59, 2010.
- [73] D. Dohnal, "On-load tap changers for power transformers," [online] Available:<https://www.reinhausen.com/fr/XparoDownload.ashx?raid=58092>. accessed [5.02.2026].
- [74] S. Samarasinghe, L. Naranpanawe, D. Martin, H. Ma and T. K. Saha, "Finite Element Analysis on On-load Tap Changer (OLTC) Tap Selector Electrical Breakdown Mechanism Caused by Silver Sulphide Corrosion," in *2019 IEEE Power & Energy Society General Meeting (PESGM)*, Atlanta, GA, USA, 2019, DOI 10.1109/PESGM40551.2019.8973593.
- [75] Y. Z. Y. Ghazali, "Managing on-load tap changer life cycle in tenaga nasional berhad (TNB) distribution power transformers," *CIREN - Open Access Proceedings Journal*, vol. 2017, no. 1, pp. 303-307, 2017.
- [76] M. Azhar Abdul Aziz, M. Aizam Talib, R. Arumugam, "Diagnosis of On-Load Tap Changer (OLTC) Using Dynamic Resistance Measurement," in *2014 IEEE 8th International Power*

Engineering and Optimization Conference, Langkawi, Malaysia, 2014 , DOI 10.1109/PEOCO.2014.6814479.

- [77] J.J. Erbrink, E. Gulski, J.J. Smit, "Experimental Model of Aging Mechanisms of On-Load Tap Changer Contacts," in *IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnostic*, Beijing, China, 2008, DOI 10.1109/CMD.2008.4580273.
- [78] S. Gao, X. Zeng and G. Zhang, "Effects of Metal Passivator Degradation on the Dissolved Gases Characteristics of Oil in Oil-immersed Transformers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 28, no. 5, pp. 1735 - 1742, 2021, DOI 10.1109/TDEI.2021.009524.
- [79] M. Matejkova, F. Kastanek, Y. Maleterova, V. Kuzilek, L. Kosanova, and O. Solcova, "Removal of corrosive sulfur from insulating oils by natural sorbent and liquid-liquid extraction," *EEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*, vol. 24, no. 4, pp. 2383-2389, 2017, doi: 10.1109/TDEI.2017.006660.
- [80] J. Jankovic; J. Lukic; D. Kolarski; Đ. Veljović; Ž. Radovanović; S. Dimitrijević, "Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Studies of Elemental Sulfur Removal from Mineral Insulating Oils Using Highly Selective Adsorbent," *Materials*, vol. 16, p. 3522, 2023, <https://doi.org/10.3390/ma16093522>.
- [81] S. Barata Garcia, *Prevention of silver corrosion issues in oil-filled power transformers- Selective approaches for elemental sulfur quantification and its removal from mineral insulating oil*, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Southampton Faculty of Engineering and Physical Sciences, December 2021.
- [82] J. Lukić; D. Nikolić; V. Mandić; S. Glisić; D. Antonović; A. Orlović, "Removal of Sulfur Compounds from Mineral Insulating Oils by Extractive Refining with N-Methyl-2-Pyrrolodone," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 12, pp. 4472-4477, 2012, <https://doi.org/10.1021/ie300450e>.
- [83] A. M. Abdul-Halim; M. J. Y. Kheder, "Effect of extraction temperature and solvent to oil ratio on viscosity index of mixed me-dium lubricating oil fraction by using solvent extraction," *Iraqi J. Chem. Pet. Eng*, vol. 10, pp. 35-42, 2009.
- [84] A. Akshatha, J. Sundara Rajan, H. Ramachandra, "Laboratory validation of method of solvent extraction for removal of sulphur compounds from mineral oil," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, no. 5, pp. 2572-2580, 2015, DOI 10.1109/TDEI.2015.005100.
- [85] J. Lukić, "Proces za simultano uklanjanje tragova polihlorovanih bifenila, antikoroziivnu desulfurizaciju i regeneraciju mineralnih izolacionih ulja". R. Serbia Patent 53510, 2014.

- [86] J. Andersson, U. Holwitt , "An advantageous reagent for the removal of elemental sulfur from environmental samples," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* , vol. 350, pp. 474-480, 1994, DOI <https://doi.org/10.1007/BF00321792>.
- [87] M. Blumer, "Removal of Elemental Sulfur from Hydrocarbon Fractions," *Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 7, pp. 1039 - 1041, 1957, <https://doi.org/10.1021/ac60127a014>.
- [88] J. G. J. Donnel, "Method of removing elemental sulfur from hydrocarbon fuel". United States Patent US4149966A, 22 06 1978.
- [89] S. J. P. G. B. H. G. P Richard, "Treatment of hydrofined petroleum distillates with copper". United States Patent US2768932A, 17 08 1953.
- [90] E. C. P. INC, "Sulfur and mercaptan removal from hydrocarbon streams containing reactive unsaturates". United States Patent WO9428089A1, 27 05 1994.
- [91] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, New York, USA: John Wiley & Sons: Hoboken, 1998, ISBN 0-471-25424-X.
- [92] H.S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Pearson Education, 1986.
- [93] B. T. Reagor and J. D. Sinclair, "Tarnishing of Silver by Sulfur Vapor: Film Characteristics and Humidity Effects," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 701, pp. 701-705, 1981, DOI 10.1149/1.2127485.
- [94] R. T, Foley; W. Xorrill and S. J.Wisslow, "The mechanism of the reaction between silver and sulfur in mineral oil," *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 54, no. 9, pp. 1281-1292, 1 September 1950, doi: 10.1021/j150483a004.
- [95] A. Roy, M. Walter, "Diffusion of Silver in Silver Sulfide," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, no. 2, pp. 223-226, 1959, DOI: 10.1021/j150572a021.
- [96] Y. Huo, S.W. Fu, Y.L. Chen, C.C. Lee, "A reaction study of sulfur vapor with silver and silver–indium solid solution as a tarnishing test method," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , vol. 27, pp. 10382-10392, 2016, <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5124-y>.
- [97] P.S. Puri, J.M. deMan, "Determination of Mass Transfer Coefficients in Liquid Phase Heterogeneous Hydrogenations," *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, vol. 10, no. 1, pp. 53-55, 1977, [https://doi.org/10.1016/S0315-5463\(77\)73437-6](https://doi.org/10.1016/S0315-5463(77)73437-6).
- [98] B.M. Thethwayo, A.M. Garbers-Craig, "Laboratory scale investigation into the corrosion of copper," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 3068-3074, 2011.
- [99] R. Blachnik, A. Müller, "The formation of Cu₂S from the elements: II. Copper used in form of foils," *Thermochimica Acta*, vol. 366, no. 1, pp. 47-59, 2001,

[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00711-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00711-5).

- [100] Kinetics of copper sulfidation at temperatures 570–1123 K, "I. Bartkiewicz, A. Stokłosa," *Oxidation of Metals*, vol. 25, pp. 305-318, June 1986, <https://doi.org/10.1007/BF01072911>.
- [101] R. Blachnik, A. MuÈller, "The formation of Cu₂S from the elements I. Copper used in form of powders," *Thermochimica Acta*, vol. 361, no. 1-2, pp. 31-52, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00545-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00545-1).
- [102] D. Vollath, F. Fischer, D. Holec, "Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure," *Beilstein Journal Nanotechnology*, vol. 9, pp. 2265-2276, 2018, <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211>.
- [103] E. Paul, V. Atiemo-Obeng, S. Kresta, Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, John Wiley & Sons, Inc., 14 November 2003, DOI:10.1002/0471451452.
- [104] IEC 61619, *Insulating liquids - Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) - Method of determination by capillary column gas chromatography*, 1997-04-10.
- [105] D. Kolarski, J. Lukic, J. Jankovic, S. Glisic, "Kinetic Analysis of the Reaction of Silver with Elemental Sulfur in Mineral Insulating Oil," *Materials*, vol. 18, no. 16, p. 3771, 2025, <https://doi.org/10.3390/ma18163771>.
- [106] C. Wagner, "Über die Natur des elektrischen Leitvermögens von α -Silbersulfid," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, , vol. 21, no. 1, pp. 42-47, 1933, <https://doi.org/10.1515/zpch-1933-2106>.
- [107] H. Reinhold, H. Möhring, "Bildungsgeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 28B, no. 1, pp. 178-188, 1935, <https://doi.org/10.1515/zpch-1935-2818>.
- [108] C. Sievers, Y. Noda. L. Qi, E., R. Albuquerque. S. Scott, "Phenomena Affecting Catalytic Reactions at Solid-Liquid Interfaces," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 12, pp. 8286-307, 2016, <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02532>.
- [109] D. Freeman, J. Doll, "The influence of diffusion on surface reaction kinetics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, pp. 6002-6009, 1983, <https://doi.org/10.1063/1.444616>.
- [110] C. Bamford, C. Tipper, R. Compton, "hapter 2 diffusion-controlled reactions in solution," in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Amsterdam, Elsevier, 1985, pp. 3-45.
- [111] R.C. Baetzold, A.G. Somorjai, G.A., "Preexponential factors in surface reactions," *Journal of Catalysis*, vol. 45, no. 1, pp. 94-150, 1976, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90059-2).

- [112] X. Li, T. Yuan, Y. Yang. J. Chen , "Novel copper/PEG-400 catalyst systems for chemoselective S- and N-arylation of 2-mercaptobenzothiazole," *Tetrahedron*, vol. 70, no. 51, pp. 9652-9660, 23 December 2014, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.10.075>.
- [113] D. Kolarski, "Desulphurisation process". UK Patent GB2631809B, 15 01 2025.
- [114] D. Kolarski, "Desulphurization process". Serbia Patent RS20230532, 12 07 2023.
- [115] Sigma-Aldrich, "<https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/aldrich/12310>," $\geq 99\%$, powder (fine), reduced, CAS Number: 7439-89-6.
- [116] I. Bartkowicz and A. Stoklosa, "Kinetics of Copper Sulfidation at Temperatures 570-1123 K," *Oxidation of Metals*, vol. 25, no. 5/6, pp. 305-318, 1986, doi:10.1007/bf01072911 .
- [117] D. Kolarski; J. Lukić; J. Janković; S. Glišić; A. Orlović, "Process for Simultaneous Removal of S8, DBDS, and PCBs From Mineral Insulating Oils," *IEEE Access*, vol. 13, pp. 126780-126788, 2025, doi: 10.1109/ACCESS.2025.3589171.
- [118] C. González, D. Bolaños Guerrón, "Economic feasibility proposal for treatment and/or disposal technologies of dielectric oils contaminated with PCB," *Heliyon*, vol. 7, no. 2, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05838>.
- [119] UNEP Secretariat of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, "Updated general technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs)," Geneva, , 2025, chrome-extension://efaidnbmninnibpcjpcglclefindmkaj/<https://www.basel.int/portals/4/basel%20convention/docs/pub/techguid/tg-pops.pdf>.

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Дејан Коларски, маст. инж. техн. рођен је 24. децембра 1993. године у Панчеву. Школске 2012. године започиње основне академске студије на Технолошко-металуршком факултету, смер Хемијско инжењерство - Органска хемијска технологија. Основне академске студије завршава у септембру 2018. године, са просечном оценом 7,96. Мастер студије на истом факултету, смер Хемијско инжењерство, уписује 2018. и завршава у септембру 2019. године. Од 2018. године запослен је на Електротехничком институту 'Никола Тесла' у Београду, у склопу специјализоване Лабораторије за испитивање минералних изолационих уља и папира. Почетком школске године 2019/2020. започиње школовање на докторским академским студијама, студијски програм Хемијско инжењерство. У оквиру докторских студија положио је све испите предвиђене студијским планом и програмом са просечном оценом 8.45, завршни испит је одбранио са оценом 10.

Дејан Коларски се бави истраживањем из области деривата нафте, десулфуризације минералног изолационог уља у оквиру истраживачког задатка Лабораторије и бавио се развојем нове технологије за уклањање елементарног сумпора из минералних изолационих уља. Одлуком научног већа Електротехничког института Никола Тесла, Дејан је 2019. године изабран у звање истраживач приправник, тренутно Дејан има стручно звање, стручни сарадник.

Дејан Коларски је до сада објавио: један рад у врхунском међународном научном часопису категорије M21, три рада у истакнутом међународном научном часопису категорије M22, један рад у међународном научном часопису категорије M23, један рад у зборнику са међународног скупа штампаног у целини категорије M33, два рада у националном часопису категорије M53 и два рада са скупа националног значаја штампано у целини M63. Аутор је регистрованог патента на међународном нивоу M91, објављеног патента на међународном нивоу M93 и објављеног патента на националном нивоу M94.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Дејан (Миодраг) Коларски

Број индекса 4025/2019

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Процеси деградације изолационог система енергетских трансформатора у присуству елементарног сумпора и развој технологије екстракционо реакционе десулфуризације

- 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, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____Дејан (Миодраг) Коларски

Број индекса _____4025/2019

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада _____Процеси деградације изолационог система енергетских трансформатора у присуству елементарног сумпора и развој технологије екстракционо реакционе десулфуризације

Ментор др Сандра Глишић, доцент

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, _____

Изјава о коришћењу

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

Процеси деградације изолационог система енергетских трансформатора у присуству елементарног сумпора и развој технологије екстракционо реакционе десулфуризације

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