

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena M. Lukić

**PROCESI DEGRADACIJE PAPIRNO-ULJNE IZOLACIJE
ENERGETSKIH TRANSFORMATORA**

**I RAFINACIJA DEGRADIRANIH MINERALNIH
IZOLACIONIH ULJA EKSTRAKCIJOM TEČNO-TEČNO
SA N-METIL-2-PIROLIDONOM**

Doktorska Disertacija

Beograd, 2013

**University of Belgrade
Faculty of Technology and Metallurgy**

Jelena M. Lukić

**DEGRADATION PROCESSES OF POWER
TRANSFORMER PAPER/OIL INSULATION AND
REFINING OF MINERAL INSULATING OIL USING N-
METHYL-2-PIRROLIDONE SOLVENT EXTRACTION**

Doctoral Disertation

Belgrade, 2013

MENTOR:

Dr Dušan Antonović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

KOMISIJA:

Dr Dušan Antonović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Sava Veličković, docent

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Zoran Radaković, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički fakultet

Datum odbrane:

*Ovaj rad posvećujem mom ocu Miletu Orloviću
za nesebičnu ljubav koju mi je za života davao
uključujući i ljubav prema hemijsko-tehnološkoj struci*

Zahvaljujem se

*majci Ljeposavi i suprugu Ivanu na velikoj podršci
i posebno bratu, prof. Dr. Aleksandru Orloviću na pomoći u
naučno-istraživačkom radu tokom izrade disertacije*

*direktoru Elektrotehničkog instituta Nikola Tesla, Dr. Draganu
Kovačeviću i direktoru centra „Elektromerenja“, Srđanu
Milosavljeviću na dugogodišnjoj podršci u istraživanju i razvoju
hemijsko-tehnološke struke primenjene u elektrotehnici
kao i svim saradncima i kolegama laboratorije za ispitivanje
izolacionih ulja Elektrotehničkog instituta Nikola Tesla*

Procesi degradacije papirno/uljne izolacije energetskih transformatora i rafinacija degradiranih mineralnih izolacionih ulja ekstrakcijom tečno-tečno sa N-metil-2-Pirolidonom

Rezime: Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su fenomeni degradacije papirno-uljne izolacije energetskih transformatora, u uslovima povišenih temperatura, u prisustvu kiseonika i pod katalitičkim dejstvom metala. Istraživački rad je bio usmeren u dva pravca. Prvi deo istraživanja je obuhvatao proučavanje mehanizama oksidativne degradacije mineralnih izolacionih ulja, kao i degradacije jedinjenja sumpora čiji su produkti elektro-provodna jedinjenja koja pogoršavaju dielektrične osobine papirno-uljne izolacije. Ispitan je uticaj temperature, kiseonika, hemijskog sastava ulja i prisustva antioksidanata na formiranje bakar (I) sulfida u papirnoj izolaciji. Postuliran je mehanizam stvaranja bakar (I) sulfida u papiru. Bakar (I) sulfid u papiru nastaje kada su ulju prisutna reaktivna jedinjenja: disulfidi, merkaptani i elementarni sumpor, npr. dibenzil disulfid, uz optimalnu količinu kiseonika, od 0.2 do 1% u ulju, na temperaturama iznad 80°C. Reakcija se odvija preko uljno-rastvornih intermedijera bakra, koji se absorbuju u papiru, gde dolazi do reakcije sa jedinjenjima sumpora. Sa povećanjem temperature dolazi do povećanja brzine reakcije. U uslovima povećane koncentracije kiseonika u ulju na temperaturama do i oko 120°C degradacija dibenzil disulfida nije praćena stvaranjem bakar (I) sulfida, već dominira oksidativni mehanizam razgradnje disulfida uz formiranje oksida sumpora i oksidne kiseline i stvara se veća količina oksida bakra. Međutim, na temperaturama oko 150°C i iznad, povećanje koncentracije kiseonika dovodi do povećanog izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru. Oksidacija ulja i dodataka inhibitora oksidacije ulju dovodi do povećanog izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru, zbog povećane proizvodnje uljno-rastvornih jedinjenja bakra koji se absorbuju u papiru, kao i zbog povećanja reaktivnosti određenih oksigenovnih derivata jedinjenja sumpora.

Drugi pravac istraživanja bio je u oblasti ispitivanja primenljivosti tehnika mitigacije za rešavanje pojave sulfida metala u izolacionom sistemu transformatora. Ispitana je

efikasnost metal pasivatora (aminski derivat toluil triazola) u inhibiciji formiranja bakar (I) sulfida na bakru i papirnoj izolaciji, u okviru nekoliko eksperimentalnih postupaka. Istraživani su fenomeni absorpcije metal pasivatora u papiru i efikasnost absorbovanog metal pasivatora u sprečavanju taloženja bakar (I) sulfida u papiru. Ustanovljeno je da je aaminski derivat toluil triazola efikasan za pasiviranje bakra, što je utvrđeno dugoročnom inhibicijom stvaranja bakar (I) sulfida u toku zagrevanja na 140°C i 150°C u prisustvu manje i veće količine kiseonika i ukupnog sadržaja kiselina u ulju. Zaštitna funkcija metal pasivatora je duža u sistemu sa niskim sadržajem kiseonika i kiselina u ulju. Aaminski derivat toluil triazola absorbuje se u papiru i ima zaštitnu funkciju u sprečavanju nastanka bakar (I) sulfida u papiru.

Druga tehnika mitigacije koja je bila predmet istraživanja je primena procesa solventne ekstrakcije za uklanjanje polarnih produkata oksidacije ulja i organskih sumpornih jedinjenja, koja imaju afinitet ka stvaranju elektro-provodnih filmova bakar (I) sulfida na bakarnom provodniku i papirnoj izolaciji. Proces solventne ekstrakcije sa izabranim solventom (N-metil-2 pirolidon - NMP) primenjen je korišćenjem optimalnih procesnih parametara kao što su: temperature ekstrakcije (40-50-60°C), broj podova (3) i maseni udeo vode u NMP (1%), kao i udeo rastavrača u odnosu na ulje (120 vol%).

Rezultat istraživačkog rada u ovom domenu je visoko efikasna ekstrakcija sumpornih jedinjenja iz ulja i to dibenzil disulfida, korišćenjem N-metil-2-pirolidona u mešavini sa vodom kao ko-solventom, za dobijanje rerafinisanog ulja koje ne sadrži dibenzil disulfid, nema afinitet ka stvaranju sulfida metala, ima dobre izolacione osobine i oksidacionu stabilnost.

Ključne reči: transformatorsko ulje, korozivni sumpor, dibenzil disulfid, bakar (I) sulfid, inhibitor oksidacije, metal pasivator ekstrakcija, NMP.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Hemijska tehnologija

UDK broj:

Degradation Processes of Power Transformer Paper/oil Insulation and Refining of mineral insulating oil using N- methyl-2-Pyrrolidone solvent extraction

Abstract: Scope of this phd research was investigation of ageing phenomena of mineral insulating oil under influence of temperature in presence of oxygen and metal catalysts. Research was oriented in two areas. First area had covered investigation of degradation mechanism of sulphur compounds with high propensity for metallic sulphides formation which are highly conductive compounds, insoluble in the oil. Deposits of copper sulphide on copper and in paper insulation lower down dielectric properties of insulation system. Postulated mechanism of copper sulphide formation is conducted through formation of soluble copper compounds which are absorbed in the paper, where reaction with sulphur compounds takes place, followed by formation of copper sulphide. Reactive sulphur compounds with highest propensity for copper sulphide formation are: disulphides, thiols and elemental sulphur. In conditions of low to moderate oxygen content in the oil (0.2-1%), dibenzyl disulphide produce copper sulphide, starting from 80°C onwards. With increase of temperature rate of reaction is increased. When oxygen content in the oil is increased from 1% up to 3%, copper sulphide is not formed at temperatures up to and around 120°C, since dibenzyl disulphide is decomposed through oxidative path, producing sulphur oxides and oxy acids. In these conditions copper oxides are formed with high yield. At 150°C, copper sulphide is produced as major product and increase of oxygen content in the oil have contributed to increased copper sulphide deposition in the paper. Oil oxidation and addition of oxidation inhibitor contribute to increased copper sulphide deposition in the paper, by increase of oil soluble copper compounds formation and absorption in the paper and increase of reactivity of certain classes of sulphur oxygenated derivatives.

Second research area covered investigation of applicability and efficiency of mitigation techniques for corrosive sulphur problem, such as: addition of metal passivator and oil treatment for removal of corrosive sulphur from the oil. Addition of metal passivator was found to be highly efficient in inhibiting copper sulphide deposition after prolonged

heating tests at 140°C and 150°C in conditions of low and high oxygen content with oils having low and high acidity. Longer protective function against copper sulphide deposition was obtained with non-oxidized oil with low acidity and in conditions of low oxygen content in comparison to aged oil and conditions of high oxygen content. Metal passivator is absorbed in the paper and it has a protective function against copper sulphide deposition in the paper. Oil treatment using solvent extraction process with N-methyl-2-Pyrrolidone was found to be efficient in removal of dibenzyl disulphide. using optimal process parameters: extraction temperatures of 40°C, 50°C and 60°C, solvent to oil ratio of 120%vol. and 1% of water in solvent mixture with NMP for corrosive oils refining. Rerefined oils were free of DBDS, non-corrosive with improved insulating properties and good oxidation stability.

Key words: transformer oil, corrosive sulphur, dibenzyl disulphide, copper sulphide, oxidation inhibitor, metal passivator, solvent extraction, NMP.

Scientific Area: Chemistry and chemical technology

Specific Scientific Area: Chemical technology

UDK number:

SADRŽAJ

1	UVOD	1
1.1	MINERALNA IZOLACIONA ULJA	3
1.1.1	Proizvodnja i hemijski sastav mineralnih izolacionih ulja.....	4
1.1.2	Antioksidanti i Metal Pasivatori	10
1.1.3	Procesi i parametri degradacije uljno/papirne izolacije transformatora.....	19
1.1.4	Mehanizam oksidacije ulja.....	25
1.2	SULFIDI METALA U IZOLACIONOM SISTEMU TRANSFORMATORA	31
1.2.1	Reaktivna sumporna jedinjenja i formiranje sulfida metala	32
1.2.2	Mogući scenariji havarije i mehanizam dielektričnog proboja.....	41
1.2.3	Metode detekcije sulfida metala u izolacionom sistemu transformatora u pogonu.....	43
1.3	POSTUPCI MITIGACIJE SULFIDA METALA U IZOLACIONOM SISTEMU.....	49
1.3.1	Dodatak metal pasivatora.....	49
1.3.2	Postupci obrade ulja i uklanjanje korozivnog sumpora	54
1.3.3	Solventna ekstrakcija N-metil-2-Pirolidonom	61
2	EKSPERIMENTALNI DEO	67
2.1	Materijali i reagensi	68
2.2	Analitičke Metode.....	72
2.2.1	Ispitivanje oksidacione stabilnosti ulja prema IEC 61125 (metode B i C).72	
2.2.2	Test metoda za određivanje korozivnih jedinjenja sumpora - Korozija bakarnog provodnika obmotanog papirnom izolacijom prema IEC 62535/2008.....	74
2.2.3	Test metoda ispitivanja korozije srebrne trake - prema DIN 51353	76
2.2.4	Određivanje koncentracije disulfida i merkaptana - potenciometrijska titracija	78
2.2.5	Određivanje dibenzil disulfida metodom Gasne hromatografije sa EC detektorom prema IEC 62697-1	81
2.2.6	Određivanje sadržaja aromatskih, parafinskih i naftenskih ugljovodonika	84
2.2.7	Određivanje koncentracije derivata furana u ulju metodom tečne	

	hromatografije prema IEC 61198	86
2.2.8	Određivanje koncentracije rastvorenog bakra u ulju metodom jon induktivne plazme – Atomska emisiona spektrometrija (ICP-AES)	87
2.2.9	Određivanje koncentracije bakra u papiru metodom atomske absorpcione spektorfotometrije AAS	88
2.2.10	Određivanje sadržaja aditiva u ulju prema metodi IEC 60666: koncentracija metal pasivatora metodom HPLC i inhibitora fenolnog tipa metodom FTIR	89
2.2.11	Određivanje stepena polimerizacije papira prema IEC 60450.....	92
2.3	Eksperimentalni postupak	94
2.3.1	Oksidacija ulja i izdvajanje bakar sulfida u papiru: test metoda.....	94
2.3.2	Absorpcija bakra u papiru: izdvajanje bakra u uslovima bogatim kiseonikom - OCD test.....	96
2.3.3	Izdvajanje bakar sulfida u papiru - uticaj kiseonika i hemijskog sastava ulja:modifikovana test metoda IEC 62535.....	97
2.3.4	Efikasnost metal pasivatora u sistemu bakar-papir-ulje: produženi IEC 62535 test	98
2.3.5	Postupak solventne ekstrakcije trostepenim istostrujnim postupkom sa N-metil -2-pirolidonom.....	101
3	REZULTATI I DISKUSIJA	104
3.1	Parametri stvaranja bakar sulfida u papiru.....	105
3.1.1	Oksidacija ulja i izdvajanje bakar sulfida u papiru	105
3.1.2	Absorpcija bakra u papiru: izdvajanje bakra u uslovima bogatim kiseonikom - OCD test.....	112
3.1.3	Mehanizmi degradacije dibenzil disulfida i stvaranje bakar (I) sulfida u papiru	114
3.1.4	Izdvajanje bakar sulfida u papiru - uticaj kiseonika i hemijskog sastava ulja.....	117
3.1.5	Izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru - uticaj antioksidanata fenolnog tipa i aromatskih alkohola	131
3.2	Efikasnost metal pasivatora u sistemu bakar-papir-ulje	138
3.2.1	Absorpcija metal pasivatora u papiru: Efikasnost u inhibiciji izdvajanja	

	bakar sulfida	139
3.2.2	Sporedni efekti absorpcije metal pasivatora u papiru: sadržaj 2-furfurala i gasova u uljima koja sadrže metal pasivator.....	146
3.3	EKSTRAKCIJA SUMPORNIH JEDINJENJA NMP-om.....	153
3.3.1	Parametri procesa solventn ekstrakcije NMP-om.....	153
3.3.2	Efikasnost procesa solventne ekstrakcije NMP-om za uklanjanje DBDS-a iz ulja.....	154
3.3.3	Karakteristike rerafinisanih ulja: korozivnost i oksidaciona stabilnost	162
4	ZAKLJUČAK	165
5	LITERATURA.....	172

1 UVOD

Istraživanja fenomena degradacije papirno-uljne izolacije u električnoj opremi su poslednjih decenija veoma zastupljena. Promene u konstrukciji električne opreme, prevashodno smanjenje dielektričnih rastojanja u aktivnom delu i izolacionom sistemu energetskih transformatora dovele su do povećanja termičkih i električnih napreznja izolacionog sistema, što je još više postalo izraženo u uslovima povećanih zahteva za isporučenom električnom energijom, te posledično povećanim opterećenjem transformatora. Ove promene dovele su do primene novih konstrukcionih materijala i zahteva za većim kvalitetom konvencionalnih mineralnih izolacionih ulja, koja se dominantno primenjuju. Takođe, pojavile su se nove izolacione tečnosti, sintetske i na bazi biljnih ulja. Međutim, u poslednjoj deceniji značajan broj havarija transformatora bio je u povezan sa degradacijom ulja, tj. sumpornih jedinjenja u ulju i stvaranjem sulfida metala u papirnoj izolaciji namotaja. Predmet naučno-istraživačkog rada u okviru ove disertacije su procesi degradacije mineralnih izolacionih ulja, posebno fenomeni degradacije jedinjenja sumpora. Sulfidi metala imaju izražen provodni karakter, snižavaju dielektrične osobine čvrste izolacije, pa mogu biti uzročnici proboja u izolacionom sistemu transformatora.

U uvodnom delu disertacije opisano je stanje tehnike vezano za problematiku ispitivanja korozivnosti ulja, tj. afiniteta ulja ka izdvajanju sulfida metala, kvantifikaciju reaktivnih sumpornih jedinjenja, mehanizam nastanka bakar (I) sulfida i mehanizme dielektričnog proboja. Pored navedenih, važna oblast koja se intenzivno istražuje su tehnike mitigacije, tj. procesi i postupci kojima se rešavaju problemi korozivnog sumpora u ulju. To su procesi obrade ulja kojima se mogu ukloniti sumporna jedinjenja i primena metal pasivatora u zaštiti metala, prevashodno bakra.

U eksperimentalnom delu dat je opis analitičkih metoda i eksperimentalnih tehnika primenjenih u ovoj doktorskoj disertaciji, koji prati prikaz rezultata i diskusija, sa zaključkom u kome je dat zbirni prikaz i tumačenja svih rezultata ove doktorske disertacije.

Naučni doprinos ove doktorske disertacije u odnosu na postojeće stanje tehnike ogleda se u dve oblasti.

Prva istraživačka oblast se odnosila na istraživanje mehanizma degradacije disulfida i mehanizam nastanka bakar (I) sulfida u papirnoj izolaciji u prisustvu kiseonika. U međunarodnim naučnim i stručnim krugovima, kroz referentnu literaturu predloženi su različiti mehanizmi degradacije disulfida, ali bez sveobuhvatnog sagledavanja uticaja prisustva kiseonika i temperature. Kao rezultat predmetne disertacije, postuliran je mehanizam degradacije dibenzil disulfida u funkciji temperature i kiseonika. Pokazano je da kiseonik modifikuje mehanizam degradacije dibenzil disulfida. Na temperaturi od 120°C, povišen sadržaj kiseonika dovodi do degradacije dibenzil disulfida oksigenovanom rutom, uz smanjeno stvaranje bakar (I) sulfida. Na temperaturi od 150°C i naviše, povećanje koncentracije kiseonika u ulju promoviše stvaranje bakar (I) sulfida u papirnoj izolaciji. Takođe je ustanovljeno da fenolni antioksidanti promovišu taloženje bakar (I) sulfida u papiru, kada u ulju postoje reaktivni disulfidi, tj. dibenzil disulfid (DBDS). Ovi zaključci su važni za procenu rizika eksploatacije u različitim konstrukcijama transformatora (konstrukcija sa vazдушnim disanjem i bez vazdušnog disanja). Poznavanje mehanizma degradacije disulfida unapređuje razumevanje problematike i procenu rizika u eksploataciji transformatora sa uljima koja sadrže korozivni sumpor.

Drugi domen istraživanja, koji je veoma aktuelan u međunarodnoj naučnoj i stručnoj javnosti, je u oblasti tehnika mitigacije, tj. primene postupaka za rešavanje problema eksploatacije ulja koja sadrže korozivni sumpor. Značaj primene efikasnih tehnika za rešavanje problema eksploatacije ulja sa korozivnim sumporom je od vitalnog značaja za funkcionisanje elektroenergetskih sistema. Najzastupljenije su dve tehnike: dodatak metal pasivatora i primena postupaka obrade ulja u cilju uklanjanja reaktivnih jedinjenja sumpora iz ulja. U predmetnoj disertaciji istražen je fenomen absorpcije metal pasivatora u papiru i uticaj absorbovanog metal pasivatora na efikasnost u zaštiti od taloženja bakar (I) sulfida u papiru. Ustanovljeno je da dolazi do absorpcije metal pasivatora u papiru primenom sopstvene metode ispitivanja. Takođe je ustanovljeno da metal pasivator absorbovan u papiru ima zaštitnu ulogu u sprečavanju taloženja bakar (I) sulfida u papiru.

Postupak ekstrakcije N-metil-2-pirolidonom (NMP) primenjen za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora iz ulja se pokazao kao visoko efikasan u obradi novih, malo korišćenih i pogonski degradiranih mineralnih izolacionih ulja.

1.1 MINERALNA IZOLACIONA ULJA

Osnovna funkcija izolacionog ulja je da izoluje delove pod naponom u električnim uređajima/transformatora i da efikasno odvodi toplotu iz aktivnog dela, koji u transformatoru čine namotaji i magnetno kolo. Dobra izolaciona svojstva su pre svega definisana električnim karakteristikama ulja: probojnim naponom, faktorom dielektričnih gubitaka i specifičnom električnom otpornošću. Prisustvo polarnih jedinjenja i stvaranje polarnih produkata oksidacije ulja utiče na pogoršanje izolacionih karakteristika ulja: sniženje probojnog napona, porast faktora dielektričnih gubitaka i sniženje specifične električne otpornosti ulja. Dobro odvođenje toplote postiže se niskim vrednostima kinematičke viskoznosti ulja. Tokom procesa oksidacije ulja može doći do porasta kinematičke viskoznosti, mada je kod transformatorskih ulja porast viskoznosti tokom procesa starenja veoma mali, tako da su uticaji na smanjenje odvođenja toplote minorni. Međutim, izdvajanje taloga iz ulja može dovesti do smanjene efikasnosti hlađenja, posebno ako se talog izdvaja na delovima hladnjaka i električnim kontaktima u radu. Izdvajanje taloga iz ulja na kontaktima i pokretnim delovima može dovesti do porasta prelazne električne otpornosti i time do povećanog grejanja kontakata.

Neke osobine izolacionih ulja značajne u njihovoj primeni zavise od hemijskog sastava i kvaliteta ulja, kao na primer: kapacitet ulja za impregnaciju papirne izolacije, kapacitet ulja da apsorbuje ili izdvaja gasovite produkte koji nastaju tokom termičkih i električnih naprežanja tokom rada transformatora, niski dielektrični gubici ulja, visoka otpornost ulja na oksidativnu degradaciju, kapacitet ulja da rastvara bakar, afinitet ulja da gradi provodne sulfide metala. Ulje predstavlja slabiju komponentu dvojnog dielektrika ulje/papir u pogledu električne otpornosti [1],[2].

Oksidativnom degradacijom ulja snižavaju se dielektrične osobine papirno/uljne izolacije i mehanička svojstva čvrste izolacije. Nastali kiseli produkti utiču na ubrzanje degradacije papirne izolacije, posebno kada je prisutna značajna količina vode u papirno/uljnoj izolaciji, preko 3% [1], [2]. Tada dolazi do značajnijeg povećanja brzine degradacije celulozne izolacije, koja je u ekponencijalnoj zavisnosti od temperature. Visoka oksidaciona stabilnost ulja je od velike važnosti za očuvanje dobrog stanja papirno/uljne izolacije, jer visoko kvalitetna ulja tokom dužeg perioda eksploatacije u

manjoj meri generišu kisele produkte starenja ulja koji intenziviraju termičku degradaciju celulozne izolacije, pri čemu je potrebno istaći da životni vek čvrste izolacije određuje životni vek transformatora [1],[2].

1.1.1 Proizvodnja i hemijski sastav mineralnih izolacionih ulja

Mineralna izolaciona ulja spadaju u konvencionalne izolacione tečnosti i dominantno se koriste u energetske transformatorima svih naponskih nivoa. Sintetske izolacione tečnosti se uglavnom primenjuju za kablove, rasklopne aparate i kondenzatore. U novije vreme primenjuju se alternativne izolacione tečnosti u niskonaponskoj i srednje-naponskoj električnoj opremi: biljna ulja, sintetski organski estri, silikoska ulja.

Mineralna izolaciona ulja dobijaju se iz atmosferskog ostatka destilacije nafte. Vakuum-destilacijom dobijaju se uljne frakcije definisanih intervala ključanja, viskoznosti, temperature stinjavanja i temperature paljenja. Gotovi proizvodi dobijaju se daljim postupcima rafinacije vakuum destilata, koji mogu biti:

- deasfaltizacija kojom se iz ostatka vakuum destilacije pomoću rastvarača, najčešće propana uklanjaju iz uljnih frakcija asfalteni i smole. Često se koristi postupak deasfaltizacije tečnim propanom.
- Rafinacija uljnih frakcija rastvaračima, tzv. solventna ekstrakcija, kojom se uklanjaju nepoželjna aromatska i neugljovodonična jedinjenja i poboljšava se oksidaciona stabilnost. Najčešće se koriste sledeći rastvarači: 2-furfural, N-metil-2-pirolidon, fenol, tečni sumpor dioksid (SO_2), sumporna kiselina (H_2SO_4). Postupkom solventne ekstrakcije dobijaju se rafinatti sa niskim sadržajem PAH.
- Deparafinacija, tj. uklanjanje čvrstog parafina iz ulja pretežno parafinske osnove (za ulja naftenske baze ovaj postupak se ne koristi). Postupak se izvodi na molekulskim sitima, na kojima se izdvajaju parafini tačno određenih dimenzija ili se proces izvodi rastvaračima: metil-etil keton u smeši sa benzolom ili toluolom, propan, urea [3],[4]. Uklanjanjem parafina viših molskih masa koji formiraju mikrokristalni vosak snižava se temperatura stinjavanja i poboljšavaju drugi niskotemperaturni parametri kvaliteta, među kojima je najznačajnija

tečljivost na niskim temperaturama.

- Hidrogenovanje, tj. obrada vakuum destilata vodonikom, koja zavisi od uslova pritiska vodonika, temperature i katalizatora može biti različitog stepena rafinacije. Blaži tretman vodonikom podrazumeva završnu obradu ulja, tzv. "hidrofinišing" i blagi "hidrotriting" su procesi pomoću kojih se uklanjaju nepoželjna jedinjenja sumpora, azota i kiseonika, stvaranjem sumporvodonika, amonijaka, vode i ugljovodonika, dok se tragovi olefina prevode u parafine. To znači da se tokom procesa blagog i umerenog hidrogenovanja odvijaju reakcije hidrodesulfurizacije, hidroleksigenacije i hidrodennitrogenacije, najčešće na katalizatorima Co/Mo ili Ni/Mo na alumini kao nosaču [3],[4]. Proces se izvode na temperaturama od 260°C do 425°C i pritisku vodonika od 15 do 175 Bar. Veći parcijalni pritisci vodonika povećavaju stepen hidrogenovanja. Ukoliko se želi dalja konverzija aromatskih ugljovodonika u naftene, to se reguliše povećanjem parcijalnog pritiska vodonika i temperature. Suprotno tome, sniženjem parcijalnog pritiska vodonika i povećanjem temperature proces dehidrogenovanja naftena u aromate postaje dominantan [4]

Duboki "hidrotriting" i "hidrokrekning" su procesi koji se izvode na veoma visokim temperaturama od 450°C do 550 °C (775 – 825 °F) i parcijalnim pritiscima vodonika, 2600 psig [1]. Odigravaju se reakcije hidrogenovanja aromatskih struktura u naftenske, reakcije izomerizacije n-parafina u izo-parafine, kao i reakcije deciklizacije naftena u parafine, pri čemu nastaju jedinjenja manje molske mase.

"Hidrokrekning" procesi su sve više zastupljeni u proizvodnji vakuum gas ulja od težih frakcija nafte i podrazumevaju reakcije hidrogenovanja i krekovanja, tj. cepanja C-C veze ugljovodonika po mehanizmu karbokatjona. Reakcije se odvijaju simultano zahvaljujući dvojnoj funkciji katalizatora silika-alumina ili zeoliti sa dispergovanim metalima, tj. sulfidima metala: Nikl-Kobalt – Gvožđe, i Tungstena-Molibden-Vandijum, pri čemu su kiseli centri katalizatora (silika) odgovorni za reakcije krekovanja a metalni centri za reakcije hidrogenovanja [3]. Prevođenje metala u sulfide vrši se dodatkom dimetil disulfida i metil sulfida u fazi pripreme katalizatora koji se isporučuju u formi metalnih oksida.

Vrsta katalizatora i operativni uslovi: pritisak vodonika i temperatura određuju stepen konverzije. S obzirom da se od većih molekula prave manji, može se desiti da se veće količine lakih frakcija, koje pripadaju frakciji goriva moraju odbaciti i izvršiti dopuna mineralnim uljem, da bi dobijeni proizvod imao odgovarajuće fizičke osobine baznih ulja, pre svega viskoznost.

- Beljenje ulja aktivnom zemljom je postupak završne obrade ulja I najčešće se izvodi perkolacijom, pod pritiskom do 5 bara, zavisno od viskoznosti sirovine i granulacije adsorbensa. Najčešće se koriste čestice veličine od 570 μm – 260 μm i od 260 – 142 μm , što povećava efikasnost procesa do 100% [4]. Ovim postupkom završne obrade dodatno se stabilise proizvod, a beljenjem ulja, uklanjaju nestabilne obojene komponente. Često se koriste aktivne zemlje za beljenje, na bazi aluminijum i magnezijum silikata i boksiti - aluminijum oksidi, koji imaju veoma dobre mehaničke osobine [4].

Bazna ulja kao finalni proizvodi, mogu se dobiti kombinacijom nekih od navedenih procesa, zavisno od sastava polazne sirovine i kvaliteta željenog proizvoda. Tokom poslednje decenije dominantno se primenjuju procesi katalitičkog hidrogenovanja i „hidrokrekinga“, za razliku od ranijih godina kada su procesi solventne ekstrakcije kombinovani sa blagim „hidrotritingom“ bili češće primenjivani. Rafinatti dobijeni dubokim katalitičkim hidrogenovanjem i „hidrokrekingom“ su visokog kvaliteta, imaju visoku oksidacionu stabilnost i nizak sadržaj policikličnih aromatskih ugljovodnika (PAH) [4],[5].

Mineralna transformatorska ulja predstavljaju rafinisane vakuum-destilate nafte sa intervalom temperatura ključanja od 220°C do 300°C, tzv. bazna ulja, kojima se eventualno dodaje aditiv, inhibitor oksidacije ulja. Bazna ulja predstavljaju mešavinu tri osnovna tipa ugljovodnika: parafina, naftena i aromata uz male količine jedinjenja sumpora, heterocikličnih jedinjenja kiseonika, sumpora, azota i tragova metalo-organskih kompleksa vanadijuma i nikla [4],[5],[6].

Parafini ili alkani su zasićeni ugljovodonici i prisutni su u obliku normalnih, ravnočlanih lanaca ugljovodnika i njihovih izomera u vidu razgranatih ugljovodoničnih lanaca. Broj mogućih izomera i molska masa alkana se povećava sa povećanjem opsega temperatura ključanja destilata. U transformatorskim uljima

prosečno su zastupljeni C4 do C20 molekuli [3],[4].

Nafteni ili cikloalkani su zasićeni ciklični ugljovodonici i zastupljeni su u najvećoj meri u vidu supstituisanih petočlanih i šestočlanih prstenova, najčešće sa CH₃ i C₂H₅ alkil-grupom. Najviše zastupljeni su metilciklopentan, metilcikloheksan, etilcikloheksan, dekalin (dekahidro naftalen). Policiklični cikloalkani se pojavljuju u težim frakcijama.

Aromati su nezasićeni ugljovodonici sa benzolovim prstenom. U lakim vakuum-destilatima – transformatorskom ulju zavisno od stepena rafinacije i željene namene ulja, najčešće se sadržaj aromata kreće u opsegu od 3 % do 15 %. Aromatski ugljovodonici su prisutni kao monociklični (supstitisani alkil-benzol u orto, meta i para položajima), diciklični, policiklični aromatski ugljovodonici (PAH) sa 3 do 8 kondenzovanih benzolovih jezgara i kao nafteno-aromati. U grupi monocikličnih aromata najzastupljeniji su toluen i ksileni, benzen, od dicikličnih naftlen, od tri cikličnih, antracen i fenantren i tetraciklični piren, benznatracen i krizen. Policiklični aromati imaju kancerogeni potencijal, a karakterističan je benzo a-piren, sa visokim kancerogenim potencijalom [5]. Od cikloalkanoarena najzastupljeniji su indan i tetralin u manjim koncentracijama. Njihov sadržaj je veći kod frakcija sa visokim tačkama ključanja.

Jedinjenja sumpora su prisutna u obliku merkaptana, sulfida, disulfida i heterocikličnih jedinjenja - tiofena. Sumpor u vidu merkaptana je uklonjen iz vakuum destilata procesima rafinacije (hidrodesulfurizacijom). Monosulfidi su manje zastupljeni kao i disulfidi, i to uglavnom alkil sulfidi. Heterociklična jedinjenja sumpora se nalaze u svim naftama i sadržaj zavisi od porekla nafte (maksimalno do 8%). Koncentracija jedinjenja sa sumporom se povećava sa porastom temperature ključanja. Uglavnom su to jedinjenja: tiofen, benzotiofen, dibenzotiofen i benzonaftotiofen [4].

Jedinjenja azota su prisutna u obliku heterocikličnih jedinjenja u veoma niskim koncentracijama (delovima biliona, 10⁻⁹), i to dominantno u destilatima visokih temperatura ključanja. Jedinjenja azota su veoma stabilna i teško se uklanjaju u rafinerijskim procesima. Najčešće su zastupljeni: metil piridin, kvionlin, pirol, indol, karbazol. Porfirini sadrže 4 molekula pirola, koji su povezani metin mostovima –CH= sa atomom Vanadijuma ili Nikla u centru molekula na kojem je vezan kiseonik. Struktura je veoma slična hemoglobinu. Ova jedinjenja se nalaze u teškim frakcijama i

predstavljaju jake trovače katalizatora. Sa druge strane ona su biološki markeri i dokazuju organsko poreklo nafte.

Jedinjenja kiseonika se u manjim količinama nalaze u vidu karboksilnih kiselina i naftenskih kiselina. Kiseonična jedinjenja prisutna su u obliku heterocikličnih jedinjenja i nastaju u toku procesa oksidacije ulja (karbonilna jedinjenja, organske kiseline).

Mineralna izolaciona ulja se prema hemijskom sastavu, tj. strukturno-grupnom sastavu ugljovodonika dele na parafinska i naftenska, što je definisano većinskim udelom naftenskih ili parafinskih ugljovodonika.

U osnovi parafinski i naftenski ugljovodonici imaju nekoliko različitih fizičkih i hemijskih karakteristika, i to:

- *osobine tečenja*: parafinska ulja imaju veću kinemtičku visokznost i veće vrednosti indeksa viskoznosti od naftenskih ulja
- *stabilnost prema oksidaciji*: parafinska ulja u načelu imaju nižu oksidacionu stabilnost od naftenskih, mada primenom novih tehnologija proizvodnje, posebno „hidrokreking“ procesa uz hidroizomerizaciju n-parafina, dobijaju se razgranati parafini, te su razlike u pogledu stabilnosti ka oksidaciji između naftenskih i hidrokrekovanih parafinskih ulja male.
- *rastvorljivost produkata degradacije ulja*: parafinska ulja imaju manji kapacitet da rastvore produkte degradacije ulja, te se izdvajanje taloga tokom starenja ulja formira u većoj meri u odnosu na naftenska ulja.

Važno je napomenuti da "hidrokrekovana" ulja koja pripadaju uljima parafinske osnovne, zbog većinskog udela razgranatih ugljovodonika nemaju tipične nisko-temperature osobine za parafinska ulja, već imaju niske tačke stinjavanja, slične vrednostima kod naftenskih ulja, poboljšanu stabilnost ka oksidaciji, ali i dalje visok indeks viskoznosti, što je karakteristika parafinskih ulja [7],[8],[9].

Nove tehnologije proizvodnje baznih ulja uslovile su promene nekih važnih ispitnih karakteristika finalnih proizvoda. U najnovijim, revidiranim standardima za nekorišćena mineralna izolaciona ulja (IEC 60296/2012, četvrto izdanje) definisan je određeni broj ispitnih metoda koje su važne u primeni, a u direktnoj su vezi sa postupcima rafinacije ulja, i to:

- Sadržaj korozivnih i potencijalno korozivnih jedinjenja sumpora
- Sadržaj polickličnih aromata u ulju
- Tendencija ka formiranju gasova iz ulja (eng. "Stray Gassing")
- Tendencija ka izdvajanju-apsorpciji gasova
- Oksidaciona stabilnost ulja

Aromatski ugljovodonici su zastupljeni u najmanjem molskom udelu, ali imaju izraženu reaktivnost. Njihov sadržaj je obrnuto proporcionalan stepenu rafinacije ulja. Aromatska jedinjenja su često u strukturi sa sumporom, u obliku heterocikličnih jedinjenja. Sinergetski efekat aromatskih i sumpornih jedinjenja u usporavanju oksidacije ulja navodi se u literaturi [8],[9],[10],[11]. Što je veći stepen rafinacije baznih ulja to je manji sadržaj aromatskih jedinjenja, uključujući heterociklična jedinjenja sa sumporom, azotom i kiseonikom. Aromatska jedinjenja imaju dobre gas-apsorpcione karakteristike, te je za neke namene u transformatorima ovo poželjna karakteristika. Određene klase aromatskih jedinjenja, posebno monociklični aromati su dobri prirodni inhibitori oksidacije ulja [8],[9],[11],[12].

U odnosu na prisustvo sintetskih aditiva izolaciona mineralna ulja se dele na ona koja ne sadrže inhibitore oksidacije i nazivaju se neinhibirana ulja i ona koja sadrže sintetske antioksidante i nazivaju se inhibirana ulja. Neinhibirana ulja bez sintetskih inhibitora oksidacije i drugih aditiva, kao što su depresanti tačke stinjanja, praktično predstavljaju rafinisana bazna ulja. Zato, proces proizvodnje, tj. stepen rafinacije neinhibiranih ulja mora biti balansiran, tako da se u ulju sačuvaju prirodni antioksidanti. Po pravilu neinhibirana ulja sadrže veće koncentracije aromatskih i sumpornih jedinjenja.

Inhibirana ulja u svom sastavu imaju antioksidante, najčešće se koriste primarni antioksidanti fenolnog tipa, diterc.butil para krezol (DBPC), ali mogu se koristiti i aminski antioksidanti, metal deaktivatori i metal pasivatori. Uljima parafinske osnove eventualno se dodaju depresanti tačke stinjanja, radi poboljšanja nisko-temperaturnih osobina tečenja.

Osnovna razlika između neinhibiranih i inhibiranih ulja je brzina starenja u eksploataciji, kapacitet za absorpcijom gasova, kapacitet za rastvaranje vode i ostalih

polarnih produkata degradacije i kompatibilnost sa sintetskim aditivima. Razlike u navedenim osobinama potiču od razlike u hemijskom sastavu rafiniranih ulja, sadržaju aromatskih, naftenskih i parafinskih ugljovodnika.

Neinhibirana ulja brže stare od inhibiranih ulja, počev od prvih dana eksploatacije, pri čemu prirodni inhibitori usporavaju proces oksidacije u određenoj meri, zavisno od njihove koncentracije, uslova eksploatacije ulja (temperature i kiseonika) i kvaliteta baznog ulja.

1.1.2 Antioksidanti i Metal Pasivatori

Antioksidanti su molekuli koji imaju funkciju da zaustave lančane reakcije oksidacije ulja. Dele se na prirodne i sintetske, zavisno od toga da li su sastavni deo baznih ulja, ili su dodati nakon rafinacije, pre primene. U rafiniranim baznim uljima mogu se nalaziti određene količine prirodnih antioksidanata, zavisno od hemijskog sastava polazne sirovine i postupka rafinacije ulja. Procesi proizvodnje neinhibiranih izolacionih ulja optimizuju se tako da se sačuva što veći udeo prirodnih antioksidanata. Prirodni antioksidanti su uglavnom monociklični aromati, policiklični ugljovodonici (PAH) i sumporna jedinjenja, u vidu mono i disulfida [11],[12],[13].

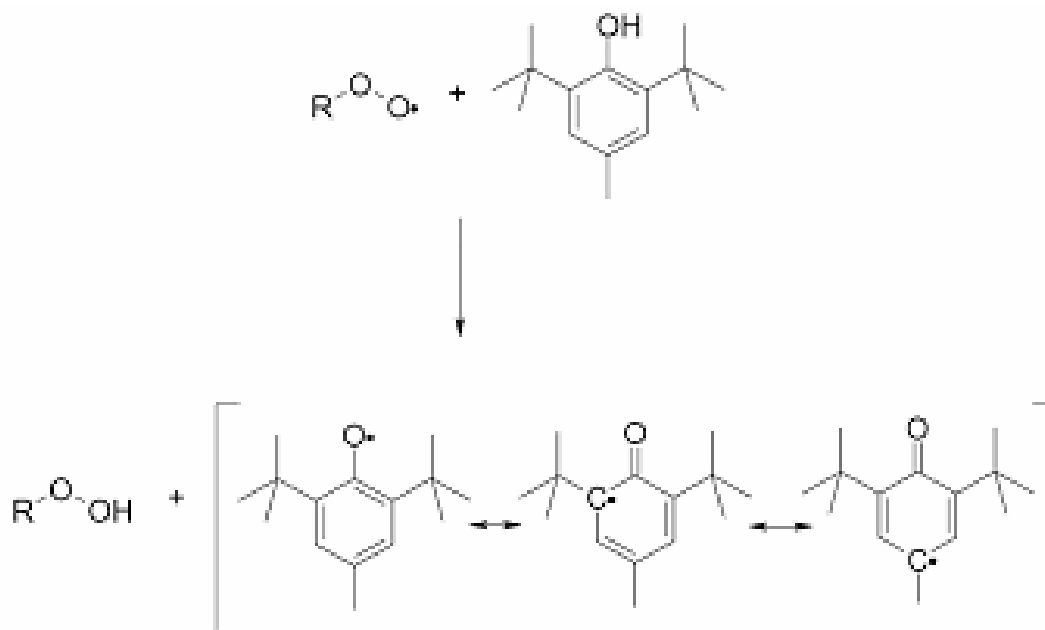
Sintetski antioksidanti i ostali aditivi dodaju se baznom ulju radi usporavanja procesa oksidacije i produženja životnog veka ulja. Najčešće se dodaju di-terc-butil-para krezol (DBPC) ili drugi supstituisani fenoli ili amini, eventualno metal-deaktivatori (heterociklična jedinjenja azota, supstituisani diamini) i depresanti temperature stinjanja (alkil-benzoli, polistirol) [6],[7]. Inhibirana ulja sadrže antioksidante u koncentracijama od 0.08 do 0.4% mas., a brzina degradacije zavisi od stepena rafinacije baznog ulja, količine aditiva i uslova eksploatacije.

Kompatibilnost ulja sa sintetskim antioksidantima je direktno povezana sa stepenom rafinacije ulja. U opštem slučaju neinhibirana ulja imaju nižu kompatibilnost sa sintetskim antioksidantima u odnosu na inhibirana ulja jer su manje rafinisana i sadrže više aromatskih i sumpornih jedinjenja. Za razliku od njih inhibirana ulja su proizvedena sa namenom da sadrže sintetske antioksidante, pa su više rafinisana, imaju manji sadržaj aromatskih i sumpornih jedinjenja i bolju kompatibilnost sa sintetskim antioksidantima.

Antioksidanti se mogu podeliti na primarne i sekundarne prema fazi oksidacije u kojoj su aktivni, tj. prema vrsti jedinjenja sa kojima stupaju u reakciju.

Primarni Antioksidanti

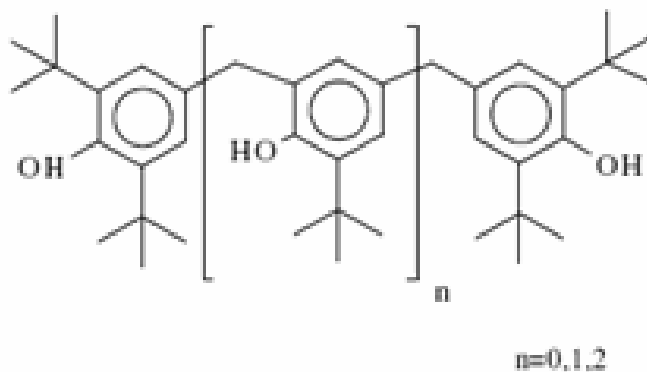
Primarni antioksidanti su jedinjenja koja su aktivna u ranim fazama oksidacije, stupaju u reakciju sa slobodnim radikalima koji nastaju u prvim fazama oksidacije ulja, homolitičkim raskidanjem C-C veze ugljovodonika. Osnovna funkcija primarnih antioksidanata je da razgradi slobodne radikale u inertne molekule. Novo nastali "slobodni radikal antioksidanta" stabilise se rezonantno i potom se razgrađuje u inertne proizvode (Slika 1.1.2.1). Stabilisani proizvod, fenoksi radikal ima antioksidativno dejstvo. To znači da jedan molekul antioksidanta fenolnog tipa, npr. 2,6 di tercijarni butil para krezol može da razgradi dva slobodna radikala, što objašnjava visoku efikasnost fenolnih antioksidanata.



Slika 1.1.2.1 Šematski prikaz funkcije primarnog antioksidanta kao "hvatača slobodnih radikala" i rezonantna stabilizacija [6]

Efikasnost antioksidanta i brzina njegovog utroška povezana je sa kvalitetom, tj. stepenom rafinacije baznog ulja, temperature i kiseonika.

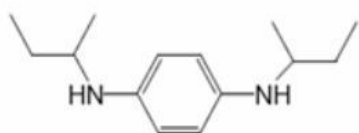
Najveća aktivnost fenolnih antioksidanata je do 150°C. Ipak, polimerizovani derivati fenola sa više monomernih jedinica fenola mogu se koristiti kao inhibitori oksidacije za više temperature [6].



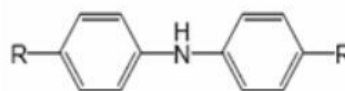
Slika 1.1.2.2 Polimerni fenolni antioksidant (n – broj substituisanih monomernih fenolnih prstenova) [6]

Antioksidanti na bazi amina pripadaju grupi primarnih antioksidanata za više temperature, iznad 150°C. Uglavnom se sastoje od arilnih derivata fenilen diamina, ili alkilovanih difenilamin derivata [7],[10],[14].

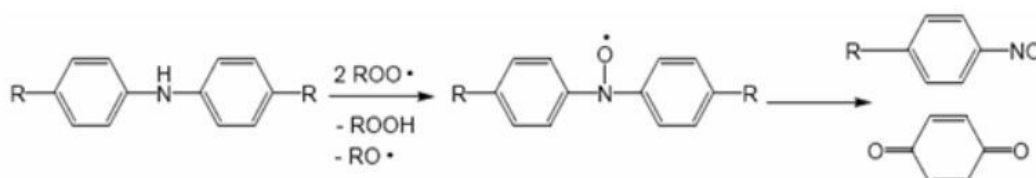
Aktivnost amina kao antioksidanata se ogleda kroz kiselo katalitičku dekompoziciju. Amini se ne vezuju za jone metala, za razliku od fenolnih antioksidanata, te su u određenim uslovima selektivniji za vezivanje slobodnih radikala ugljovodonika [6]. Fenolni i aminski antioksidanti se dopunjuju u različitim fazama oksidacije doprinoseći sinergizmu u funkcionisanju [6].



Fenilen diamin

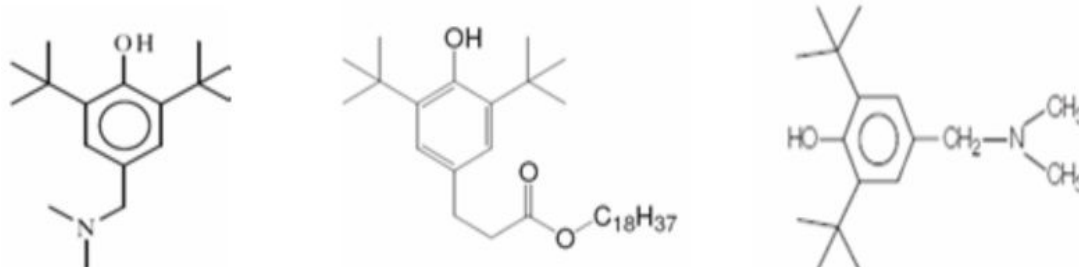


Aklikolvani difenil amin



Slika 1.1.2.3. Mono i diamin antioksidanti i mehanizam dejstva alkilovanog difenil amina [6]

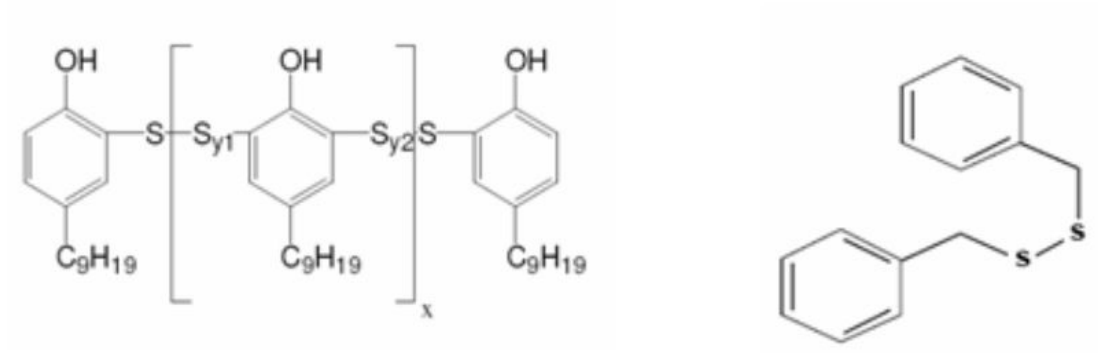
Drugi antioksidanti za visoke temperature sadrže kombinovane alkilovane amino fenole i polikondenzovane fenolne derivate (*Slika 1.1.2.2.*).



Slika 1.1.2.4: Kombinovani fenolni antioksidant sa amino grupom 2,6 ditercijarni-butil-n,n- dimetil amino-p-krezol [6]

Sekundarni Antioksidanti: Dekompozitori Peroksida

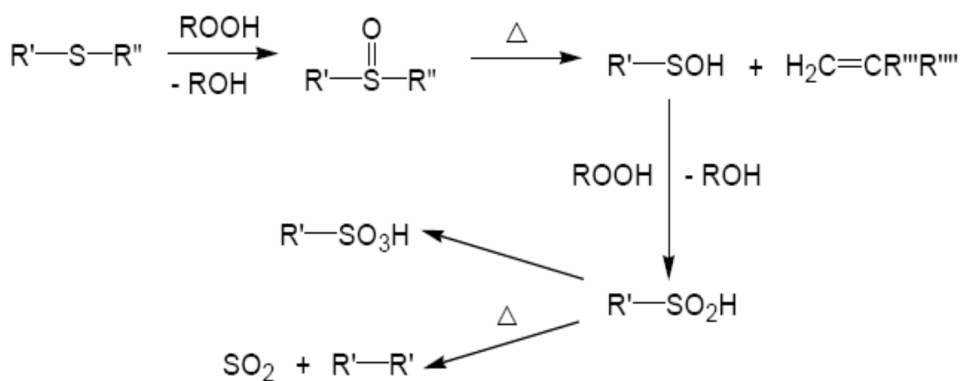
Alkil fenil tioetri, disulfidi i sulfurizovani alkil fenoli se uobičajeno koriste u različitim mazivim i industrijskim primenama mineralnih ulja kao inhibitori oksidacije [6],[11],[12]. Njihovo dejstvo se ogleda u razgradnji hidro-peroksida u kasnijim fazama oksidacije, te se nazivaju sekundarnim antioksidantima. Di benzil disulfid i drugi disulfidi sa više benzolovih prstenova su poznati antioksidanti [11].



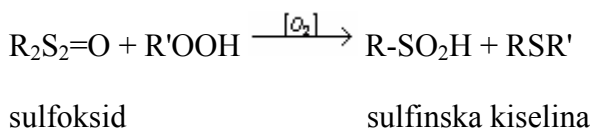
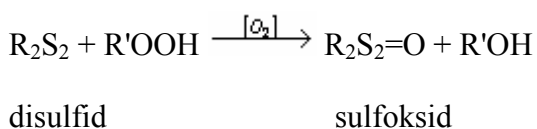
Slika 1.1.2.5. Disulfidi kao antioksidanti [6]

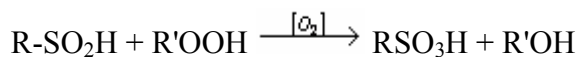
Antioksidativano dejstvo disulfida

Aktivnost sulfida i disulfida u razgradnji hidro-peroksida sprovodi se putem oksigenovanih derivata, sulfoksida, sulfona i oksii-kiselina [7],[13]. Stvoreni sulfoksidi imaju slabo izražen afinitet za stvaranje bakar sulfida u neinhiranim uljima [14],[15]. Oksigenovani derivati disulfida, sulfoksidi i sulfoni redukuju hidroperokside do alkohola, a oni se pritom oksiduju u dalje oksii-derivate, oksii kiseline:



Slika 1.1.2.6. Mehanizam antioksidativnog dejstva sulfida [6]

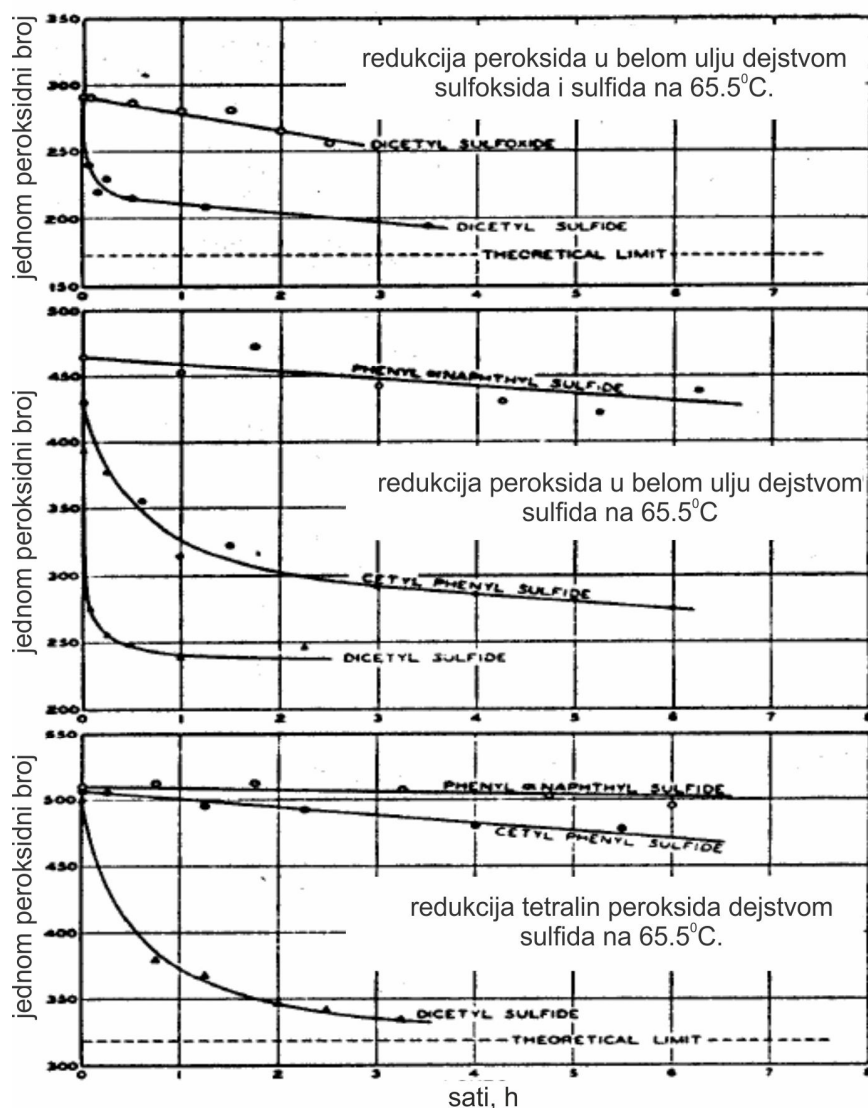




sulfinska kiselina

sulfonska kiselina

Kao krajnji produkti oksidacije nastaju sumpor dioksid i sulfonske kiseline, koji mogu da grade sulfatne soli bakra, da korodiraju metale i da hidrolizuju peroksidge.



Slika 1.1.2.7. Sniženje peroksidnog broja tokom oksidacije belog ulja i tetralina antioksidativnim dejstvom sulfida i sulfoksida [13]

Sniženje peroksidnog broja antioksidativnim dejstvom sulfida i sulfoksida prikazano je na slici 1.1.2.7 [13]. Drugi mehanizmi delovanja aromatskih disulfida za različite koncentracije kiseonika u ulju biće detaljnije opisani u poglavlju 3.

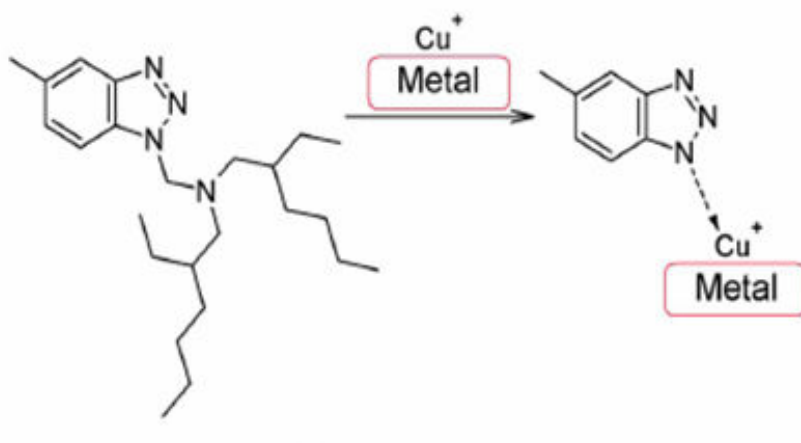
Metal pasivatori i metal deaktivatori

Metal pasivatori i metal deaktivatori su heterociklična jedinjenja azota koja se koriste u svrhu zaštite površina metala i/ili deaktivacije jona metala. Mešavina izomera N,N-bis(2-etilheksil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina i N,N-bis(2-etilheksil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina se komercijalno naziva Irgamet 39 i ima funkciju metal pasivatora.

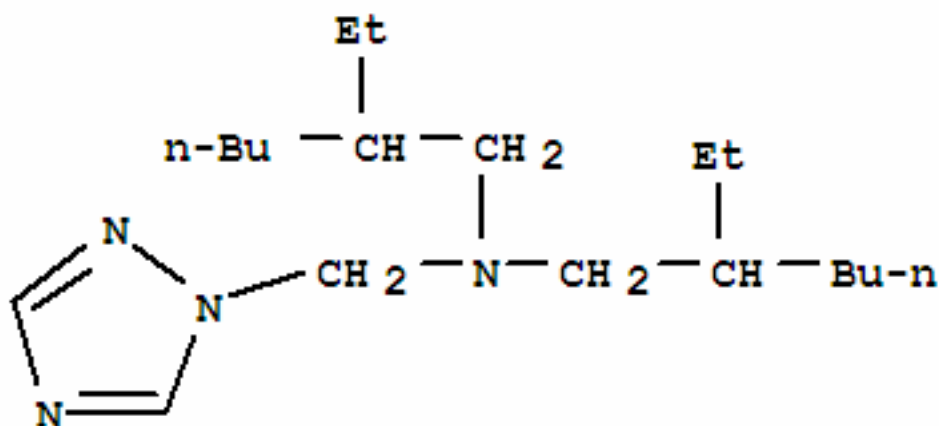
Metal deaktivator, generičko ime: N,N-Bis(2-etilheksil)-1,2,4-triazol-1-ylmetanamin) ima trgovačko ime Irgamet 30. Funkcija metal deaktivatora se prevashodno ogleda u deaktivaciji, neutralisanju pozitivnih jona metala koji se oslobađaju sa površine metala i rastvaraju u ulju (disalicilidenamini, antrahinska kiselina).

Mnoge vrste organskih molekula koji sadrže heteroatome, kao što su azot, kiseonik i sumpor (uključujući i disulfide) koji mogu da se vežu za metale ili okside metala i na taj način imaju funkciju pasivatora metala i sprečavaju koroziju metala.

Aktivnost metal pasivatora se sprovodi vezivanjem molekula derivata triazola za jone metala koordinativnim vezama (*Slika 1.1.2.8*).



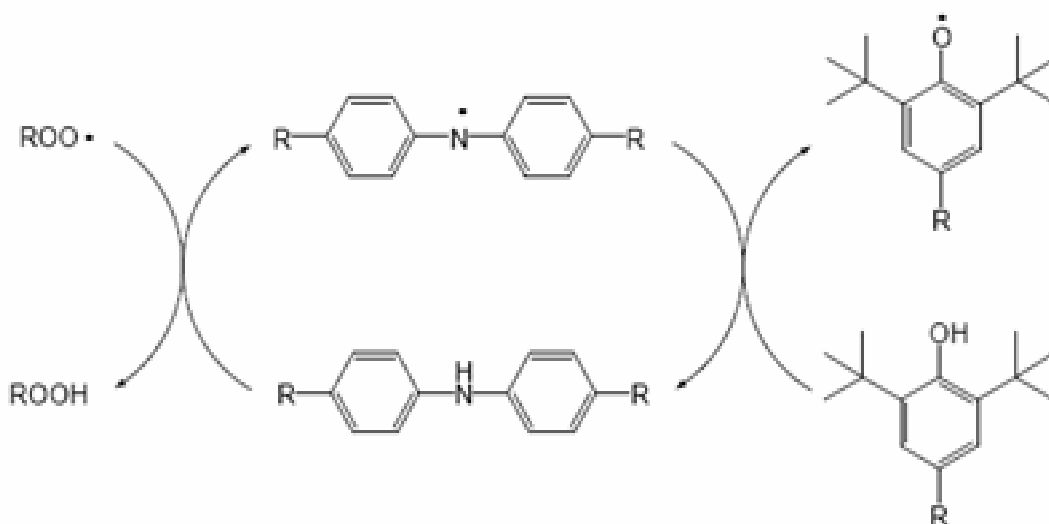
Slika 1.1.2.8. Šematski prikaz aktivnosti metal pasivatora: aminski derivat toluil triazola [10]



Slika 1.1.2.9. Metal deaktivator - N,N-Bis(2-ethylheksil)-1,2,4-triazol-1-ylmetanamin.

Sinergetsko antioksidativno dejstvo primarnih, sekundarni antioksidanata i metal pasivatora-deaktivatora

Sinergetsko dejstvo aminskih i fenolnih primarnih antioksidanata manifestuje se kao simultana reaktivacija u reakcijama zamene vodonika (Slika 1.1.2.10) [6].

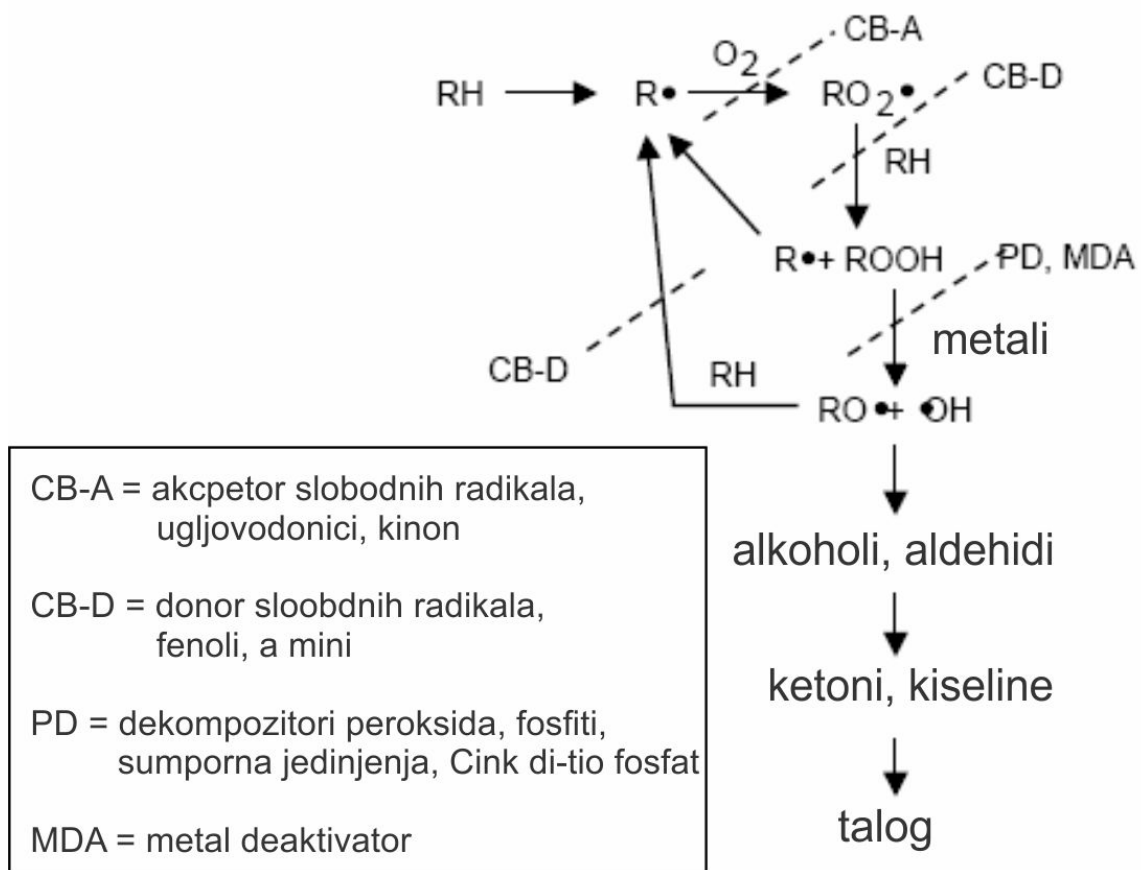


Slika 1.1.2.10. Antioksidativni sinergizam fenol i amino antioksidanta indukovanom razmenom vodonika [6].

Antioksidativni sinergizam između primarnih antioksidanata i metal pasivatora ogleda se na sledeći način: metal pasivator pokriva površinu bakra, pa je aktivnost bakra kao katalizatora oksidacije smanjena i time je u procesu oksidacije utrošak primarnog antioksidanta smanjen. Zbog toga se stvara manja količina hidro-peroksida i kiselina, što potom utiče na manji utrošak metal pasivatora i time je ukupna efikasnost inhibiranja procesa oksidacije ulja povećana.

Sinergetsko dejstvo primarnog sa sekundarnim antioksidantom na bazi sumpornih jedinjenja prikazano na slici *1.12.11* [6]. Primarni antioksidant je efikasan u prvim fazama oksidacije, u razgradnji stvorenih slobodnih radikala. Time se smanjuje proizvodnja hidro-peroksida i utrošak sekundarnih antioksidanata u razgradnji stvorenih hidro-peroksida. Nastali hidroperoksidi reaguju sa jonima i oksidima metala (bakra) gradeći metal hidroperokside. Metal deaktivatori imaju funkciju da razgrađuju nastale metal hidroperokside, koji se stvaraju u maloj količini usled dejstva eventualno prisutnog primarnog i sekundarnog inhibitora. Kao krajnji produkti oksidacije stvaraju se niskomolekularni alkoholi i aldehidi, potom ketoni i kiseline i na kraju polikondezovana aromatska jedinjenja, ugljendioksid i voda. Brzina oksidacije je u velikoj meri usporena ako postoji sinergetsko dejstvo primarnih i sekundarnih antioksidanata prema navedenoj shemi (*Slika 1.1.2.11*).

Oksidaciona stabilnost ulja koje je dobijeno regeneracijom adsorbentima povećana je nakon dodatka fenolnog inhibitora i metal pasivatora u odnosu na oksidacionu stabilnost regenerisanog ulja koje sadrži samo fenolni inhibitor, DBPC (*Tabela 1.1.2.1*). Ovi rezultati ukazuju na antioksidativni sinergizam fenolnog inhibitora i metal pasivatora.



Slika 1.1.2.11. Šematski prikaz dejstva primarnih i sekundarnih antioksidanata tokom oksidacije [6]

Tabela 1.1.2.1. Oksidaciona stabilnost regenerisanog ulja koje sadrži samo fenolni inhibitor i mešavinu fenolnog inhibitora i triazolskog derivata toluil triazola (IR 39) [6]

Uzorak	DBPC, %	IR 39, ppm	IP, h (IEC 61125 B)
Regenerisano ulje	0,34	/	78
Regenerisano ulje	0,34	32	185

1.1.3 Procesi i parametri degradacije uljno/papirne izolacije transformatora

Izolaciono ulje pored osnovnih funkcija, da izoluje delove pod naponom i odvodi toplotu predstavlja dijagnostički medijum za ocenu degradacionih procesa. U ulju se rastvaraju produkti degradacije ulja i papira, kao i proizvodi erozije i habanja metalnih

delova. Kvantifikacija produkata degradacije ulja i papira veoma je značajan deo dijagnostike pogonskog stanja transformatora.

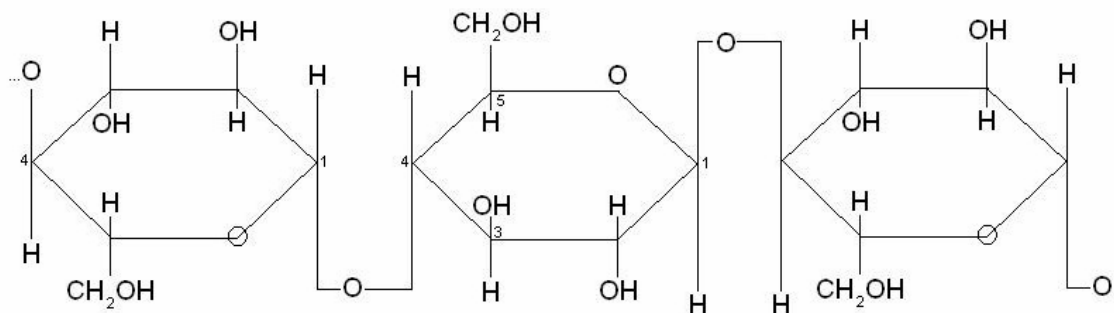
U električnoj opremi tokom eksploatacije pod dejstvom električnih i magnetnih polja, dolazi do degradacije izolacionog sistema transformatora. Vodič za opterećivanje transformatora, IEC 60076-7 definiše maksimalne dozvoljene temperature „vruće tačke“ namotaja za različite režime rada transformatora [16],[17]. Zavisno od režima rada i radnih temperatura, spoljašnjih stresova, eventualnih defekata u konstrukciji transformatora i disfunkcija sistema hlađenja, zaprljanja, dolazi do degradacije papirno/uljne izolacije i erozije metalnih delova, pri čemu se stvaraju polarni, kiseli produkti, voda i elektro-provodna jedinjenja, pa dolazi do sniženja dielektričnih osobina izolacionog sistema. Degradacija izolacionog papira i ulja direktno je proporcionalna temperaturi i odvija se uz katalitičko dejstvo metala kao što su: bakar, gvožđe, cink, srebro, aluminijum, dok prisustvo kiseonika i vode utiču na ubrzanje procesa degradacije materijala. Kvarovi koji se javljaju tokom eksploatacije su često konstrukcione prirode a režimi rada transformatora i spoljašnji električni stresovi mogu biti inicijatori havarijskih stanja. Najčešće su prisutni kvarovi termičke prirode sa temperaturama u opsegu od 150°C do 1000°C, a mogu biti uzrokovani ostrim režimima rada transformatora, konstrukcionim nedostatcima i defektima. Električni kvarovi, varničenja, pražnjenja, proboj izolacije i prekid namotaja se ređe javljaju, a u najvećem broju slučajeva su inicirani spoljašnjim stresovima (električnim pražnjenjima i prenaponima u mreži), promenjenom geometrijom namotaja, posebno ako je izolacioni sistem prethodno oslabljen dugotrajnim termičkim naprezanjima, ili pak mogu biti posledica neadekvatne završnog sušenja i impregnacije papirne izolacije uljem [2],[18]. Pojave električnih stresova i električnih pražnjenja u gasnim šupljinama papirno-uljne izolacije, u ulju i uljem impregnisanom papiru takođe utiču na degradaciju papirno/uljnog izolacionog sistema. Temperature koje se razvijaju u slučaju pojave parcijalnih pražnjenja u gasnim šupljinama su niže, do 200°C, a u slučaju pojave električnog proboja između materijala kada se formira električni luk, osloboda se velika količina toplote i razvija temperatura preko 1000°C [2],[19],[20],[21].

Električna polja jednosmerne i naizmernične struje promovišu stvaranje elektrona, inicijaciju određenih hemijskih reakcija uz formiranje jona metala, koji dalje stupaju u reakciju sa oksigenovanim ugljovodnicima. Ukoliko u papirnoj izolaciji postoje depoziti

koji imaju provodni karakter, u operativnim uslovima transformatora može doći do sniženja inicijalnog napona parcijalnih pražnjenja i otpornosti izolacije, što može dovesti do proboja izolacije namotaja, prekida struje i havarije transformatora [22],[23],[24].

Procesi degradacije izolacionog papira

Izolacioni papir se sastoji od celuloznih vlakana koja su sačinjena od velikog broja linearnih makromolekula (*Slika 1.1.3.1*) različite dužine i molske mase povezanih slabim OH vezama. Izolacioni kraft papir i „trafo bord“ se prave od sulfatne celuloze. Alfa celuloza ima oko 2000 monomernih jedinica, dok hemi celuloza ima oko 200. Pored alfa celuloze (76-86%) i hemiceluloze (10-15%) prisutni su: lignin i vosak (4-8%), koji zajedno sa hemi celulozom snižavaju mehaničku čvrstoću celuloze. Što je manji broj monomernih jedinica po jedinici makromolekula to je elastičnost i mehanička čvrstoća niža. Celuloza koja sadrži manje hemiceluloze i lignina ima poboljšane mehaničke osobine [25].



Slika 1.1.3.1 Makromolekul celuloze [25].

Najveći deo vode u izolacionom sistemu papir-ulje nalazi se u papirnoj izolaciji, dok je u ulju voda prisutna u tragovima. Termička stabilnost izolacionog papira je manja od termičke stabilnosti ulja. Povećanje brzine degradacije papirne izolacije definisane „Arrhenius“ ovom jednačinom iznad 105°C postaje značajno. Prvo se raskidaju veze između monomernih jedinica celuloze, a zatim i veze u samom glukozidnom prstenu [26],[27]. Prvo nastaju molekuli manje molekulske mase: voda, ugljenmonoksid, ugljendioksid, metan, metanol, a zatim i druge lako isparljive

komponente poput formaldehida, acetaldehida, etanola, acetona i derivati furana [28],[29],[30],[31],[32].

Pod uticajem povišenog sadržaja vode odigrava se hidrolitičko razlaganje celuloze. Reakcija hidrolize u prisustvu kiselina biva ubrzana, jer je to „protonski katalizovana reakcija“. Voda i kiseline protonuju CO veze između monomera i raskidaju ih stvarajući slobodne glukozne prstenove. S obzirom da oksidacijom (starenjem) izolacionog ulja, nastaju kiseline kao produkti degradacije, kiselost sredine vremenom raste. Najveći uticaj na degradaciju imaju nisko molekularne, hidrofilne kiseline [25],[30],[31].

Direktan uticaj kiseonika na degradaciju celuloze nije od velikog značaja, jer je rastvorljivost kiseonika u ulju mnogo veća nego u celulozi. Međutim, kiseonik u velikoj meri ubrzava degradaciju izolacionog ulja, pa samim tim pospešuje i nastajanje kiselih produkata starenja ulja. Kiseline nastale degradacijom ulja potom ubrzavaju proces „hidrolitičke degradacije“ celuloze. Pored uticaja na povećanje brzine degradacije, polarni i kiseli produkti degradacije ulja utiču na povećanje rastvorljivosti vode i produkata degradacije papira (alkoholi, karbonilna jedinjenja, furani) u ulju [31],[32].

Produkti degradacije celuloze

Kao krajnji produkti degradacije celulozne izolacije u transformatorima nastaju ugljenmonoksid, ugljendioksid, metanol, etanol, voda i derivati furana 2-furfural (2-FAL), 2-furfuril alkohol (2-FOL), 2-acetilfuran (2-ACF), 5 hidroksi metil 2-furfural (5-HMF), 5 metil 2-furfural (5-MEF).

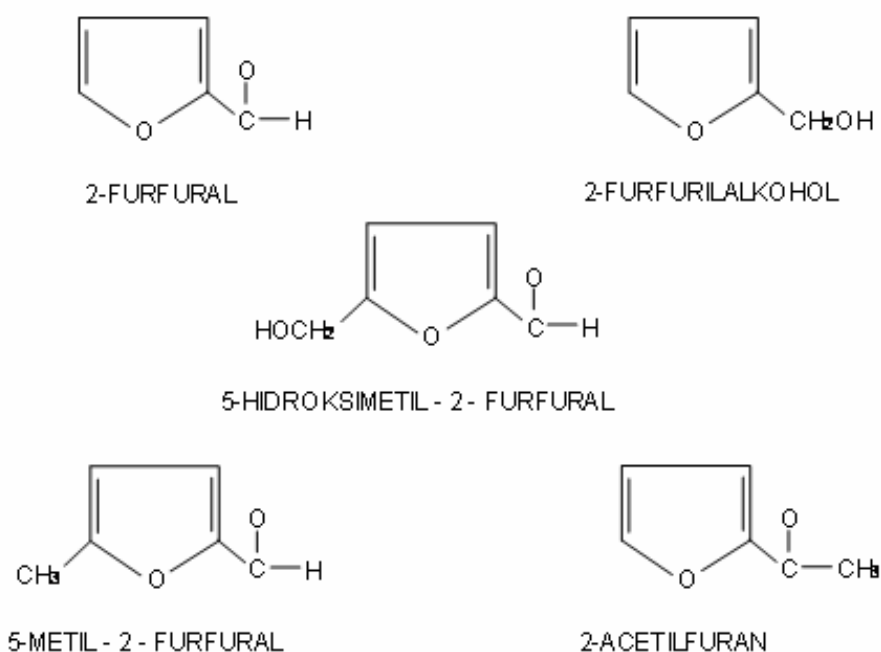
Formirani produkti degradacije celuloze u najvećoj meri ostaju adsorbovani u celulozi, a manji deo se rastvara u ulju. Stepem rastvorljivosti navedenih produkata degradacije u ulju zavisi od hemijske strukture, polarnosti molekula, temperature, ali i od sadržaja vode i kiseonika u ulju. Što su molekuli polarnijeg karaktera to su više vezani za čvrstu izolaciju.

Prema navodima u literaturi [33] rastvorljivost derivata furana u ulju na 25°C, opada u sledećem nizu:



Jedinjenja, 2-acetilfuran (2-ACF) i 5-metil-2-furfural (5-MEF) imaju najveću rastvorljivost u ulju, ali je 2-furfural (2-FAL) derivat koji nastaje u najvećoj koncentraciji, te je i ulju prisutan u najvećoj količini u odnosu na druge derivate. Zbog toga 2-furfural služi kao osnovno jedinjenje u kvantifikaciji degradacije celuloze, tako što se prati promena koncentracije 2-FAL u ulju. Derivati, 2-furfuril alkohol (2-FOL) i 5-hidroksi metil furfural (5-HMF) imaju najmanju rastvorljivost u ulju, a 2-acetilfuran (2-ACF) i 2-furfuril alkohol (2-FOL) uglavnom nastaju u najmanjim količinama.

Zavisnost koeficijenata ravnotežne raspodele furana u sistemu papir-ulje sa promenom temperature ulja, sadržaja vlage i/ili kiseonika u ulju je veoma važna u oceni pogonskog stanja celulozne izolacije transformatora. Rezultati eksperimentalnih istraživanja pokazuju da je uticaj ovlaženosti izolacionog sistema na koeficijente raspodele derivata furana značajan [33]. Takođe, uticaj temperature na promenu raspodele 2-furfurala između ulja i papira je daleko veći kod suve izolacije u odnosu na ovlažen izolacioni sistem [33]. Važno je napomenuti da pored nabrojanih faktora, značajan uticaj na koeficijente raspodele ima tip ulja, tj. hemijski sastav ulja, a na količinu nastalih derivata furana značajan uticaj ima hemijski sastav papira. Ovde se posebno misli na masene udele alfa celuloze u odnosu na lignin, hemicelulozu i ostale primese.



Slika 1.1.3.2. Derivati furana [33]

Ukupna brzina degradacije celuloze

Kao mera degradacije papira, najčešće se uzima broj raskinutih veza unutar makromolekulskih lanaca celuloze, tj. smanjenje vrednosti stepena polimerizacije (D_p). Brzina reakcije degradacije celulozne izolacije predstavlja se eksponencijalnom funkcijom, a u bilo kom trenutku vremena proporcionalna je broju neraskinutih veza, odnosno:

$$1/D_{pvt} - 1/D_{pvo} = kt, \quad (1)$$

gde je:

D_{pvo} – početna vrednost stepena polimerizacije papira (D_p)

D_{pvt} – vrednost D_p u datom vremenu

k – konstanta brzine reakcije

Konstanta brzine reakcije iz jednačine (1) opisuje se „Arheniuss“-ovom jednačinom:

$$k = A \exp(-E_a/(R \cdot T)) \quad (2)$$

gde je:

E_a - energija aktivacije, kJ/mol, (vrednosti E_a se kreću od 30 do 130 kJ/mol), koja zavisi od tipa i kvaliteta papira, kao i od sadržaja vlage

R – gasna konstanta = 8.314 J/mol*K

T - temperatura, K

A – konstanta koja zavisi od sadržaja vode i kiselina u papirno/uljnoj izolaciji, kvaliteta i tipa papira.

Sa povećanjem sadržaja vode u papirnoj izolaciji povećava se brzina degradacije papira jer se snižava vrednost energije aktivacije kidanja makromolekula celuloze i povećava vrednost predeeksponencijalnog faktora A [30],[34],[35]. Tipične vrednosti konstante A za izolaciju u rasponu vlage od 1% do 4% iznose od $3-6 \cdot 10^8$ do $20-28 \cdot 10^8$

1/h, a za energiju aktivacije se uzima vrednost od 111 KJ/mol, po "Emsley" [36].

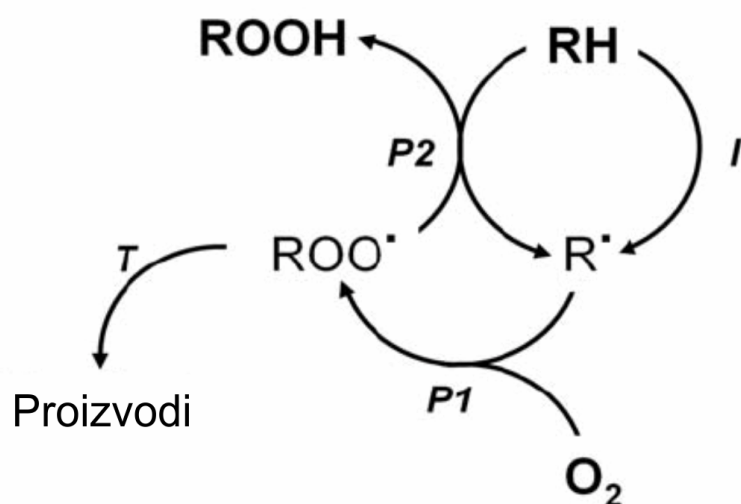
Procesi degradacije mineralnih izolacionih ulja

Degradacija mineralnih izolacionih ulja odvija se na povišenoj temperaturi i u prisustvu kiseonika. Na temperaturama iznad 150°C dolazi do stvaranja gasovitih produkata, vodonika, metana, etana, dok iznad 300°C, 500°C i 700°C formiraju se nezasićeni ugljovodnici, etilen i acetilen i ostali niži C3 i C2 olefini [19],[20],[37]. Na temperaturama do 300°C dominiraju procesi oksidativne degradacije pod katalitičkim dejstvom metala, dok na temperaturama iznad 300°C može doći do cepanja ugljovodnika, kidanjem C-C veze po mehanizmu slobodnih radikala, tzv. „termičkog krekinga“, što dovodi do proizvodnje većih količina nižih olefina i ugljovodnika manje molske mase. Polimerizacijom nižih olefina (propen, buten) u kiseloj sredini mogu se stvoriti C7-C8 razgranati olefini, a potom daljom polimerizacijom i polikondezacijom visoko-visokzni talog i koks.

Tokom oksidativne degradacije ulja nastaju oksidacioni produkti: slobodni radikali, hidroperoksidi, karbonilna jedinjenja, kiseline, polikondezvani aromati, uljno rastvorna jedinjenja bakra, koja se u kasnijim fazama oksidacije mogu izdvojiti u vidu taloga [6],[7].

1.1.4 Mehanizam oksidacije ulja

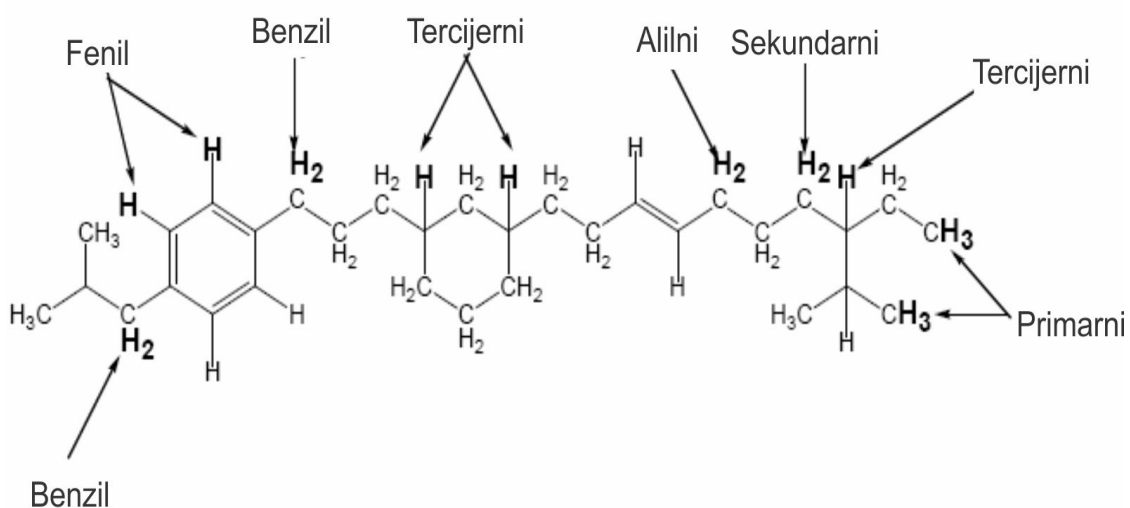
Oksidacija ulja je lančana reakcija po tipu slobodnih radikala i odigrava se kroz faze inicijacije (I), propagacije (P) i terminacije (T).



Slika 1.1.4.1. Shema faza procesa oksidacije: inicijacija, propagacija i terminacija [7]

Inicijacija

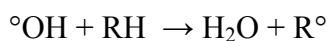
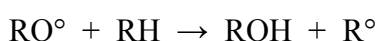
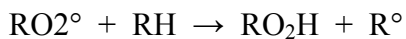
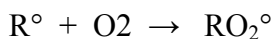
U fazi inicijacije aromatski i parafinski ugljovodonici podležu oksidaciji, kroz homolitičko cepanje C-C veze i formiranje rezonantno stabilisanog benzil radikala i slobodnog radikala na alilnom i tercijernom C atomu.



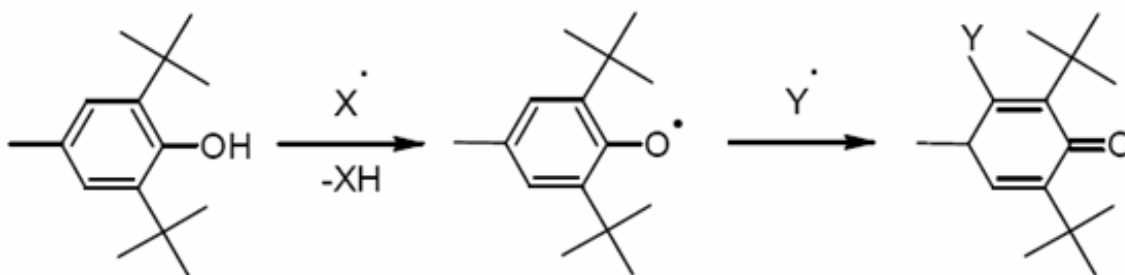
Slika 1.1.4.2 Šematski prikaz različitih C-C veza u molekulima ugljovodnika prema afinitetu za stvaranjem slobodnih radikala [6]

Među parafinima najlakše oksiduju parafini sa alilnim C atomom, potom oni sa

tercijarnim C atomom, pa sekundarnim i na kraju sa primarnim C atomom, koji je najmanje stabilan radikal (*Slika 1.1.4.2*).



U početnim fazama oksidacije primarni, fenolni inhibitori igraju važnu ulogu u dekompoziciji slobodnih radikala i usporavanju lančane reakcije oksidacije. Jedan molekul di terc. butil para krezola može da inhibira dva slobodna radikala. Monociklični aromati tokom oksidacije proizvode fenole i na taj način deluju kao prirodni antioksidanti. Monociklični aromati i fenolna jedinjenja veoma su efikasni inhibitori do 150°C (*Slika 1.1.4.3*) [6],[10].

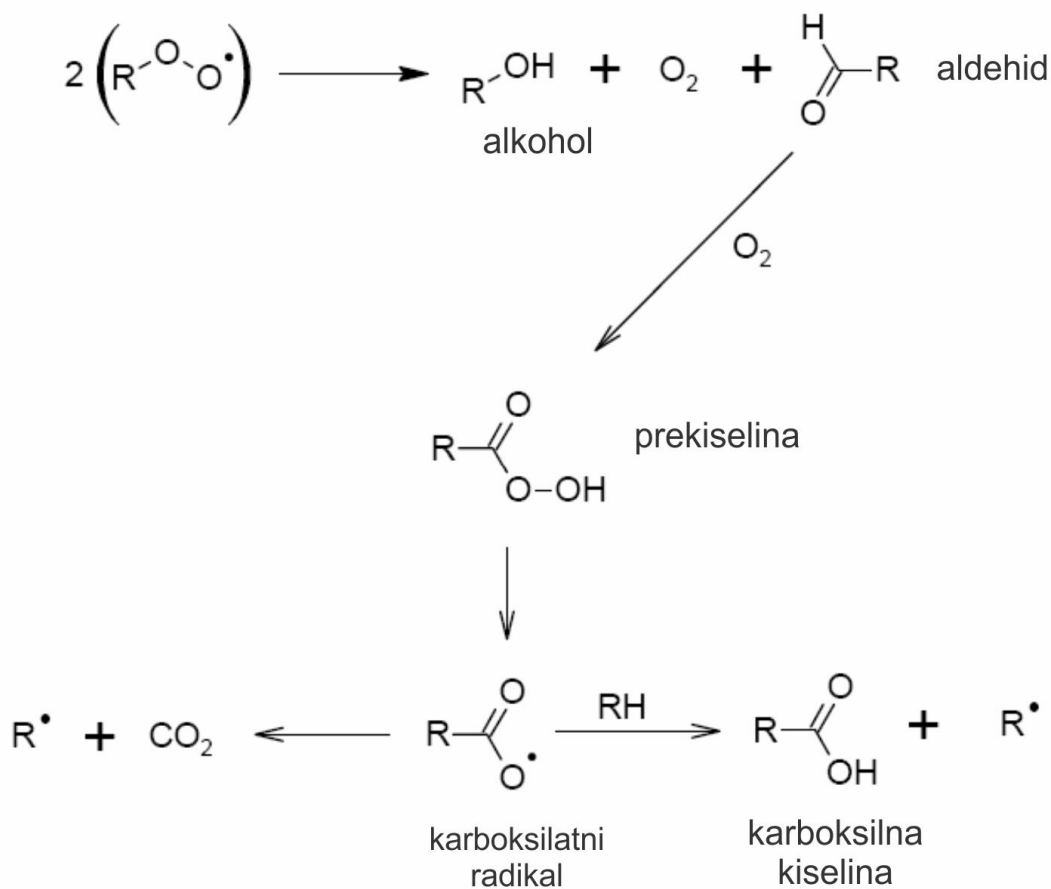


Slika 1.1.4.3. Šematski prikaz funkcije jednog molekula fenolnog inhibitora u dekompoziciji dva slobodna radikala

Propagacija

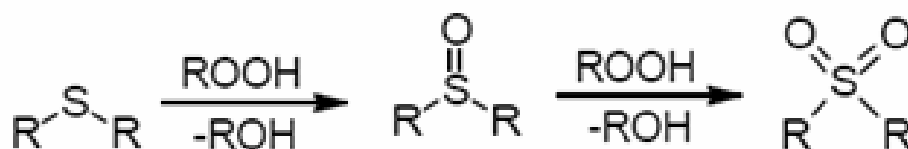
Tokom faze propagacije nastaju niskomolekularni ugljovodonici i odvija se grananje lančane reakcije, uz formiranje drugih slobodnih radikala i niskomolekularnih proizvoda, kao što su voda i niži alkoholi. Aldehidi i ketoni takođe nastaju u ovoj fazi oksidacije. Keto-enolnom tautomerijom u kiseloj sredini može doći do formiranja tiola, sumpornih jedinjenja sa izraženim afinitetom ka stvaranju sulfida metala [38]. Aldehidi lakše oksiduju do karboksilnih kiselina kroz reakcije peroksidacije, formirajući perkiseline, koje dalje mogu da reaguju sa ketonima i da grade estre. Perkiseline mogu takođe da se razgrade do karboksilatnih radikala koji mogu pored formiranja karboksilnih kiselina i da se razgrade do ugljendioksida i formiraju novi slobodni radikal [6],[7]. Ketoni se razgrađuju kroz α abstrakciju vodonika i mogu da proizvedu nisko molekularne ugljovodonike u oksidaciji koja se ne odigrava po mehanizmu slobodnih radikala [7].

U toku faze propagacije sve do završne faze oksidacije dominantno aromatski ugljovodonici, ali i drugi zasićeni ugljovodonici podležu reakciji oksidacije [7],[8],[12],[39]. Dolazi do stvaranja veće količine uljno-rastvornih jedinjenja bakra. Joni bakra razgrađuju molekule hidroperoksida u slobodne radikale i faza propagacije je praćena povećanjem sadržaja kiselina u ulju [40]. Jedinjenja sumпора koja imaju antioksidaciono dejstvo (sulfidi i disulfidi), policklični aromatski ugljovodonici sa 2-3 benzolova prstena igraju veoma važnu ulogu u ovim fazama oksidacije kao sekundarni antioksidanti, koji vrše razgradnju hidroperoksida [11],[39],[41].



Slika 1.1.4.4. Reakcije stvaranja alkohola, karbonilnih jedinjenja i perokiselina tokom faz propagacije [7].

Ova reakcija se odvija kroz antioksidativno dejstvo oksigenovanih derivata sulfida i disulfida koji redukuju hidroperside do alkohola i to u dva stupnja. To znači da jedan molekul sulfida može da razgradi dva molekula hidropersida u alkohole (*Slika 1.1.4.5*).



Slika 1.1.4.5. Antioksidativno dejstvo sulfida u dekompoziciji hidropersida [7].

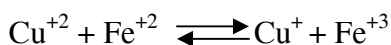
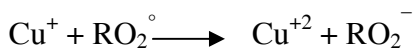
Metal deaktivatori (Irgamet 30) i metal pasivatori (Irgamet 39) mogu da utiču na usporavanje procesa oksidacije ulja, “prekorvanjem” površina metala i deaktivacijom uljno-rastvornih kompleksnih jedinjenja metala i ugljovodonika [6],[7],[8],[10].

Terminacija

U fazi terminacije, dolazi do polikondenzacije kiselina, nižih nezasićenih ugljovodonika, aromata i karbonilnih jedinjenja, što dovodi do porasta molskih masa i viskoznosti ulja. Polarna jedinjenja koja nastaju kao produkti oksidacije podležu sekundarnim reakcijama polimerizacije, pri čemu nastaju visokomolekularna jedinjenja koja se izdvajaju kao mulj i talog. U poslednjim fazama terminacije može doći do smanjenja brzine oksidacije, jer je apsorpcija kiseonika u visoko-viskoznom ulju smanjena [40]. Formiranje taloga promovisano je u prisustvu većih koncentracija sumpornih i aromatskih jedinjenja [40]. Ipak, kod transformatorskih ulja ova pojava nije izražena.

Interesantno je da je smanjenje katalitičke funkcije bakra i izražena antioksidaciona svojstva rastvorenog bakra i gvožđa uočeno u toku završnih faza oksidacije pri visokim koncentracijama rastvorenih metala bakra i gvožđa u ulju, iznad 20 mg/kg do nekoliko stotina mg/kg [40].

Inhibiranje oksidacije prelaznim jonima metala može se odigrati u uslovima visokog sadržaja rastvorenog bakra u ulju, formiranjem kompleksa, metal-hidroperoksida.

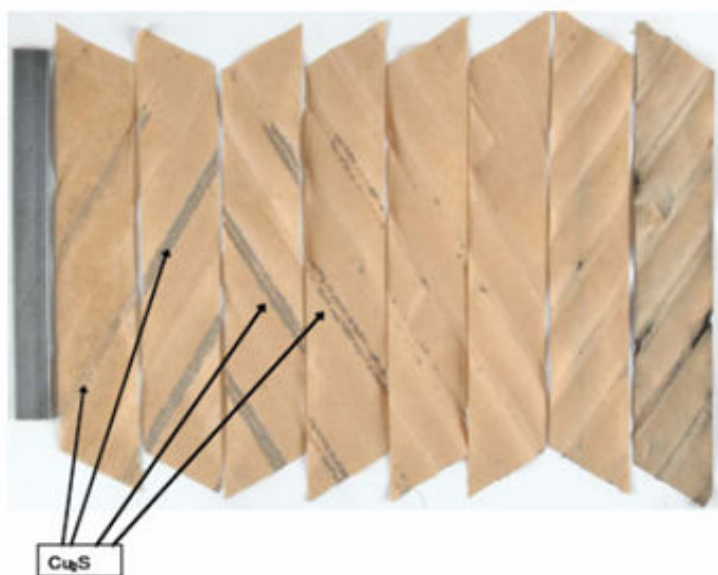


Reakcije terminacije sa alkil radikalima uključuju Cu^{2+} i Cu^+ jone koji se kontinualno regenerišu kroz sekvencu redoks reakcija terminacije, u prisustvu Fe^{2+} jona [40]. Antioksidativno dejstvo metal hidroperoksida se pojačava u prisustvu jedinjenja sumpora [40].

1.2 SULFIDI METALA U IZOLACIONOM SISTEMU TRANSFORMATORA

Početak 2000-tih godina dogodio se značajan broj havarija novih transformatora u zemljama sa velikim ekonomskim rastom gde je zabeležen visok porast proizvodnje električne energije: Brazilu, SAD, a potom i u drugim zemljama, Norveškoj, Švedskoj, Portugaliji, Italiji, Velikoj Britaniji, Južnoafričkoj republici. Uzrok havarija je bila pojava sulfida metala u izolacionom sistemu transformatora. U većini slučajeva havarije su se desile bez prethodnih simptoma procesa degradacije izolacionog sistema ili pojave kvara koji bi se mogli detektovati hemijskim i električnim merenjima. Prilikom otvaranja transformatora u fabrikama, pregledom aktivnog dela, najčešće su mesta proboja bila na međuzavojnoj papirnoj izoalciji u gornjoj zoni visokonaponskog namotaja, što odgovara mestima sa najvišim lokalnim temperaturama [22]. Najčešće su na tim mestima pronađene najveće količine depozita bakar sulfida [22].

Naslage bakar i srebro sulfida pronađene su tokom otvaranja i inspekcije transformatora koji su stavljeni van pogona, otvoreni i pregledani zbog drugih kvarova, i to na izvodima namotaja, površinama metala (bakar, srebro), kontaktima regulatora napona i na izolacionom papiru [22].



Slika 1.2.1. Izgled depozita bakar sulfida, Cu_2S na bakarnom provodniku i 8 slojeva papirne izolacije [22]



Slika 1.2.2. Izgled havarisanog namotaja, levo - bakarni provodnik i namotaj, desno – unutrašnji sloj papira sa puno Cu_2S depozita [22]



Slika 1.2.3. Mesto proboja i depoziti bakar (I) sulfida u namotaju

Ustanovljeno je da je izolaciono ulje izvor reaktivnih sumpornih jedinjenja koja stupaju u reakciju sa bakrom i drugim metalima (srebro, gvožđe) [22],[42]. Drugi konstrukcioni materijali, gumene zaptivke i izolacioni papir ne predstavljaju izvor reaktivnog sumpora [42],[43].

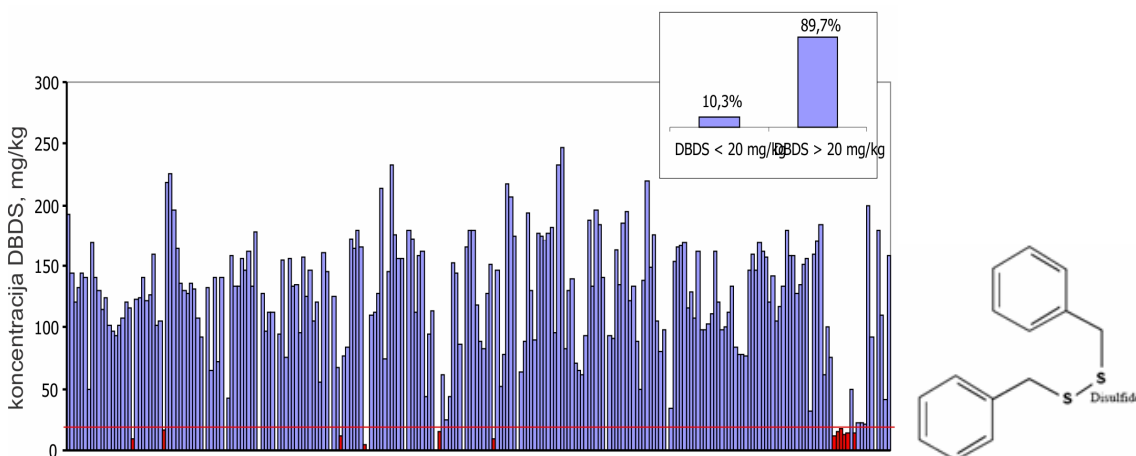
1.2.1 Reaktivna sumporna jedinjenja i formiranje sulfida metala

Ulja koja imaju afinitet da grade sulfide metala u svom sastavu imaju određene klase sumpornih jedinjenja koja su u određenim uslovima reaktivna prema metalima, prevashodno prema bakru i srebru. To su uglavnom disulfidi, tioli i elementarni sumpor.

Reaktivnost ovih klasa sumpornih jedinjenja je različita prema različitim metalima i zavisi od koncentracije kiseonika i temperature. Reaktivnost jedinjenja sumpora prema metalima (bakar, srebro...) opada u nizu [14],[22],[44]:

**ELEMENTARNI SUMPOR > DISULFIDI > TIOLI > OKSIDOVANI
MONOSULFIDI I DISULFIDI > MONOSULFIDI I TIOFENI**

Ulja koja su imala izražen afinitet da grade sulfide metala i koja su bila uzročnik havarija transformatora, su u najvećem broju slučajeva u svom sastavu imala dibenzil disulfid (DBDS), jedinjenje koje ima izraženu reaktivnost za stvaranje bakar (I) sulfida. Određeni broj havarija kao posledica izdvajanja sulfida metala u aktivnom delu transformatora nije bio izazvan prisustvom DBDS-a u ulju, već prisustvom drugih reaktivnih disulfida i elementarnog sumpora [22],[44].



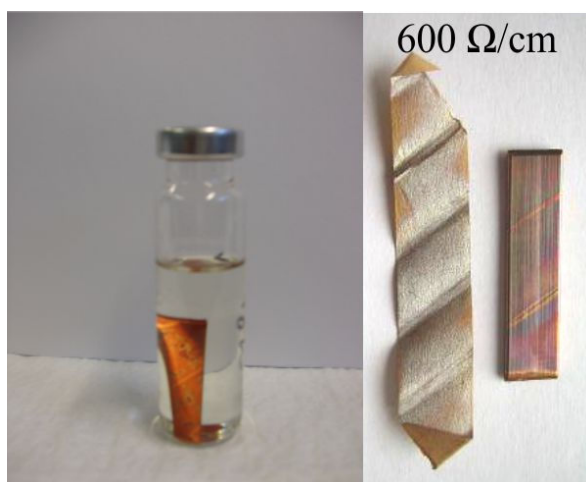
Slika 1.2.1.1 Pojava DBDS u korozivnim uljima [34]

Prema autorima S.Kamishima, T.Ito, Y.Morishima oksigenovani derivati monosulfida, sulfoksidi (dioktil sulfoksid i dibenzil sulfoksid) imaju izraženu reaktivnost prema bakru na temperaturi od 150°C u prisustvu kiseonika, dok sulfoni (dioktil sulfon, i dibenzil sulfon) nemaju afinitet da sa bakrom grade sulfide [15].

Reakcijom sumpornih jedinjenja, npr. dibenzil disulfida i bakra nastaje bakar (I) sulfid, jedinjenje nerastvorno u ulju. Pokretljivost molekula je izuzetno velika i jedinjenje ima visoku elektro-provodljivost. Depoziti Cu₂S-a su na bakru sive, tamno plave i crne boje, a na papiru svetlucavi i to najčešće sive boje, moguće sa prelivima plavo-crvene, u slučaju prisustva veće količine kiseonika i produkata oksidacije, a

nekada i mat sive kada je količina depozita velika. Depoziti na papiru snižavaju podužnu otpornost papira u velikoj meri, stvaraju provodne staze, koje mogu biti inicijalna mesta za proboj, jer snižavaju inicijalni napon parcijalnih pražnjenja. Podužna otpornost papira koji ima naslage depozita Cu_2S je veoma niska, ispod 1000Ω (papirna izolacija koja nema provodne depozite ima otpornost reda veličine 10^6 do $10^9 \Omega$) [23].

Depoziti Cu_2S na papiru mogu se detektovati analizom elemenata metodom elektron disperzivne difrakcije X-zraka (Electron dispersive X-ray difrakcija – EDX).



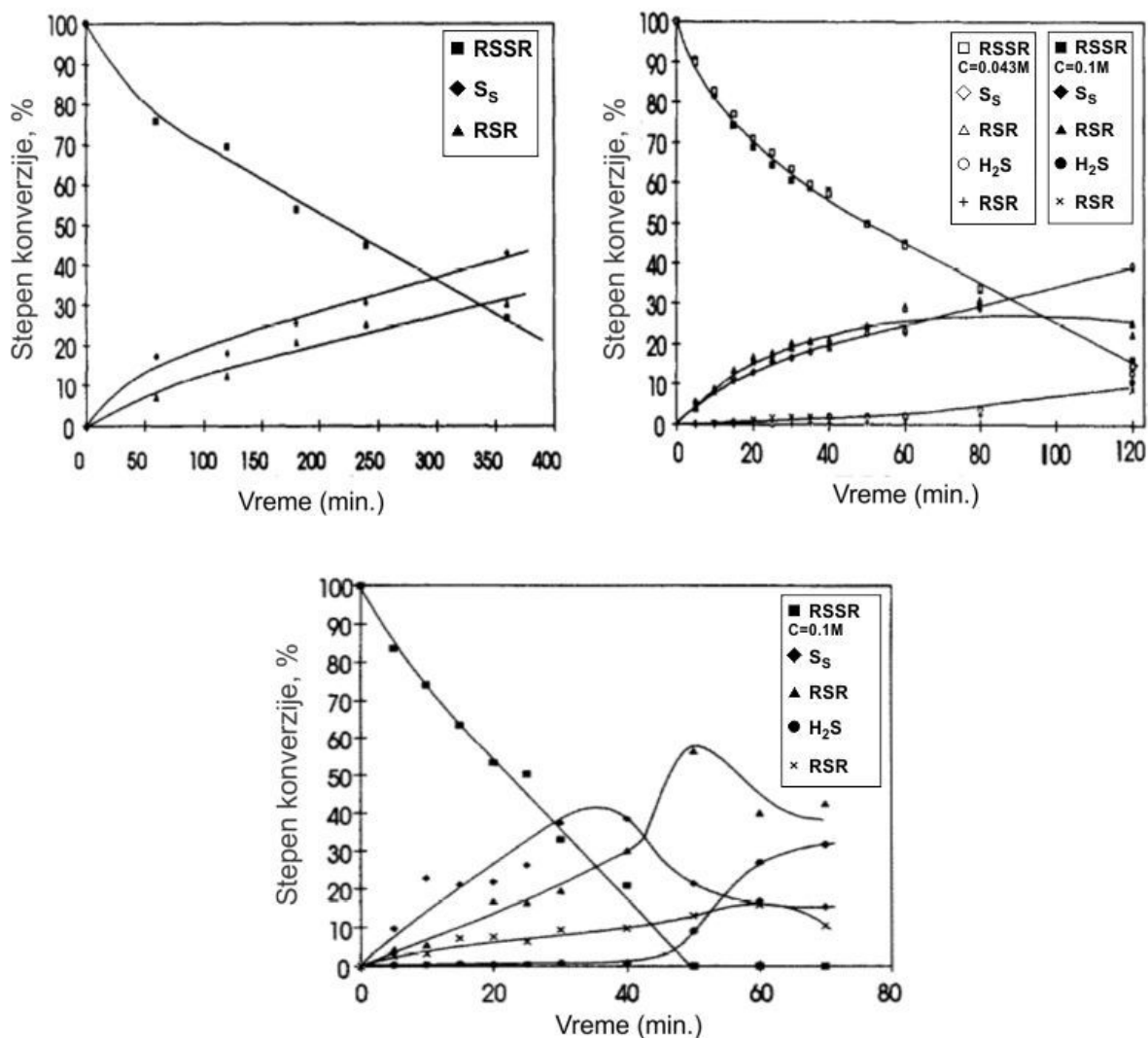
Slika 1.2.1.2 Test korozije IEC 62535, izgled Cu_2S depozita na bakru i papiru

Mehanizmi stvaranja Bakar (I) sulfida u papiru

Postulirani mehanizam stvaranja bakar sulfida u papirnoj izolaciji zasnovan je na formiranju uljno-rastvornih kompleksnih jedinjenja bakra i sumpora, difuziji i absorpciji ovih jedinjenja u papiru, gde dolazi do degradacije kompleksa i izdvajanja bakar (I) sulfida [22],[45]. Prema navodima nekih autora degradacijom DBDS-a nastaje dibenzil sulfid i bibenzil, koji se dalje oksiduju, pri čemu se bibenzil dalje oksiduje u benzil alkohol, benzaledhid i benzoevu kiselinu [46],[47].

Postuliarni mehanizmi stvaranja bakar (I) sulfida na površini metala, u uslovima niskog sadržaja kiseonika, koji uključuju direktnu reakciju oksida bakra i elementarnog sumpora. Raskidanjem C-S i –S-S- veze dolazi do formiranja izuzetno reaktivnih sumpornih jedinjenja, benzil tiola i bakar (I) sulfida kao krajnjih proizvoda [47],[48].

Prema autorima Plaza, et.al., degradacijom DBDS-a u prisustvu praha gvožđa na 170°C nastaje benzil sulfid i elementarni sumpor [49], dok su produkti degradacije DBDS u rastvoru n-heksadekana, bez prisustva metala na temperaturama od 200°C, 220°C i 250°C: benzilsulfid, elementarni sumpor, benzil tiol, dok vodonik sulfid nastaje na temperaturama od 220°C naviše [49].

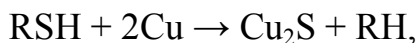


Slika 1.2.1.3 Konverzija DBDS-a i produkata njegove dekompozicije, u homogenim uslovima, u heksadekanu na temperaturama od: 200°C – gore levo, 220°C, gore – desno, 250°C – dole.

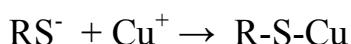
Voronkov i Panova navode da se degradacija DBDS-a na temperaturama od 130°C – 165°C u prisustvu bakra odvija uz nastajanje monosulfida, tiola i elementarnog sumpora (Slika 1.2.1.3) [53].

Degradacija u inertoj atmosferi i u uslovima niskog sadržaja kiseonika

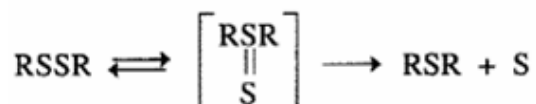
Formiranje metal tiolata se može odigrati u reakciji tiola sa metalnim bakrom:



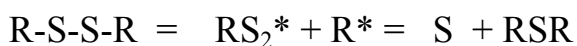
ili u reakciji tiolatnih anjona i katjona metal u formiranju metalo organskog filma:



Disulfidna veza se može raskinuti uz formiranje elementarnog sumpora na temperaturama od 200°C do 250°C [49]:



Moguće je da se ova reakcija odigrava po mehanizmu radikala, iz disulfidnog radikala oslobađa se elementarni sumpor i nastaje monosulfid:



Elementarni sumpor može u direktnoj reakciji sa bakrom da gradi bakar sulfid [49], [50], [51], [52]. Rezultati Toyama et al, ukazuju da je moguća direktna reakcija DBDS sa bakrom, kidanje C-S veza, pri čemu nastaje bakar (I) sulfid i bibenzil [45].

Katalitička degradacija DBDS-a u temperaturnom opsegu od 130°C-140°C proizvodi dibenzilsulfid i toluen, dok na visokim temperaturama od 210°C do 215°C nastaju benzil tiol, dibenzil i dibenzil sulfid [53].

Bakar u izolacionom sistemu transformatora: katalitički i elektrohemijski efekti, rastvoreni bakar

Bakar je od konstrukcionih metala u transformatoru zastupljen sa najvećom aktivnom površinom. Gvožđe je najviše zastupljeno po masi, ali je zaštićeno slojem izolacije po površini, pa je samo debljina gvozdениh limova katalitički aktivna. Zato je katalitički aktivna površina gvožđa manja od aktivne površine bakra. Za određene konstrukcije transformatora, npr. niskonaponske namotaje transformatora visokog napona često se provodnici izrađuju od bakarne žice koja je lakirana premazima na bazi polimera, pa tako bakar postaje katalitički neaktivan. Ipak, najčešće, za najveći broj konstrukcija transformatora bakar nije premezan lakovima. Bakarni namotaji su obmotani sa više slojeva papira, zavisno od nazivne snage i namene transformatora. Od metala prisutnih u aktivnom delu transformatora, bakar ima najveće katalitičko dejstvo, a potom u opdajućem nizu ostali metali [7]:

Bakar > : Cink > : Galvanizovano gvožđe > : Gvožđe > : Aluminijum

Tokom eksploatacije transformatora u izolacionom papiru povećava se količina absorbovanog bakra. Porast koncentracije bakra u papiru je u direktnoj funkciji temperature. Bakar se najčešće nalazi u vidu oksida, CuO i Cu₂O. Koncentracija bakra u papiru opada od unutrašnjeg ka spoljašnjim slojevima papira, prema Fick-ovom zakonu difuzije za nestacionarni proces. Na osnovu fotoelektron X-ray spektroskopije (XPS) analize izolacionog papira utvrđeno je da u prisustvu kiseonika, bakar se može detektovati čak i do 20-og sloja izolacionog papira, u vidu jona bakra, Cu (II) i Cu (I) [54]. Eksperimentalni rezultati za granične uslove $X=0 - C_0$ i $X=l$ (l je dužina sloja papira obomotanog oko bakra) – C_x odgovaraju profilu koncentracija bakra u papiru koji prati Arrhenius-ov zakon, sa Energijom aktivacije od 213 kJ/mol [54]. Prema ovim rezultatima joni bakra imaju različite koeficijente difuzije, i to Cu(II) manje koeficijente difuzije od Cu(I) jona. U papiru se najverovatnije pored jona bakra absorbuju organski kompleksi bakra, dok se mikrokristalne neorganske strukture najverovatnije ne nalaze [54].

Za reakcije formiranja bakar (I) sulfida raspoloživa, aktivna površina bakra je neophodna da bi došlo do reakcije, i to u fazi inicijacije kada dolazi do proizvodnje jona bakra. Joni bakra u narednim fazama oksidacije sa ugljovodonicima stvaraju rastvorena

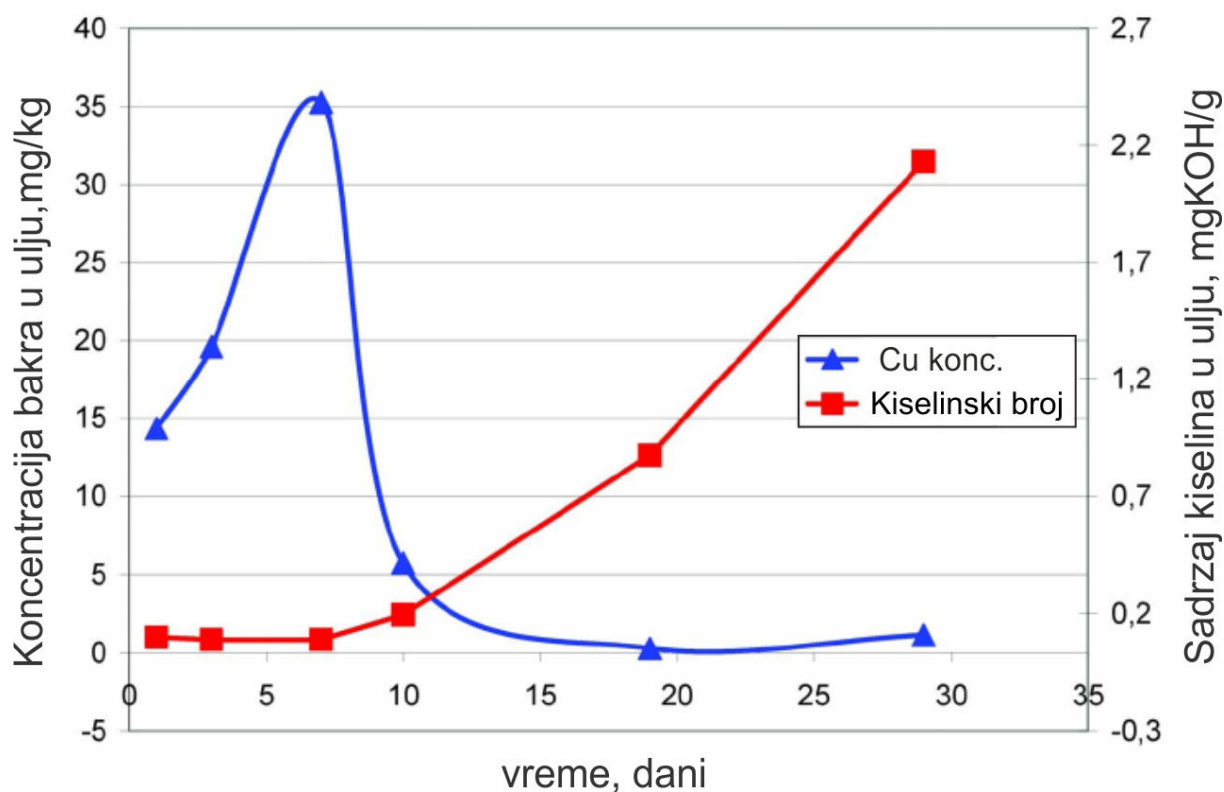
jedinjenja bakra, koja predstavljaju intermedijere formiranja bakar (I) sulfida [55]. Formiranje elektrona i katjona metala je ključni korak u fazi incijacije, a promovisan je dejstvom električnih i magnetnih polja.

Izolacioni papir smanjuje katalitičko dejstvo bakra, jer je veoma dobar absorpcioni medijum za okside i rastvorena kompleksna jedinjenja bakra. Brzina stvaranja bakar sulfida u papiru je manja od brzine formiranja bakar (I) sulfida na bakarnom provodniku, jer je potreban period inkubacije za stvaranje uljno-rastvornih jedinjenja i njihovu absorpciju u papiru. Neka jedinjenja, tioli, sulfoksidi i DBDS na temperaturi od 100°C u inertnoj atmosferi izdvajaju bakar sulfid na bakarnom provodniku, kada se ispitivanje vrši samo u prisustvu bakra, dok ista jedinjenja izdvajaju bakar sulfid na bakru i papiru na višim temperaturama od 150°C do 180°C kada se test izvodi u prisutvu izolacionog papira i veće količine kiseonika (test IEC 62535) [56].

Kada je površina bakra u velikoj meri prekrivena depozitima bakar sulfida, tada se smanjuje katalitički aktivna površina bakra. Eksperimentalno je utvrđeno da sa povećanjem koncentracije DBDS-a u ulju ne dolazi do proporcionalnog povećanja količine stvorenog bakar (I) sulfida. Ustanovljeno je da u prisustvu DBDS-a u višku, u koncentraciji od 500 ppm, dolazi do smanjenja proizvodnje bakar (I) sulfida zbog smanjenja aktivne površine bakra raspoložive za reakciju [57].

Afinitet različitih ulja za rastvaranje bakra je određen hemijskim sastavom baznog ulja. Ispitivanjem različitih ulja sa bakrom i papirom u uslovima ograničene količine kiseonika na temperaturama od 100°C, 120°C i 140°C uz intenzivno mešanje, utvrđeno je da se u ulju sa većim sadržajem aromatskih ugljovodonika stvara veća koncentracija rastvorenih jedinjenja bakra nakon grejanja na temperaturama od 100°C do 140°C u uslovima ograničene količine kiseonika [58].

Sadržaj bakra u ulju opada pre značajnijeg porasta sadržaja kiselina u ulju, te se u uznapredovalim stadijumima oksidacije, u prisustvu visokih koncentracija kiselina očekuje se pad koncentracije bakra u ulju, usled mogućeg izdvajanja jedinjenja bakra u vidu taloga (*Slika 1.2.1.4*) [54],[55],[59].



Slika 1.2.1.4 Promena sadržaja bakra u ulju u funkciji vremena i sadržaja kiselina u ulju [59]

Uticaj temperature

U uslovima niske koncentracije kiseonika u ulju, od nekoliko stotina do nekoliko hiljada mg/kg, povećanje temperature ubrzava reakciju stvaranja bakar (I) sulfida. Brzina reakcije formiranja bakar (I) sulfida udvostručava se za svako povećanje temperature za oko 10°C [22]. Kinetika degradacije DBDS-a i formiranje bakar (I) sulfida ispitana je u heterogenim uslovima na bakarnom provodniku i provodniku obmotanim sa jednim slojem izolacionog papira u temperaturnom opsegu od 80°C do 200°C, koristeći ASTM D 1275B i IEC 62535 test [47],[49],[57]. Prema eksperimentima autora Oweimmreen et.al., zagrevanjem ulja u inertizovanim uslovima (sistem inertizovan argonom, koncentracija kiseonika u ulju ispod 2000 mg/kg) na temperaturi $\geq 100^\circ\text{C}$ dolazi do utroška DBDS-a. Kinetika degradacije dibenzil disulfida za niske koncentracije je nultog reda, dok je za visoke koncentracije prvog reda, pri

čemu autori ističu da na temperaturama ispod 100°C ne dolazi do razgradnje dibenzil disulfida [60].

Bakar (I) sulfid može nastati i na veoma visokim temperaturama, iznad 200°C, čak i do 700°C, što je u praksi detektovano tokom procesa regeneracije ulja adsorbentima u toku postupka reaktivacije adsorbenta na visokim temperaturama iznad 300°C, čak do 650°C. Na ovako visokim temperaturama, iznad 300°C može doći do termičkog i katalitičkog „krekinga” ulja (u prisustvu zeolita ili drugih aluminosilikata kao katalizatora), pri čemu dolazi do stvaranja elementarnog sumpora iz različitih sumpornih jedinjenja [3],[4].

Uticao kiseonika

Kiseonik je pored temperature ključni parametar u procesu degradacije ulja i sumpornih jedinjenja koja imaju visok afinitet ka stvaranju sulfida metala. U toku poslednjih nekoliko godina prijavljeno je više havarija transformatora, u uslovima visokog sadržaja kiseonika u ulju (oko 2%). Koncentracije kiseonika u ulju od 1.5 do 2.5% su tipične za konstrukcije transformatora koji imaju komunikaciju sa atmosferom preko konzervatora. Istraživanja u ovoj oblasti su fokusirana na analizu uticaja koncentracije kiseonika u ulju i procesa oksidacije ulja na izdvajanje bakar sulfida u papiru [46],[47],[62],[63],[64]. Važan aspekt ovih istraživanja je procena rizika eksploatacije transformatora u zavisnosti od konstrukcije zbog različite koncentracije kiseonika u ulju (sa vazдушnim disanjem ili bez vazdušnog disanja). Drugi aspekt je uvođenje testova koji adekvatno simuliraju uticaj kiseonika na promenu korozivnosti tokom eksploatacije ulja. Optimalna količina kiseonika rastvorenog u ulju za stvaranje sulfida metala kreće se od nekoliko stotina do nekoliko hiljada mg/kg [22]. Međutim, Tanimura i Amimoto navode da povećanje sadržaja kiseonika u gasnoj fazi iznad površine ulja od 2.5 do 20% dovodi do povećanog izdvajanja bakar sulfida na papiru, posebno kod inhibiranih ulja [47],[65]. Prema drugim autorima povećanje sadržaja rastvorenog kiseonika u ulju do 4-5% dovodi do povećanog izdvajanja bakar sulfida [62]. Autori S.Kamishima, et.al. su ustanovili da monosulfidi u formi oksidativnih derivata pokazuju izrazitu reaktivnost prema bakru [15], dok su drugi istraživači, Yamada et.al. došli do zaključka da visok sadržaj kiseonika u ulju utiče na formiranje benzil alkohola,

aldehida i benzoeeve kiseline, nakon raskidanja C-S veze, oksidacijom benzil radikala, ali da je količina stvorenog benzil sulfida nezavisna od količine kiseonika u ulju [46].

Uticaj hemijskog-strukturno grupnog sastava baznog ulja i inhibitora oksidacije na stvaranje depozita bakar (I) sulfida na papiru

Mehanizmi reakcija stvaranja bakar sulfida u papiru pored kiseonika u velikoj meri zavise od hemijskog sastava baznog ulja, kao i od prisustva pojedinih aditiva. Ovo je najčešće u vezi sa kapacitetom ulja da rastvori bakar. U praksi je uočeno da je mesto taloženja bakar (I) sulfida kod inhibiranih i neinhibiranih ulja često različito. U neinhibiranim uljima u velikom broju slučajeva depoziti bakar (I) sulfida izdvajaju se na bakarnoj pločici, dok se u inhibiranim uljima depoziti bakar (I) sulfida najčešće izdvajaju na papiru. Istraživanja autora, F.Kato, et.al. pokazala su da kod neinhibiranih parafinskih ulja sa visokom koncentracijom DBDS-a od 2000 mg/kg ne dolazi do izdvajanja bakar sulfida na papiru na 150°C, dok kod naftenskog inhbiranog ulja sa znatno nižom koncentracijom DBDS-a (100 do 300 mg/kg) u ulju došlo je do izdvajanja bakar sulfida na papiru u istim ispitnim uslovima [66]. Rezultati T.Amimoto i J.Tanimura upućuju na direktnu proporcionalnost sadržaja parafinskih ugljovodonika i izdvajanja bakar sulfida u papiru [47].

1.2.2 Mogući scenariji havarije i mehanizam dielektričnog proboja

Nalazi post-havarijskih pregleda aktivnog dela transformatora ukazuju da se naslage na papiru najčešće u najvećoj količini nalaze u unutrašnjosti papira, do bakra. Ipak depoziti bakar (I) sulfida u nekim slučajevim su se nalazili u više narednih slojeva papirne izolacije, čak i do 8-og sloja papira od bakarnog namotaja. Havarija se dešava pojavom proboja, tj. kratkog spoja između navojaka, najčešće na međuzavojnoj izolaciji namotaja visokog napona [22],[67],[68],[69],[70].

Provodni depoziti bakar sulfida formiraju provodne staze u papirnoj izolaciji, snižavaju otpornost izolacije i inicijalni napon parcijalnih pražnjenja, pa može doći do iskričenja i varničenja [24]. Ukoliko se stvori zatvorena kontura između navojaka dolazi do kratkog spoja. Postoji nekoliko mogućih scenarija proboja na osnovu iskustava iz prakse, i to:

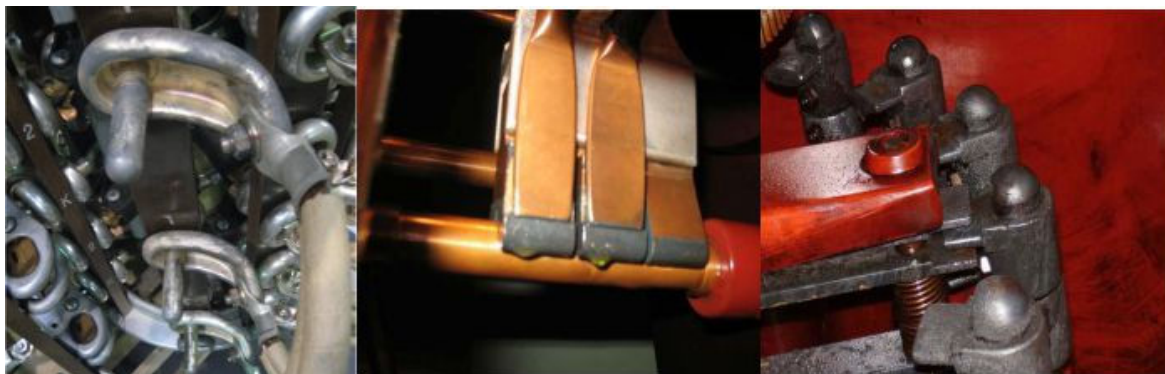
1. Porast količine depozita bakar sulfida od unutrašnje površine papira koja dodiruje bakarni provodnik ka spoljašnjim slojevima papira, pri čemu najviše depozita ima na prvom sloju unutrašnje strane. Ponekad, ali ne uvek značajna količina depozita se nalazi na provodniku. Ukoliko se stvori dovoljna količina depozita može se stvoriti provodna staza između dva provodnika-navojka. U tom slučaju proboj, kratak spoj se može dogoditi u okviru konstrukcijom definisanih granica električnih stresova.
2. Depoziti bakar sulfida ne rastu kontinualno, mogu se javiti i na spoljašnjim slojevima papira. Unutrašnji sloj papira ne mora obavezno imati depozite, niti najveću količinu depozita (*Slika 1.2.2.1.*). Depoziti bakar sulfida na spoljnim slojevima papira su često bili detektovani kod ispravljača i visokonaponskih transformatora jednosmerne struje (eng. High Voltage Direct current - HVDC), koji su bili pod dejstvom učestanih električnih stresova i prenapona [22].



Slika 1.2.2.1. Depoziti bakar sulfida u namotajima havarisanog transformatora [22]

3. Formiranje depozita bakar sulfida i srebro sulfida na kontaktima i metalnim površinama koji su nakon odvajanja sa površine metala u električnom polju bili inicijalno mesto električnih pražnjenja i proboja (*Slika 1.2.2.*). Taloženjem srebro sulfida na kontaktima regulatora napona dolazi do porasta prelaznih

otpora i povećanog grejanja kontakata, posledičnog kvara regulatora napona (što se efikasno može detektovati električnim merenjima omskih otpora namotaja). U težim slučajevima može doći do eksplozije regulatora i havarije celog transformatora [70].



Slika 1.2.2.2. Depoziti srebra sulfida na posrebnim površinama konataкта regulatora napona

Pored opisanih scenarija dielektričnog proboja, jedan od mogućih scenarija havarije je pojava pregrevanja usled povećanih struja prelaznih otpornosti koje nastaju usled porasta provodljivosti na mestima gde se nalaze depoziti sulfida metala.

1.2.3 Metode detekcije sulfida metala u izolacionom sistemu transformatora u pogonu

Do sada nisu razvijene pouzdane i precizne metode za detekciju Cu_2S depozita u izolaciji namotaja transformatora u pogonu. Međutim, pojedine metode mogu se koristiti za okvirne procene stanja izolacionog sistema i rizika od izdvajanja sulfida metala. Hemijskim metodama vrši se detekcija korozivnih jedinjenja i nusprodukata degradacije rastvorenih u ulju i može se vršiti praćenje promene koncentracije ovih jedinjenja u vremenu. Električne metode određuju defakto stanje izolacionog sistema, a prisutni produkti polarnog i provodnog karaktera u papirno-uljnom izolacionom sistemu mogu se detektovati merenjem struja i napona relaksacije, kao i faktora dielektričnih gubitaka papirno-uljne izolacije.

Hemijske metode

Sumporna jedinjenja koja imaju afinitet da reaguju sa bakrom i srebrom i stvaraju sulfide su prevashodno su disulfidi, merkaptani i elementarni sumpor. Dibenzil disulfid (DBDS) je najzastupljenije jedinjenje u uljima koja su bila u eksploataciji u transformatorima koji su havarisani usled taloženja bakar sulfida [22],[44]. Metode analitičke hemije primenjene u kvantifikaciji reaktivnih sumpornih jedinjenja u ulju su:

- određivanje koncentracije DBDS-a metodom GC –ECD, GC-MS i GC MS-MS [71]
- određivanje ukupnog sadržaja disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora potenciometrijskom titracijom sa srebro nitratom [72]
- određivanje elementarnog sumpora metodom GC-MS i GC ECD [73]

Produkti razgradnje DBDS-a i drugih disulfida se mogu detektovati primenom analitičkih metoda, i to:

- određivanje Bi-benzila, dibenzil sulfida (DBS), toluena, benzil tiola ili benzil grupe u oksigenovanim derivatima, benz-aldehidu, benzojevoj kiselini, GC-MS tehnikom [46],[74].

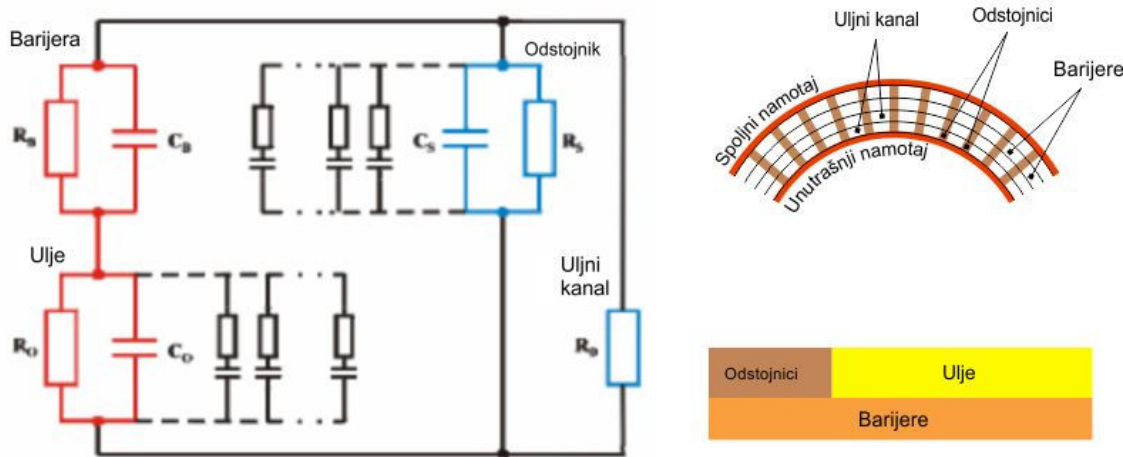
Određivanje utroška DBDS-a, metodom GC-ECD je postupak koji se može koristiti za okvirnu procenu stvaranja bakar (I) sulfida, uz određena ograničenja. Utrošak DBDS-a nije stohiometrijski ekvivalent nastanku Cu_2S -a, jer se DBDS troši i kao sekundarni antioksidant uz nastanak drugih nusprodukata, oksigenovanih derivata, sumpornih oksida i sumpornih oksidnih kiselina.

Električne metode frekventne spektroskopije

Od električnih metoda za detekciju polarnih i elektro-provodnih produkata u papirno-uljnoj izolaciji koriste se metode u vremenskom i frekventnom domenu. Metode u vremenskom domenu podrazumevaju snimanje odziva izolacionog sistema, tj. relaksacionog-povratnog napona (eng. return voltage meter - RVM) i struja polarizacije i depolarizacije (eng. polarization and depolarization currents - PDC) nakon uključivanja transformatora i izlaganja stabilnom ispitnom naponu do 2000V.

Sa druge strane u frekventnom domenu u razvoju je frekventna dielektrična spektroskopija (eng. frequency domain spectroscopy - FDS), koja podrazumeva merenje faktora dielektričnih gubitaka izolacionog sistema pri različitim frekvencijama, od niskih do visokih frekvencija.

Metode se zasnivaju posmatranju polarizacionih procesa u nehomogenom izolacionom sistemu sastavljenom od ulja i čvrste izolacije (presborda, kraft papira, kartona) pri čemu se relativno složena konstrukcija izolacionog sistema predstavlja pojednostavljeno ekvivalentnom električnom šemom sastavljenom od više paralelnih RC (otpornosti/kapacitivnosti) članova. Vrednosti ekvivalentnih kapacitivnosti i otpornosti, odnosno odgovarajuća vremenska konstanta opisuje polarizacione procese unutar izolacionog sistema. Parametri ekvivalentnog kola kapacitivnosti i otpornosti određeni su karakteristikama materijala – dielektričnom permitivnošću i specifičnom provodnošću ulja, odnosno papira i geometrijskim dimenzijama izolacionog sistema (Slika 1.2.3.1).



sl.1.2.3.1 Električna šema ekvivalentnih kapacitivnosti i otpornosti i geometrija izolacionog sistema [73]

Zbog uticaja drugih polarnih produkata u izolaciji transformatora, vode i produkata starenja ulja (aldehidi, ketoni, kiseline), kao i zbog male količine Cu_2S depozita koji se u masi izolacije šire kao “grane drveta” (eng. “treeing”) i zahvataju male površine, detekcija i kvantifikacija naslaga sulfida metala u papirnoj izolaciji namotaja je veoma otežana. Potencijalna mogućnost za detekciju je prisustvo depozita sulfida metala na

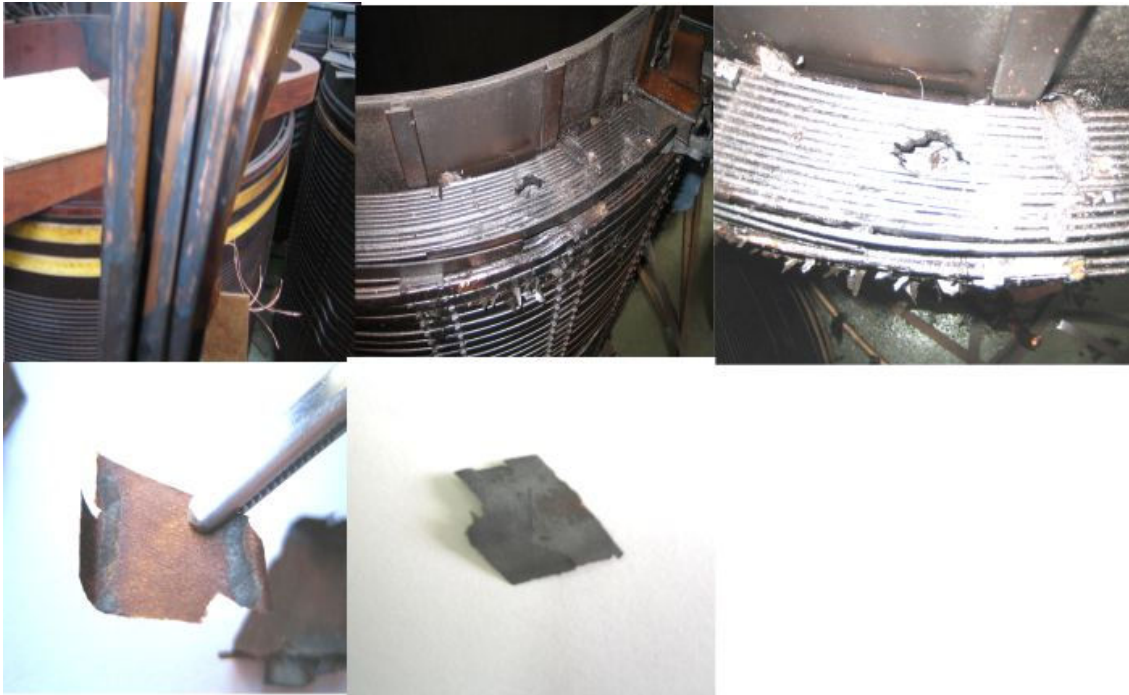
površini slojeva papira između namotaja i to u izolacionom sistemu sa niskim sadržajem vode [75],[76].

Faktori rizika eksploatacije transformatora- slučaj iz prakse

Eksploatacija transformatora sa korozivnim uljem povećava rizik od havarije zbog mogućeg taloženja elektroprovodnih sulfida metala u namotajima u aktivnom delu transformatora. Ključni faktori rizika eksploatacije korozivnih ulja su [22]:

- **TEMPERATURA:** Visoka radna temperatura i visok stepen opterećenja uz česte promene opterećenja i postojanje termičkih kvarova (pregrevanja, lokalna ili difuzna)
- **KISEONIK:** sadržaj kiseonika u ulju i proces oksidativne degradacije ulja, optimalna koncentracija kiseonika (od 1000 mg/kg do 10.000 mg/kg) i visok utrošak kiseonika
- **ELEKTRIČNI STRESOVI:** učestani električni stresovi, tranzijenti i prenaponi
- **SADRŽAJ SUMPORNIH JEDINJENJA:** visoka koncentracija disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora, posebno koncentracija DBDS iznad 100 mg/kg i prisustvo elementarnog sumpora.

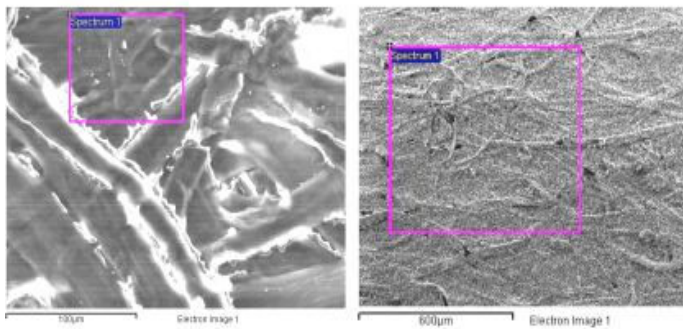
Iskustva iz prakse ukazuju da kod transformatora koji imaju navedene faktore rizika postoji visok rizik od havarije. Visoka temperatura i visoka koncentracija sumpornih jedinjenja imaju najveći težinski faktor u proceni rizika. Na slici 1.2.3.2 prikazan je slučaj havarisanog industrijskog transformatora 44 kV, 33 MVA, nakon 9 meseci eksploatacije sa uljem koje je imalo visok sadržaj DBDS od 260 mg/kg. Transformator je radio na konstantno visokim radnim temperaturama, uz prisustvo intenzivnih električnih stresova. Proboj je bio karakteristično na lokaciji gornje zone visokonaponskog namotaja na delu međuzavojne izolacije [23],[77].



Slika 1.2.3.2 Bakarni provodnici sa depozitima Cu_2S (gore levo), mesto prekida namotaja (gore sredina i desno) i uzorak papira sa namotaja sa Cu_2S depozitima (dole levo i desno, uzorak broj 1. analiziran na SEM/EDX) [23]

Uzorci papirne izolacije bili su prekriveni depozitima sive boje. U cilju kvalitativnog i kvantitativnog određivanja hemijskog sastava elemenata na površini izolacionog papira sa mesta proboja (*uzorak 1*) izvršena je analiza Skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i Elektron disperzivne difrakcije X zraka (EDX).

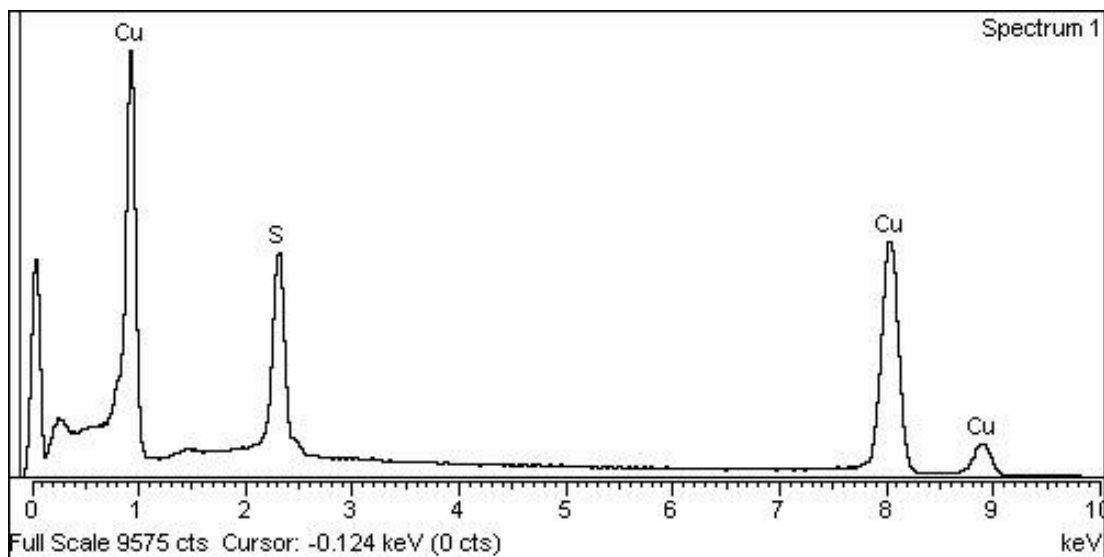
Rezultati EDX analize ukazuju da su na površini papira prisutni samo elementi sumpora i bakra u jako visokim koncentracijama, na spektru se vide izraženi pikovi, **S** (sumpor) i **Cu** (bakar).



Element	Težinski %	Atomski %
S - Sumpor	21.28	34.88
Cu - Bakar	78.72	65.12
Ukupno	100.00	100.00

Slika 1.2.3.3 Slika izolacionog papira pod Elektronskim mikroskopom – SEM; levo čist papir, desno – uzorak 1. sa VN namotaja, kontaminiran papir sa depositima [23]

Papir sa VN namotaja, **uzorak 1.** (Slika 1.2.3.3 - desno) kontaminiran je velikom količinom depozita koji prekrivaju njegovu površinu, te se struktura celuloznih vlakana praktično ne vidi, dok se na slici 1.2.3.3 – levo, kod čistog izolacionog papira jasno vidi struktura prepleta celuloznih vlakana.



Slika 1.2.3.4 Levo: EDX spektar elementa na površini papira iz transformatora, desno: težinski i atomski udeli elemenata sa EDX spektra [23]

Atomski odnosi elemenata Cu : S su bili 1 : 2, što je bio dokaz da su prisutni elementi sumpora i bakra u obliku jedinjenja Cu_2S (dva atoma bakra i jedan atom sumpora grade jedinjenje Cu_2S) [69].

1.3 POSTUPCI MITIGACIJE SULFIDA METALA U IZOLACIONOM SISTEMU

Tehnike mitigacije koje su u najvećoj meri primenjene u rešavanju problema korozivnog sumpora u izolaciji transformatora su: dodatak metal pasivatora za pokrivanje površina bakra putem rastvora metal pasivatora u ulju i postupci obrade ulja kojima se uklanjaju jedinjenja sumpora iz ulja koja imaju izraženi afinitet ka stvaranju sulfida metala [22],[78],[79].

Dodatak metal pasivatora je najzastupljenija tehnika mitigacije danas, jer je lako izvodljiva, uz najkraće trajanje i ekonomski je najpovoljnija.

Procesi obrade ulja u cilju uklanjanja ili hemijske konverzije sumpornih jedinjenja su zastupljeni u velikoj meri kao jedna od tehnika mitigacije koja omogućava dugoročno rešenje problema eksploatacije ulja koja sadrže korozivna sumporna jedinjenja. Postoje različiti procesi koji se zasnivaju na tehnikama adsorpcije, ekstrakcije ili hemijske konverzije reaktivnih sumpornih jedinjenja [44],[82],[80],[81]. Pojedini se primenjuju dugi niz godina, kao što su procesi hemijske regeneracije adsorbentima, na bazi prirodnih, sintetskih alumosilikata ili magnezijum silikata. Neki su u osnovi postupci rafinacije baznih ulja, kao što su procesi solventne ekstrakcije, dok su pojedini u osnovi preuzeti iz tehnologija koje se koriste za uklanjanje polihlorovanih bifenila (PCB) iz ulja postupcima dehlorinacije neorganskim bazama na čvrstom organskom nosaču ili dispergovanih u organskom rastvaraču.

Postoje i drugi postupci mitigacije, kao što su: zamena ulja, smanjenje stepena opterećenja i radne temperature transformatora, poboljšanje hlađenja, smanjenje instalisane snage i priprema rezervne jedinice, ali nisu predmet razmatranja ovog rada.

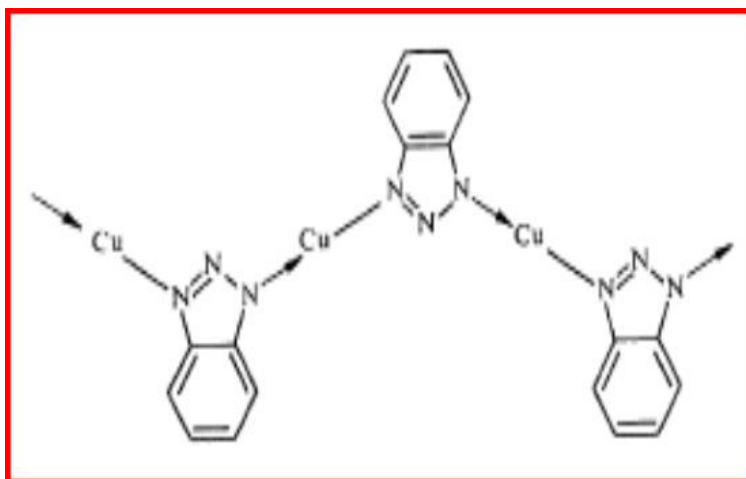
1.3.1 Dodatak metal pasivatora

Dodatak metal pasivatora u aktivan deo transformatora putem rastvora u ulju kao najšire primenjena tehnika za rešavanje problema korozivnog sumpora u ulju ima svoje domete i ograničenja. Pasiviranje bakarnih površina u transformatorima dodatkom rastvora metal pasivatora u ulju ima visoku efikasnost pod uslovom da se dodatak metal pasivatora izvodi u transformatoru kod koga je papirno-uljna izolacija malo ostarela i kratko vreme eksploatisana sa korozivnim uljem, pretpostavljajući da nije došlo do

izdvajanja depozita sulfida metala u namotajima [22],[82]. Ova tehnika nije efikasna kada je u pitanju korozija koja potiče od elementarnog sumpora, koji je izuzetno reaktivan prema srebru [80].

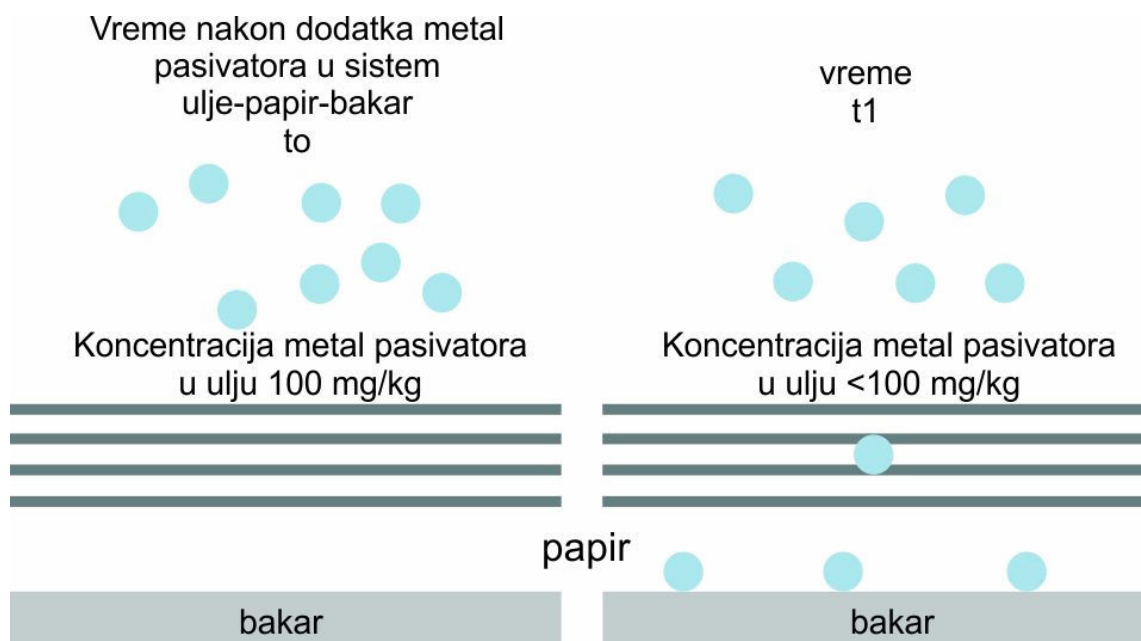
Kao metal pasivator u primeni u mineralnim izolacionim uljima najčešće se koristi aminski derivat toluil triazola (TTA). Postoji višedecenijska tradicija u korišćenju metal pasivatora u Japanu i Australiji za sprečavanje pojave statičkog naelektrisanja i inhibiranja oksidacije ulja [22],[83],[84]. Za ove namene metal pasivator se dodaje u koncentraciji uobičajeno od 30 do 50 mg/kg.

Metal pasivatori na bazi TTA su jedinjenja dobro rastvorna u ulju i njihova funkcija je da prekriju površinu bakra i time čine bakar nedostupan za hemijsku reakciju sa jedinjenjima sumpora (*Slika 1.3.1.1.*). Za sprečavanje nastanka Bakar (I) sulfida najčešće se dodaje u koncentraciji od 100 do 200 ppm-a, zavisno od koncentracije korozivnih jedinjenja sumpora u ulju.



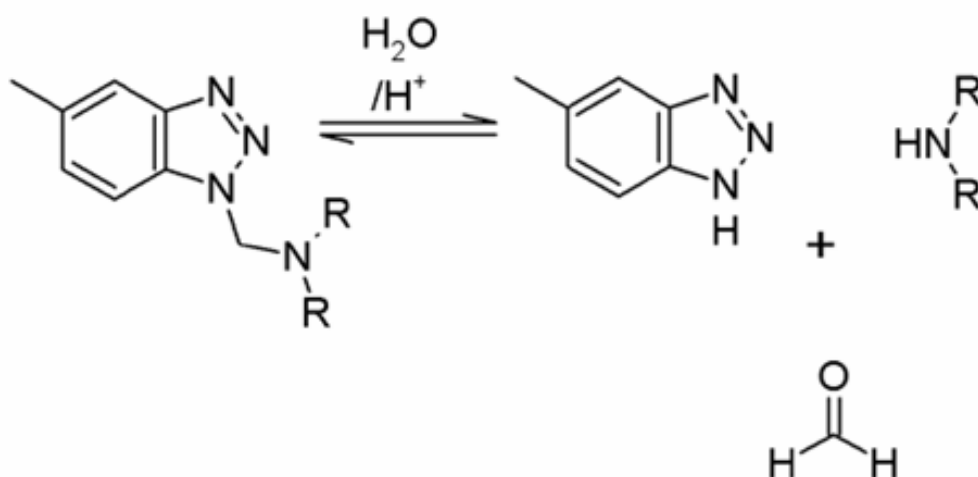
Slika 1.3.1.1 Metal pasivator benzo triazol (BTA) i shema vezivanja za Bakar [6]

Nakon dodatka metal pasivatora u aktivan deo transformatora putem rastvora u ulju u praksi je uočeno dolazi do pada koncentracije metal pasivatora u ulju posle određenog vremena. Sniženje do 30% od početne koncentracije se smatra normalnim efektom absorpcije metal pasivatora u celuloznoj izolaciji, a brzina zavisi od radne temperature (*Slika1.3.1.2*) [22].



Slika 1.3.1.2. Difuzija i absorpcija molekula metal pasivatora u izolacionom sistemu ulje-papir-bakar u funkciji temperature

Toluil triazol se koristi zbog veće rastvorljivosti u ulju, ali deo molekula koji se vezuje za bakar je benzo triazol (Slika 1.3.1.3). Kisela hidroliza toluil triazola se lako odigrava u ulju na normalnim radnim temperaturama transformoatra.

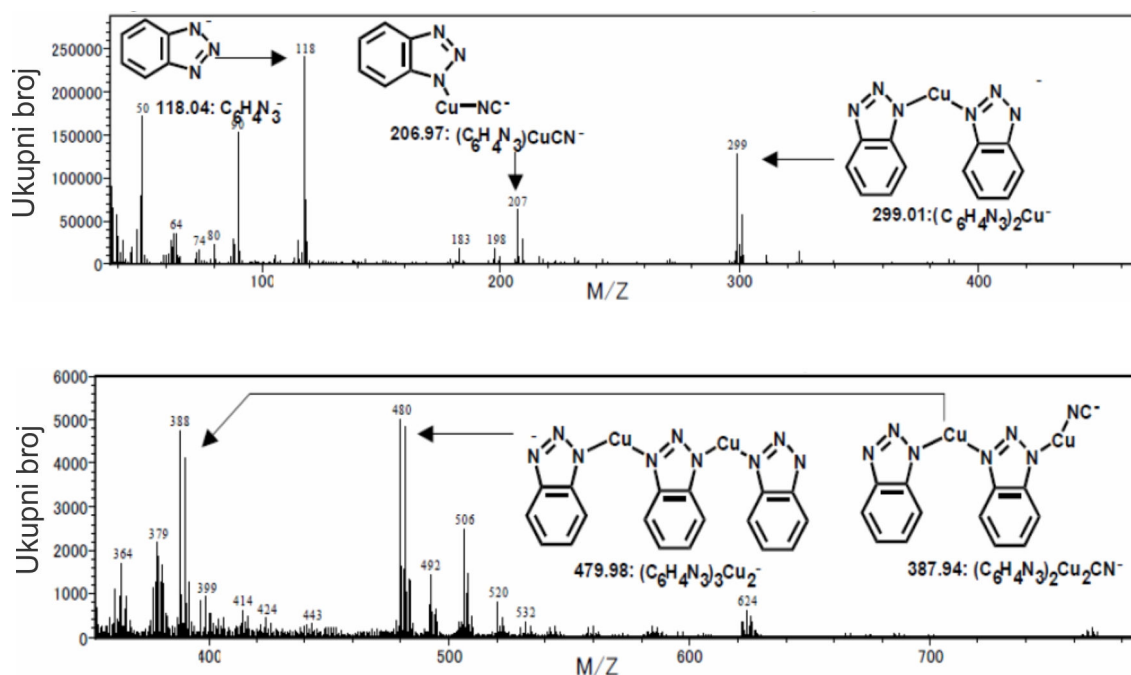


Slika 1.3.1.3 Kisela hidroliza toluil triazola [56]

Kompleks benzo tri azola sa bakrom je detektovan TOF-SIMS analizom negativnih jona kompleksa absorbovanih na površini bakra dubine manje od 1 nm. Prema autorima Wiklund i Levin, formiranje sloja od 2 nm se dešava za 1000 minuta na sobnoj temperaturi i odgovara najmanje monomolekulskom sloju benzo triazola [59].

Efikasnost metal pasivatora i raspodela u papirno-uljnoj izolaciji

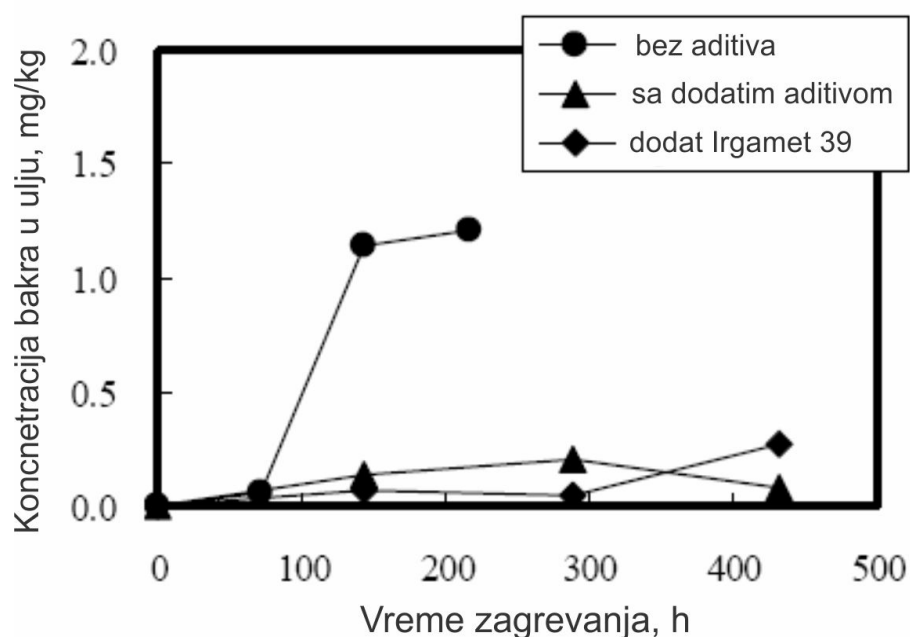
Efikasnost metal pasivatora u inhibiciji formiranja bakar sulfida eksperimentalno je potvrđena u mnogim publikacijama [58],[79],[84].



Slika 1.3.1.4 TOF-SIMS detekcija negativnih jona kompleksa bakra i BTA [81]

Nizak sadržaj bakra rastvorenog u ulju je indicacija pokrivenosti površine bakra metal pasivatorom. Brojni eksperimenti izvedeni su u cilju ispitivanja efikasnosti metal pasivatora na određenim temperaturama, u prisustvu kiseonika i produkata degradacije ulja, ispitivanjem u uljima različitog stepena ostarelosti.

Prema T.Amimoto zaštitna funkcija metal pasivatora (BTA i TTA), dodatih u novo ulje u koncentracijama 30 mg/kg i 100 mg/kg u prisustvu kiseonika i inertnoj atmosferi na 140°C trajala je do 430 h, na osnovu izmerenih niskih koncentracija bakra rastvorenog u ulju (Slika 1.3.1.5) [84].



Slika 1.3.1.5. Koncentracija rastvorenog bakra u ulju u funkciji vremena zagrevanjem ulja na 140°C bez metal pasivatora, sa BTA I TTA (Irgamet 39) metal pasivatorima [81]

Toluil triazol ima slabu efikasnost u zaštiti srebra od dejstva elementarnog sumpora, sa kojim gradi srebro sulfid, čak u prisustvu veoma niskih koncentracija elementarnog sumpora (S_8 , 1-2 mg/kg). Takođe, smanjena efikasnost metal pasivatora u zaštiti površina metala (bakar i srebro) može biti posledica njegove degradacije pod dejstvom hidroperoksida i kiselina u ulju [82]. Mešavina metal pasivatora, fenolnog inhibitora i jedinjenja tzv. “stabilizatora sumpora” se u praksi pokazala efikasnom u zaštiti srebra od dejstva elementarnog sumpora [80].



Slika 1.3.1.6 Izgled bakra i papira pre-levo i nakon dodatka 150 ppm metal pasivatora-desno ulju koje sadrži 180 mg/kg DBDS [80].

Stvaranje povećanih koncentracija gasova u ulju, prevashodno vodonika i u pojedinim slučajevima oksida ugljenika u ulju je sporedni efekat dodatka metal pasivatora u transformator [85],[86],[87]. Isukstva iz prakse pokazuju da je porast koncentracije vodonika u ulju nakon godinu do dve najčešće praćen sniženjem koncentracija na one vrednosti u ulju koje su bile pre dodatka metal pasivatora [42]. Eksperimentima je potvrđeno da je povećano stvaranje vodonika posledica degradacije metal pasivatora [85],[86]. Hemizam stvaranja vodonika tokom reakcija benzo triazola i toluil triazola sa elektrofilnim produktima oksidacije ulja (aldehidi, ketoni) prikazan je u poglavlju 3.2.2.

1.3.2 Postupci obrade ulja i uklanjanje korozivnog sumpora

Različiti procesi rafinacije ulja mogu se koristiti za uklanjanje sumpornih jedinjenja reaktivnih prema metalima, i to: regeneracija adsorbentima (prirodnim ili sintetskim), postupci solventne ekstrakcije, ali i postupci hemijske konverzije sumpornih jedinjenja, npr. primenom rastvora neorganskih alkalija ili hidroksida dispergovanih u organskoj fazi [44],[80],[88].

Regeneracija ulja

Procesi regeneracije mineralnih transformatorskih ulja primenom adsorbenata, široko su primenjeni u poboljšanju karakteristika pogonski ostarelih ulja iz eksploatacije u cilju njihovog ponovnog stavljanja u upotrebu u električnoj opremi. Teži se primeni materijala (prirodnih i sintetičkih) koji imaju visoku moć adsorpcije, dobru selektivnost, mogućnost reaktivacije, da bi bili zadovoljeni ekonomski i ekološki kriterijumi. Da bi se regenerisana ulja ponovo koristila u električnoj opremi moraju biti zadovoljeni odgovarajući kriterijumi kvaliteta u skladu sa standardima IEC 60296 i IEC 60422 [86],[87],[89].

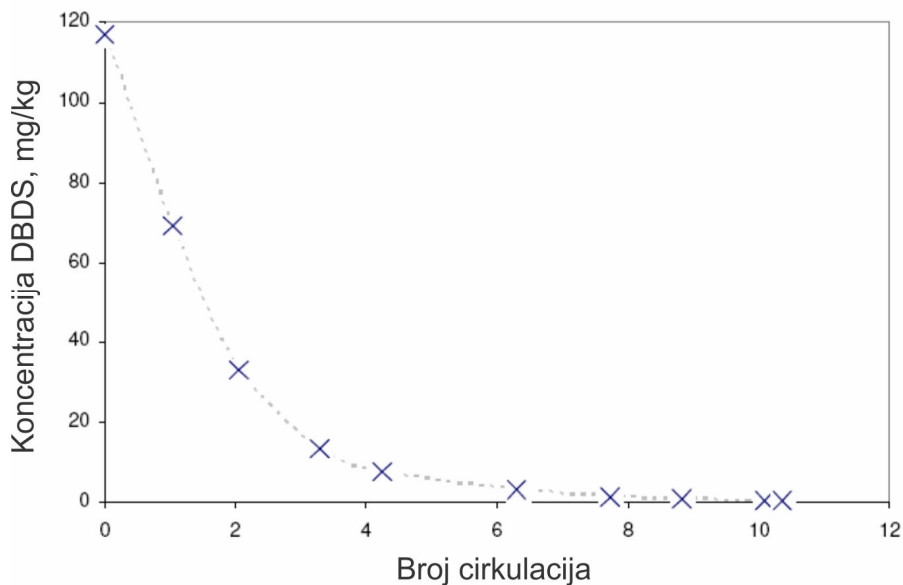
Adsorbenti

Hemijski sastav prirodnih adsorbenata na bazi alumino-silikata koji su najšire primenjeni kreće se u određenim granicama: silicijumoksid (SiO_2), 40-72%, aluminijum

oksid (Al_2O_3) 5-33%, oksidi gvožđa (Fe_3O_4) od 1.25 -14%, kalcijum oksid (CaO) 0.0-6.5%, magneziju oksida (MgO) od 0.0-8.3% i voda (H_2O) od 4.3-15% [90],[91]. Zeoliti su sintetički porozni kristali aluminosilikata i uključuju najveću grupu aluminosilikata. Struktura se sastoji od skupa SiO_4 i AlO_4 tetraedara povezanih u različite oblike, preko podeljenih kiseonikovih atoma, formirajući otvorenu kristalnu rešetku koja sadrži pore u koje ulaze „gosti „ molekuli. Veličine pora su tačno određene i to zeolite razlikuje od tradicionalnih adsorbenata. Odnos Al/Si u zeolitu uslovljava hidrofilne, odnosno hidrofobne osobine zeolita. Adsorpcione osobine pokazuju sistematski prelaz od Al sita (koja imaju veliki afinitet prema H_2O i drugim polarnim jedinjenjima), do mikroporoznog silicijuma, kao što je silikat koji je hidrofoban i adsorbuje n-parafine [92]. Prema veličini pora adsorbenti se dele na adsorbente sa makroporama, gde je efektivni radijus od $1000-2000 \times 10^{-10}$ m, a njihova specifična površina iznosi od 0.5 do $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Adsorbenti sa prelaznim porama čiji je efektivni radijus od $15-16 \times 10^{-10}$ m do $1000-2000 \times 10^{-10}$ m, dok specifične površine iznose od 10 do $500 \text{ m}^2/\text{g}$ [90],[91]. Sa najsitnijim porama su adsorbenti sa efektivnim radijusom pora od $5-6 \times 10^{-10}$ m do $13-14 \times 10^{-10}$ m, a specifična površina od 1400 do $1640 \text{ m}^2/\text{g}$.

Osobine adsorbenata se u zavisnosti od primene mogu modifikovati, a sam proces kontrolisati primenom različitih temperatura i pritisaka za postizanje optimalnih rezultata u procesu adsorpcije. U svrhu uklanjanja korozivnih sumpornih jedinjenja najčeće su primenjivani postupci sa prirodnim adsorbentima [73],[80]. Poželjno je da u hemijskom sastavu dominira Aluminijum zbog izraženog afiniteta ka adsorpciji polarnih molekula.

Primer regeneracije ulja, on-line proces sa reaktivirajućim adsorbentom, blok transformatora, 190 MVA, 60 t ulja (*Slika 1.3.2.1*).

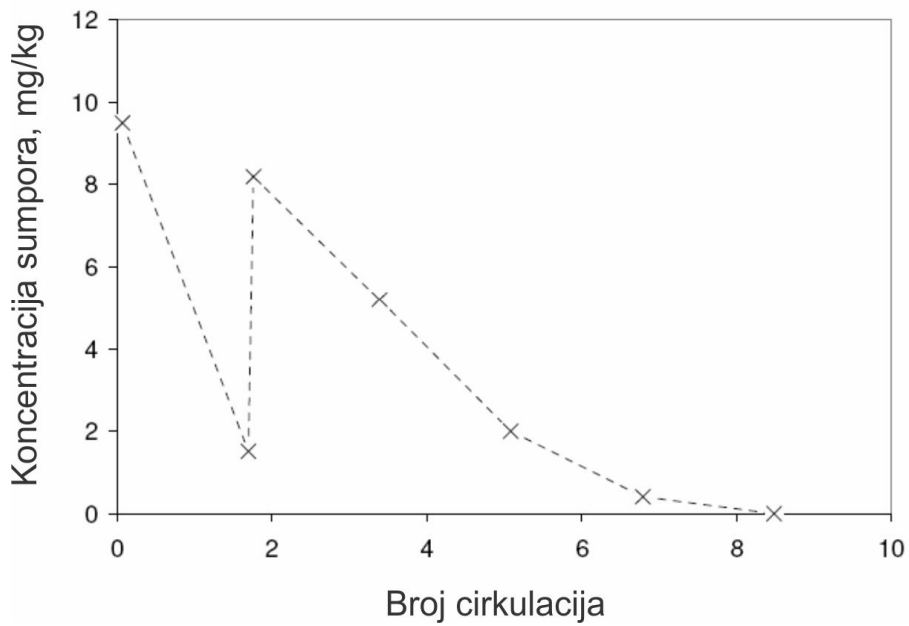


Slika 1.3.2.1 Pad koncentracije DBDS-a u ulju tokom postupka regeneracije ulja u funkciji broja ciklusa [77]

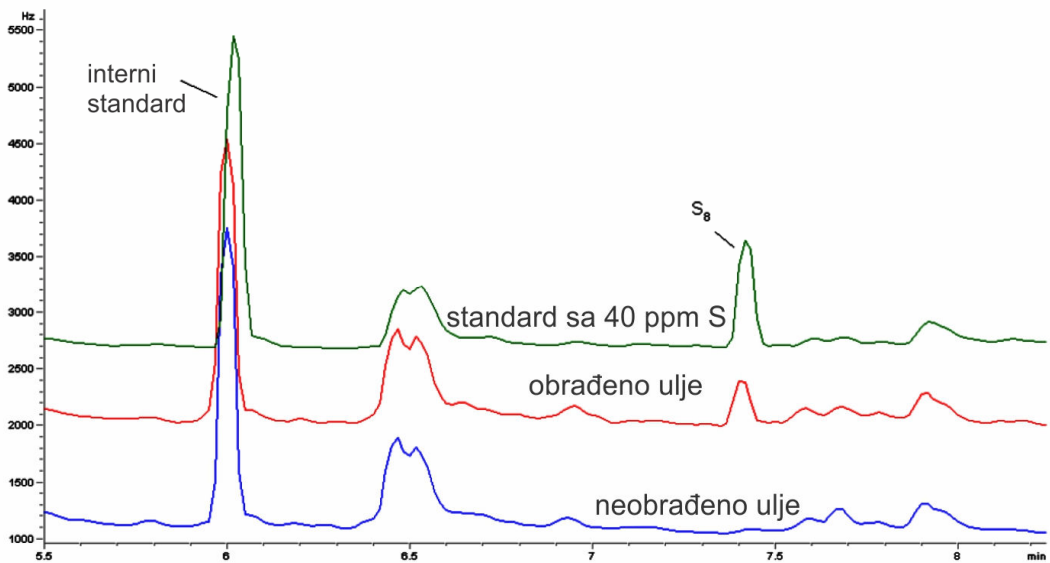
Sporedni efekti regeneracije ulja adsorbentima

Tokom procesa regeneracije ulja može doći do stvaranja novih jedinjenja reaktivnih prema metalima prilikom postupka reaktivacije adsorbenta. Reaktivni sumpor može da nastane tokom reaktivacije adsorbenta ili tokom bilo koje faze postupka ako su temperature dovoljno visoke od 275°C i naviše. Na ovako visokim temperaturama dolazi do katalitičkog krekinga ulja na površinama oksida metala, što je praćeno stvaranjem elementarnog sumpora i drugih sumpornih jedinjenja. Tokom ovih procesa stvaraju se nezasićeni ugljovodonici, eten, propen, buten [3],[4].

Značajan broj ulja obrađenih postupkom regeneracije su nakon tretmana bila pozitivna na koroziju prema srebru (DIN 51353 test srebrne trake pozitivan) [69],[70],[73]. Formiranje elementarnog sumpora i nepotpuna adsorpcija korozivnih jedinjenja sumpora su uzrok pojave korozije prema srebru. U praksi često se kod neinhibiranih ulja nakon regeneracije pojavljivao problem detekcije elementarnog sumpora u ulju. Neinhibirana ulja sadrže veće količine sumpora od inhibiranih ulja, pa je samim tim moguća proizvodnja veće količine reaktivnog elementarnog sumpora u reakcijama termičkog ili katalitičkog krekinga [41].

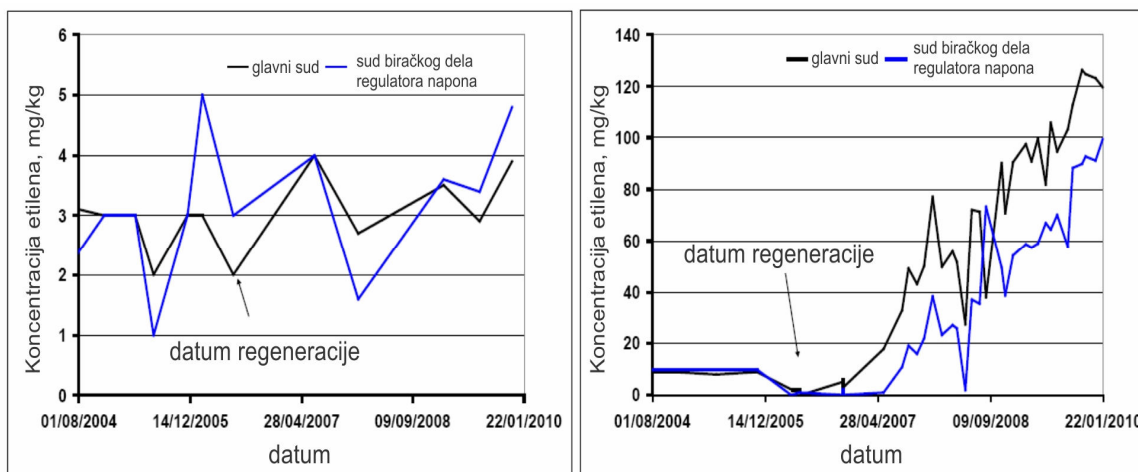


Slika 1.3.2.2. Stvaranje elementarnog sumpora, S_8 u ulju nakon dve recirkualcije ulja kroz sloj adsorbensa, pojava korozije na srebru [77]



Slika 1.3.2.3 Hromatogram GC ECD ulja - pik elementarnog sumpora, S_8 ulja pre regeneracije (plavo), nakon nepotpune regeneracije (crveno) i ulje bez sumpora kome je dodat elementarni sumpor (zeleno) [73]

Da bi se uklonila sva reaktivna sumporna jedinjenja i ona koja su eventualno nastala tokom procesa regeneracije u toku postupka reaktivacije adsorbenta na visokim temperaturama, ovi postupci zahtevaju veće vreme kontakta. Upotrebom adsorbenata na bazi alumino silikata dolazi do stvaranja značajne količine etilena, što je očekivano, jer su niži olefini očekivani proizvodi katalitičkog i termičkog krekinga ulja (*Slika 1.2.3.4.*) [3],[4],[80].



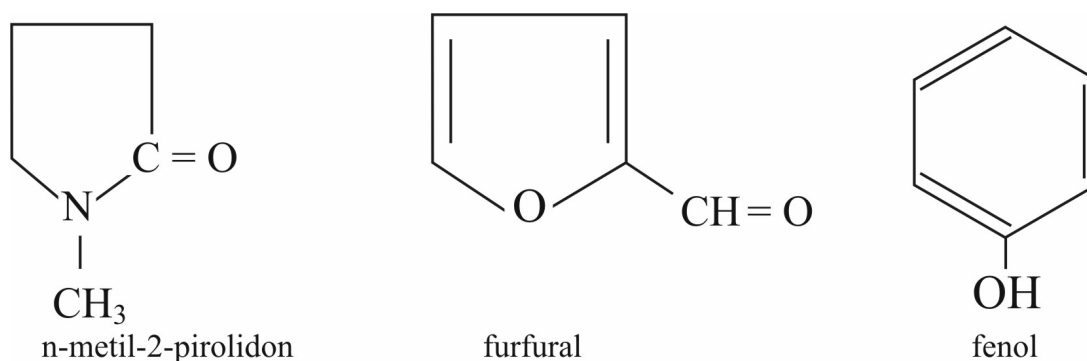
Slika 1.3.2.4 Pojava etilena u ulju nakon regeneracije; levo – sa jednom vrstom adsorbenta; desno – sa drugom vrstom adsorbenta [77]

Hemijski tretman ulja alkalijama

Uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja primenom postupka hemijske konverzije u osnovi je zasnovano na procesima koji se koriste za razgradnju polihlorovanih bifenila (PCB), primenom alkalnih metala, hidrida ili hidroksida metala dispergovanih u organskoj fazi, uz završni tretman čvrstim adsorbentima. Ovim postupkom se veoma efikasno vrši hemijska konverzija dibenzil disulfida (DBDS), te ulje nakon tretmana ne sadrži DBDS i nije korozivno prema metodama IEC 62535 i ASTM D 1275 B [44],[88]. Pored uklanjanja korozivnog sumpora primenom ovog postupka vrši se i hemijska regeneracija ulja, tj. uklanjanje polarnih produkata starenja iz ulja.

Postupci solventne ekstrakcije

Solventna ekstrakcija je u naftnoj industriji široko rasprostranjen proces u postupcima rafinacije vakuum destilata sirove nafte i u postupcima rerafinacije korišćenih ulja. U procesu solventne ekstrakcije rastvarač se koristi da razdvoji aromatska ugljovodonična jedinjenja i neugljovodonična jedinjenja od ulja, i to oligomerne proizvode oksidacije ulja i jedinjenja sumpora, pri čemu se dobija rafinat koji sadrži jedinjenja nerastvorna u rastvaraču i ekstrakt koji sadrži jedinjenja rastvorena u rastvaraču [93]. Dobijeni rafinat je proizvod sa sniženim sadržajem aromatskih ugljovodonika i heterocikličnih jedinjenja kiseonika i sumpora, dok je ekstrakt proizvod obogaćen aromatskim ugljovodonicima, jedinjenjima sumpora i kiseonika. U procesima ekstrakcije tečno-tečno najčešće zastupljeni rastvarači su: 2-furfural, N-metil-2-pirolidon i fenol.



Slika 1.3.2.5 Ekstrakciona sredstva: N-metil-2-pirolidon, furfural, fenol

Postupkom solventne ekstrakcije uklanjaju se iz ulja produkti starenja u vidu oksigenovanih produkata, hidroprekosida, karbonilnih jedinjenja, kiselina, rastvorenih jedinjenja bakra, policikličnih aromatskih ugljovodnika (PAH), polikondenzovanih aromatskih jedinjenja sa hetero atomima (PCA) i jedinjenja sumpora [93],[94],[95],[96],[97],[98].

Osnovne osobine rastvarača od kojih zavisi efikasnost procesa ekstrakcije su: selektivnost, moć rastvaranja, stabilnost, biodegradabilnost, toksičnost, emulzivnost i korozivnost. U tabeli 1.3.2.1 dat je uporedni prikaz navedenih osobina rastvarača i

njihovih fizičkih karakteristika i osobina u procesu ekstrakcije [98].

Tabela 1.3.2.1 Furfural, NMP i Fenol kao ekstrahciona sredstva [93]

Karakteristike	FURFURAL	NMP	FENOL
Relativna cena, 2004	1.0	1.2	0.7
Rel. gustina, 25/4°C	1.15	1.03	1.07
Temperatura ključanja, °C	162	202	182
Moć rastvaranja	dobra	Odlična	veoma dobra
Stabilnost	dobra	Odlična	veoma dobra
Biodegradabilnost	dobra	Dobra	Dobra
Toksičnost	srednja	Niska	Visoka
Primenljivost	odlična	veoma dobra	Dobra
Emulzivnost	niska	Srednja	Visoka
Korozivnost	srednja	Niska	Srednja
Odnos rastvarač/ulje	srednji	veoma nizak	Nizak
Temperatura ekstrakcije	srednja	Niska	Srednja
Prinos rafinata	odličan	veoma dobar	Dobar
Boja rafinata	veoma dobra	Odlična	Dobra
Troškovi energije	srednji	Niski	Srednji
Investicioni troškovi	srednji	Niski	Srednji
Troškovi održavanja	niski	Niski	Srednji
Troškovi procesa proizvodnje	srednji	Niski	Srednji

Furfural je najrasprostranjeniji rastvarač u procesima solventne ekstrakcije zbog niske cene, visokog prinosa, niske toksičnosti, odlične selektivnosti i široke primenljivosti na sirovine različitih opsega temperatura ključanja kao i na nafte

naftenskog i parafinskog porekla. Prinos ostvaren ekstrakcijom furfuralom je nešto bolji nego kod primene NMP-a, dok oba rastvarača daju znatno veći prinos od fenola. Ekstrakcija NMP-om zahteva upola manje rastvarača u odnosu na furfural za postizanje istog kvaliteta proizvoda [95].

1.3.3 Solventna ekstrakcija N-metil-2-Pirolidonom

U tehnološkom i ekološkom pogledu upotreba NMP-a ima značajne prednosti u odnosu na furfural i fenol. Netoksičnost, visoka moć rastvaranja, dobra selektivnost, primenljivost na naftenske i parafinske sirovine su glavne prednosti NMP-a u odnosu na druge pomenute rastvarače. N-metil-2-pirolidon ima visoku selektivnost prema aromatskim jedinjenjima i lako se odvaja od ulja [96]. Modifikacija selektivnosti i moći rastvaranja NMP-a može se izvesti dodatkom ko-solventa. NMP sa 5% vol. vode daje bolje rezultate rafinacije od anhidrovanog furfurala, uključujući bolji indeks viskoznosti (VI) i prinos [97].

NMP je rastvorljiv u vodi i ne gradi azeotropnu smešu sa vodom kao furfural pa se može lako odvojiti od vode procesom destilacije. Selektivnost NMP-a može biti poboljšana dodatkom vode [94],[96]. Dodatkom vode smanjuje se moć rastvaranja NMP-a i povećava prinos rafinata [94]. Količine vode do 1 vol% ne utiču na pogoršanje moći rastvaranja [93]. Voda kao modifikator moći rastvaranja NMP-a predstavlja glavni parametar kontrole prinosa i stepena rafinacije. Porast sadržaja vode u NMP-u utiče na smanjenje moći rastvaranja i porast prinosa rafinata. Za isti zapreminski udeo rastvarača, veći stepen rafinacije i manji prinos rafinata dobija se sa manjim udelom vode od 2% vol. u odnosu na rafinat dobijen ekstrakcijom NMP-om sa udelom vode od 5% vol. (*Tabela 1.3.3.1*) [93].

Tabela 1.3.3.1. Promena moći rastvaranja NMP-a u funkciji sadržaja vode i količine rastvarača

Sastav rastvarača, vol%		Udeo rastvarača, vol% u odnosu na ulje	Prinos rafinata, vol%	Indeks prelamanja rafinata na 70°C
NMP	VODA			
100.0	0.0	200	45.2	1.4622
98.0	2.0	414	50.5	1.4620
95.0	5.0	411	66.2	1.4667

Drugi modifikatori osnovnih osobina rastvarača koji se dodaju NMP-u su: benzaldehid, sulfolan, trietilen glikol, sirćetna kiselina i di-izobutil keton [97]. Voda efikasnije redukuje moć rastvaranja NMP-a od svih navedenih modifikatora [97]. Glavni nedostaci korišćenja NMP-a su visoka cena i nedostupnost u pojedinim delovima sveta.

Parametri procesa ekstrakcije

Osnovni parametri procesa ekstrakcije su:

1. Temperatura ekstrakcije

U višestepenom istostrujnom ili protivstrujnom procesu postoji gradijent temperature od dna ka vrhu tornja, tj. od prvog stepena ekstrakcije ka poslednjem. U ekstrakcionoj koloni obično je temperatura vrha od 38 – 121°C, a temperatura dna od 38 – 93°C [93]. Temperatura ekstrakcije može da varira u određenoj meri zavisno od intervala temperatura ključanja sirovine. Za rafinaciju izolacionih ulja ispitivani su različite srednje temperature i temperaturni opsezi. Ustanovljeno je da su optimalne temperature ekstrakcije niske. Optimalna srednja temperature ekstrakcije iznosi 50°C uz uzak temperaturnih interval od 20°C (40-50-60 °C) [96].

2. Udeo rastvarača u odnosu na ulje , najčešće izražen u vol%

Udeo rastvarača se kreće od 50 – 500 vol %, najčešće 100 –300 vol% u odnosu na sirovinu [90]. Za rafinaciju izolacionih ulja ispitivani su udeli rastvarača od

150 do 300 % vol. i ustanovljeno je da je optimalni udeo rastvarača 150% [93]. Povećanje zapreminskog odnosa NMP/ulje utiče na povećanu ekstrakciju željenih produkata u NMP-u [96].

3. *Sadržaj vode u NMP-u*

Rastvoljivost ulja u NMP-u prvenstveno zavisi od sadržaja vode u NMP-u i temperature na kojoj se izvodi ekstrakcija. Najveću moć rastvaranja ima NMP sa 1% vode [93]. Povećanje rastvorljivosti utiče na smanjenje prinosa rerafinata i obrnuto. Sa povećanjem temperatura i temperaturnog opsega na kojima se izvodi ekstrakcija, vrednosti CA, PAH, S i indeksa prelamanja (RI) opadaju [98].

Sadržaj vode do 1 vol% je optimalan u slučajevima kada se rafinišu sirovine za maziva ulja [93],[96]. Ovaj parametar može da varira, zavisno od vrste sirovine (interval temperatura ključanja, hemijski sastav, prisustvo i vrsta aditiva, stepen degradacije ulja) i željenih ciljeva.

Ekstrakcioni postupak

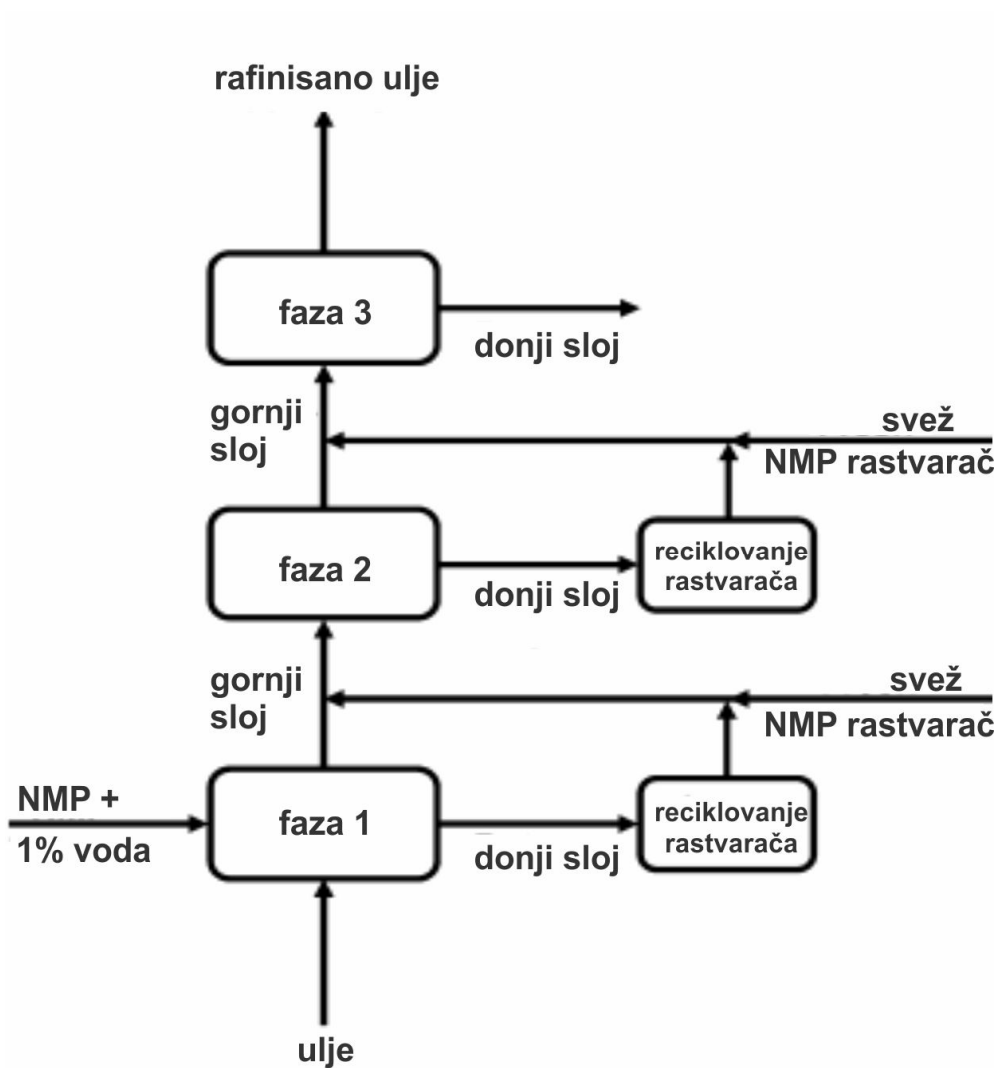
Za izvođenje postupka solventne ekstrakcije koristi se ekstrakciona kolona koja može biti bilo koji uređaj kojim se efikasno mešaju tečnosti i ima 3 do 10 teoretskih stadijuma (stupnjeva), na kojima dolazi do ekstrakcije pojedinih komponenti rastvorljivih u rastvaraču, tj. do obogaćivanja rastvarača komponentama koje su u njemu rastvorljive.

S obzirom da su mineralna izolaciona ulja degradirana u maloj meri u odnosu na ulja drugih primena kao što su maziva ulja za motore i turbine, primenom postupka sa tri teoretska poda dobijaju se rerafinatne zadovoljavajućih karakteristika [96].

Simulacija trostepenog istostrujnog i protivstrujnog kontakta ulja i rastvarača izvedena je u laboratorijskom eksperimentu izvedena koristeći optimalne procesne parametre [96]. Poređenjem sadržaja aromatskih ugljovodonika (CA), policikličnih aromatskih ugljovodonika (PAH), ukupnog sadržaja sumpora i oksidacione stabilnosti prema IEC 61125 C metodi (ukupan sadržaj kiselina i taloga nakon 500 h veštačkog starenja), rerafinisanih ulja dobijenih trostepenim istostrujnim i protivstrujnim postupkom može se zaključiti sledeće (*Tabela 1.3.3.2.*):

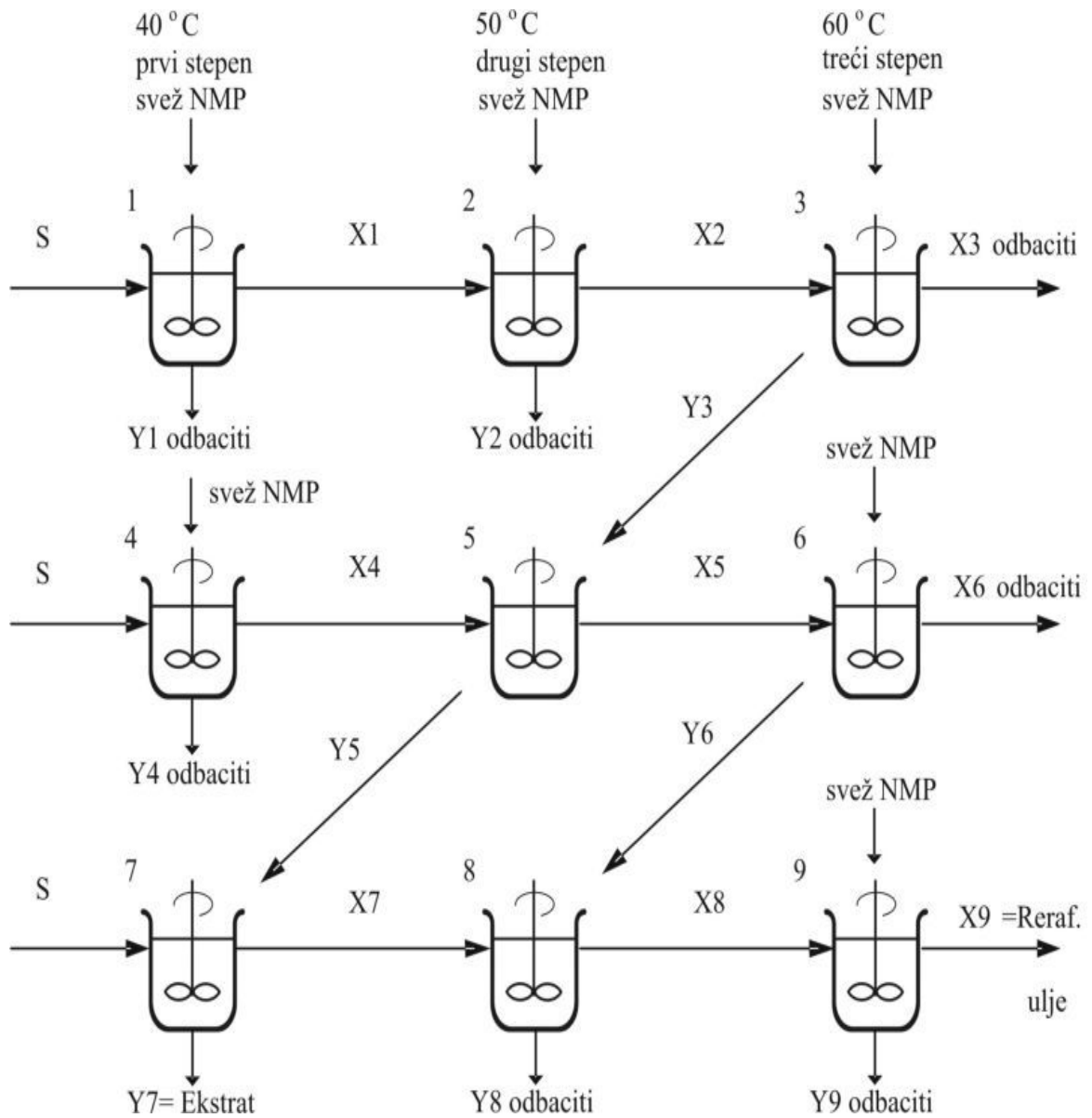
- istostrujnim postupkom dobijen je rafinat manjeg stepena rafinacije koji ima veći ukupan sadržaj aromata i sumpora i bolju oksidacionu stabilnost od rafinata koji je dobijen protivstrujnim postupkom,
- stepen ekstrakcije je veći primenom protivstrujnog postupka, ali dobijeni rerafinat ima lošiju oksidacionu stabilnost
- funkcionalne osobine su bolje kod rafinata dobijenog istostrujnim postupkom
- prinos rafinata je sličan kod oba postupka.

Istorstrujni postupak



Slika 1.3.3.1 Shema istostrujnog postupka

Suprotnostrujni postupak



Slika 1.3.3.2 Shema laboratorijske simulacije trostepene suprotnostrujne ekstrakcije, gde je S oznaka za sirovinu = korišćeno ulje, X oznaka za gornji-uljni sloj i Y oznaka za donji NMP-ekstrakt sloj [98].

Tabela 1.3.3.2. Sadržaj aromata, PAH i ukupni sumpor u polaznom ulju, rerafinisanom ulju B istostrujnim i protivstrujnim postupkom

Karakteristike	Korišćeno ulje	B istostrujno	B protivstrujno
Σ PAH, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	216.9	2.20	4.36
CA,%	8.70	5.40	4.70
S,%	0.094	0.029	0.018
Prinos rerafinata, %	/	85	83
Prinos ekstrakta, %		15	17
Oksidaciona stabilnost IEC 61125			
TA, mgKOH/g	/	0.58	1.14
talog iz ulja, %m/m	/	0.19	0.37

PAH: policiklični aromatski ugljovodonici

S%: koncentracija sumpora

CA%: koncentracija aromatskih C atoma

TA: ukupan sadržaj kiselina u ulju

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bilo je ispitivanje primenljivosti postupka solventne ekstrakcije N-METIL-2-PIROLIDONOM (NMP) za uklanjanje sumpornih jedinjenja iz ulja, reaktivnih prema metalima. Na osnovu rezultata prethodnih istraživanja (*tabela 1.3.3.2*) korišćen je trostepeni istostrujni postupak (*poglavlje 2.3.5. i 3.3.*).

2 EKSPERIMENTALNI DEO

Fenomeni degradacije sumpornih jedinjenja koja imaju afinitet da grade sulfide metala, prevashodno bakar sulfid u papirnom izolovanim bakarnim namotajima istraživani su primenom različitih primenskih testova i analitičkih metoda ispitivanja sa ciljem da se simuliraju uslovi eksploatacije ulja u transformatoru. Istraživan je uticaj temperature, kiseonika, hemijskog sastava ulja i prisustva specifičnih aditiva, inhibitora oksidacije i metal pasivatora na stvaranje bakar (I) sulfida u papirnoj izolaciji. Posebna pažnja je posvećena istraživanju uticaja kiseonika i fenolnih inhibitora oksidacije na stvaranje uljno-rastvornih jedinjenja bakra i absorpciju bakra u papiru, kao i uticaja procesa oksidacije na povećano izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru. Na osnovu eksperimentalnog rada postuliran je mehanizam nastanka bakar (I) sulfida u papiru.

Drugi deo eksperimentalnog rada je bio u domenu tehnika mitigacije. Obuhvatao je ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u zaštiti površine bakra i inhibiranju reakcije stvaranja bakar (I) sulfida. Fokus istraživanja stavljen je na ispitivanje absorpcije metal pasivatora u papiru i ispitivanje njegove efikasnosti u sprečavanju formiranja bakar (I) sulfida u papiru. Takođe, ispitivani su efekti promene sadržaja jedinjenja furana u ulju, usled absorpcije metal pasivatora. Primenljivost postupka solventne ekstrakcije N-metil-2-pirolidonom (NMP) za uklanjanje reaktivnih sumpornih jedinjenja iz ulja istraživana je kroz postupke trostepene ekstrakcije koristeći optimalne procesne parametre: temperatura, zapreminski udeo ko-solventa u osnovnom rastvaraču NMP-u i zapreminski udeo mešavine rastvarača u odnosu na ulje. Postupak je primenjen za ekstrakciju reaktivnih sumpornih jedinjenja iz različitih ulja, novih i korišćenih, sa različitim strukturno-grupnim sastavom ugljovodonika i koncentracijom sumpornih jedinjenja.

Eksperimentalni deo sastoji se iz tri celine, koje obuhvataju:

- oksidativni tretman mineralnih izolacionih ulja, korišćenjem metoda veštačkog starenja ulja (IEC 61125 – ispitivanje oksidacione stabilnosti) i metode za određivanje korozivnog sumpora u ulju (IEC 62535), uz modifikacije ovih metoda u cilju određivanja: afiniteta različitih ulja ka rastvaranju bakra u ulju i absorpciji u papiru i stvaranju bakar (I) sulfida u papiru za različite temperature, koncentracije kiseonika u ulju, u različitim uljima sa i bez antioksidanta DBPC.

Tokom eksperimenata vršena su merenja koncentracije reaktivnih sumpornih jedinjenja u ulju, sadržaja jedinjenja bakra u papiru, SEM-EDX analize papira i merenja podužne otpornosti papira.

- ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u sistemu bakar-papir-ulje u sprečavanju stvaranja sulfida metala na bakarnim provodnicima i papiru, u uslovima različitog sadržaja kiseonika i stepena ostarelosti ulja, u cilju simulacije različitih operativnih uslova i stanja izolacionog sistema transformatora. U toku eksperimenata vršena su ispitivanja koncentracije metal pasivatora u ulju i papiru, koncentracije bakra u ulju i papiru, podužne otpornosti papira nakon standardnog i modifikovanog testa IEC 62535.
- ispitivanje primenljivosti i efikasnosti postupka solventne ekstrakcije N-metil-2-pirolidonom sa vodom kao ko-solventom u procesu ekstrakcije korozivnih sumpornih jedinjenja, primenom trostepenog istostrujnog postupka sa optimalnim procesnim parametrima: sadržaj vode u NMP, temperatura ekstrakcije i zapreminski udeo rastvarača u odnosu na ulje. Efikasnost primenjenog postupka ocenjena je ispitivanjem koncentracije dibenzil disulfida (DBDS) u ulju, korozivnosti ulja prema IEC 62535 i DIN 51353 metodi, ispitivanje fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika ulja pre i nakon ekstrakcije i određivanje oksidacione stabilnosti rerafinisanih ulja prema IEC 61125 standardu.

2.1 Materijali i reagensi

Mineralna transformatorska ulja

U eksperimentima su sledeća korišćena mineralna transformatorska ulja i to:

- nova, nekorišćena naftenska ulja sa oznakama: Enol C, Y 3000, Diala D, 10 GBN, Hyvolt III i nekorišćeno parafinsko ulje LO VG (*Tabele 2.1.1. i 2.1.2*) i
- veštački ostarelo mineralno ulje ENOL C, pripremljeno oksidativnim tretmanom, IEC 61125.

U tabelama *2.1.1.* i *2.1.2.* prikazane su fizičke, hemijske i električne karakteristike, strukturno grupni sastav ugljovodonika, sadržaj specifičnih aditiva i reaktivnih jedinjenja sumpora u navedenim transformatorskim uljima.

Tabela 2.1.1. Karakteristike ulja A (Enol C), B (Y 3000) i D (Shell Diala D)

Karakteristike	Ulje A Enol C	Ulje B Y 3000	Ulje D Diala D
Gustina, kg/m ³	872	870	876
Tačka paljenja, °C	146	152	148
Tačka stinjanja, °C	-50	-60	-60
Kinematička viskoznost na 40°C, mm ² /s	9.45	9.74	8.30
Indeks prelamanja na 20°C	1.4783	1.4791	1.4809
Međufazni napon ulje-voda, mN/m	40	38	41
Faktor dielektrčnih gubitaka	0.0015	0.0005	0.0032
Kiselinski broj, mgKOH/g	0.00	0.00	0.00
Strukturno grupni sastav CA/CP/CN	8.7/44.8/46.5	8.1/42.4/49.5	9.5/44.2/46.3
Koncentracija (DBPC), % mas.	0.27	0.32	0.00
Koncentracija (TTA), mg/kg	nije detektovano	nije detektovano	nije detektovano
Koncentracija (BTA), mg/kg	nije detektovano	nije detektovano	nije detektovano
Koncentracija (DBDS), mg/kg / izražena kao S, mgS/kg	32/8.3	40/10.4	242*/62.5
Ukupni reaktivni sumpor (disulfidi, merkaptani i elementarni S), mgS/kg	10.7	14.2	64.5

CA/CP/CN – procentna koncentracija aromatskih/parafinskih/naftenskih ugljenikovih atoma

DBPC – ditercijarni butil para krezol

TTA – amino metil derivat toluil triazola

BTA – benzotriazol

DBDS – dibenzil disulfid

Tabela 2.1.2. Karakteristike ulja H (Hyvolt III), Nynas (10 GBN) i LO VG

Karakteristike	Ulje M 10 GBN	Ulje H Hyvolt III	Ulje P LO VG
Gustina, kg/m ³	0.886	0.870	839
Tačka paljenja, °C	148	155	134
Tačka stinjanja, °C	- 57	- 65	- 40
Kinematička viskoznost na 40°C, mm ² /s	9.94	7.48	11.10
Indeks prelamanja na 20°C	1.4860	1.4751	1.4669
Međufazni napon ulje-voda, mN/m	49	46	45
Faktor dielektrčnih gubitaka	0.001	0.0014	0.00095
Kiselinski broj, mgKOH/g	0.00	0.00	0.00
Strukturno grupni sastav CA/CP/CN	14.0/34.7/51.3	3.2/43.8/52.5	10.1/50.8/39.1
Koncentracija (DBPC), % mas.	0.01	0.30	0.43
Koncentracija (TTA) , mg/kg	Nije detektovano	Nije detektovano	Nije detektovano
Koncentracija (BTA), mg/kg	Nije detektovano	Nije detektovano	Nije detektovano
Koncentracija (DBDS), mg/kg/ izražena kao S, mgS/kg	177/46.0	249*/64.7	259*/67.3
Ukupni reaktivni sumpor (disulfidi, merkaptani i elemntarni S), mgS/kg	43.9	68.3	62.7

CA/CP/CN – procentna koncentracija aromatskih/parafinskih/naftenskih ugljenikovih atoma

DBPC – ditercijarni butil para krezol

TTA – amino metil derivat toluil triazola

BTA – benzotriazol

DBDS – dibenzil disulfid

* **DBDS** dodat u ulje

Antioksidanti i Metal Pasivatori

Za ispitivanje uticaja aditiva prisutnih u ulju na izdvajanje bakar sulfida u papiru korišćeni su sledeći aditivi:

- Ditercijarni butil para-krezol (DBPC)
- Ditercijarni butil para-fenol (DBF)
- Aminski derivat toluil triazola (TTA, trgovačko ime Irgamet 39 CIBA) i aromatski alkoholi:
- 2-fenil-1-propanol
- 1-fenil-1-propanol

Rastvarači i reagensi

U eksperimentima i analitičkim ispitnim metodama korišćeni su rastvarači: aceton, n-heptan, hloroform, petrol etar, metanol, n-pentan, izo-propanol, izo-oktan, toluen, N-metil-2-pirolidon i voda.

Bakarni provodnici i izolacioni papir

U testovima IEC 62535 i IEC 61125, kao i u njihovim modifikovanim izvedbama korišćeni su:

- bakarni provodnici, dimenzija 7,5 mm x 1,5 mm varirajuće dužine, 30 mm i 60 mm sa jednim slojem ili sa više slojeva izolacionog kraft papira,
- bakarna žica, prečnika 1- 2 mm dužine koja odgovara površini od $28,6 \text{ cm}^2 \pm 0,3 \text{ cm}^2$, savijena u spiralu.
- kraft papir za elektrotehničku primenu

2.2 Analitičke Metode

2.2.1 Ispitivanje oksidacione stabilnosti ulja prema IEC 61125 (metode B i C)

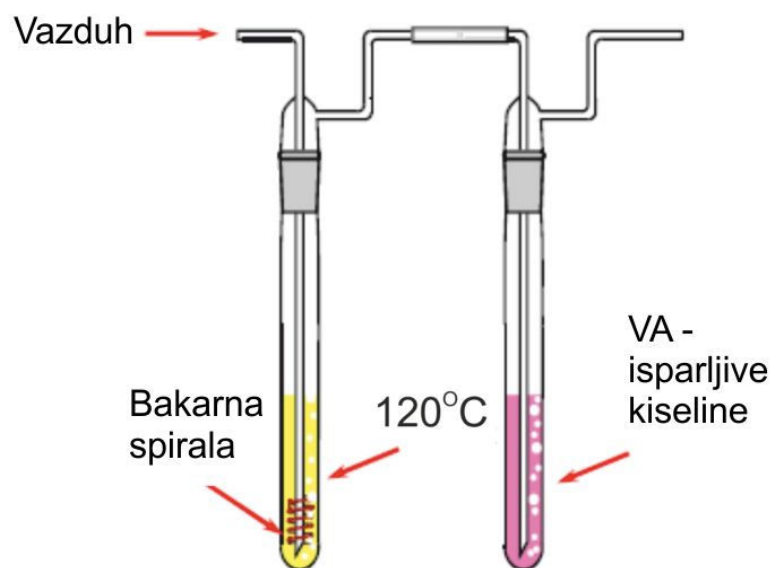
Princip laboratorijske metode za ispitivanje oksidacione stabilnosti ulja sastoji se u oksidativnom tretmanu uzorka ulja na temperaturi od 120°C, pri povećanom protoku kiseonika ili vazduha u prisutvu bakra u formi bakarne spirale, čime se uvećava kontaktna površina (*vidi tabelu 2.2.1.*). Na ovaj način se ubrzava proces starenja ulja i vrši simulacija starenja u kratkom vremenskom periodu, u odnosu na starenje ulja u realnim pogonskim uslovima, 35 do 40 godina [99].

Nakon starenja ulja tokom 164 h (neinhibirana ulja) ili 500 h (inhibirana ulja) vrši se određivanje:

- ukupnog sadržaja kiselina, isparljivih – VA i rastvorljivih – SA
- ukupni izdvojeni talog iz ulja
- faktor dielektričnih gubitaka ulja

Uslovi vesačkog starenja su:

- Temperatura: $t=120^{\circ}\text{C}$
- Pritisak: atmosferski $p=p_{\text{atm}}$
- Protok kiseonika, $v_{\text{kis.}}=1 \text{ l/h}$ (metoda B)
- Protok vazduha, $v_{\text{vazd}}=0.15 \text{ l/h}$ (metoda C)
- Površina bakarne spirale: 28.6 cm^2 i $1144 \text{ cm}^2/\text{kg oil}$
- Trajanje: $t_1=168 \text{ h}$ (ulja bez inhibitora oksidacije), $t_2=336 \text{ h}$ (ulja sa inhibitorima oksidacije u tragovima, do 0.08%) i $t_3=500 \text{ h}$ (ulja sa inhibitorima oksidacije do 0.40% max.)
- Masa ulja: 25 g



Slika 2.2.1.1. Shema veštačkog starenja ulja prema metodi IEC 61125 C, pri temperaturi od 120°C i protoku vazduha od 0.15 l/h.

U tabeli 2.2.1 dat je uporedni prikaz standardnih metoda ispitivanja ulja, IEC 61125 B i C i IEC 62535. Poredeći metode može se uočiti da su parametri: temperatura, vreme trajanja testa, vrsta i protok gasa, kao i količina bakra veoma različiti. Metode IEC 61125 B i C su ubrzani testovi veštačkog starenja ulja u svrhu određivanja oksidacione stabilnosti ulja i služe za procenu kvaliteta ulja, dok je test IEC 62535 primenski test koji simulira uslove eksploatacije ulja u transformatoru i služi za određivanje afiniteta ulja koja sadrže potencijalno korozivna jedinjenja sumpora ka izdvajanju bakar (I) sulfida na bakarnom provodniku i papiru [100].

Tabela 2.2.1.1. Parametri testova oksidacione stabilnosti ulja i tesat koroziivnosti ulja

Test	IEC 61125 B	IEC 61125 C	IEC 62535
Temperatura, °C	120	120	150
Bakar, cm ² /kg oil	spirala, 1144	spirala, 1144	pločica, 433
Izolacioni papir	-	-	Ima, jedan sloj oko bakarne pločice
Gas	Kiseonik 1 lit./h	Vazduh 0.15 lit./h	Ograničen dotok vazduha preko silikonske septe
Ispitne karakteristike	VA**	TA* talog, DDF	Korozija, opciono SA***
Trajanje, h	IP	164 – 500	72
Količina ulja, g	25	25	13

* TA – ukupni kiselinski broj (= SA + VA), mgKOH/g

** VA – isparljive kiseline, mgKOH/g

*** SA – rastvorljive kiseline u ulju, mgKOH/g

IP – indukcion period, h

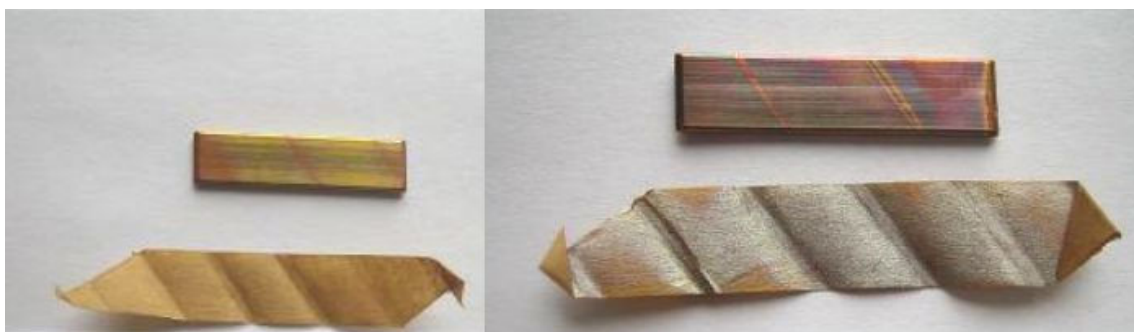
2.2.2 Test metoda za određivanje koroziivnih jedinjenja sumpora - Korozija bakarnog provodnika obmotanog papirnom izolacijom prema IEC 62535/2008

Postupak

Trinaest grama (13g) ulja zasićenih vazduhom zagreva se sa bakarnim provodnikom i jednim slojem izolacionog kraft papira, dimenzija 7,5 mm x 1,5 mm, na 150°C ± 2°C tokom 72h, u vijali koja je zatvorena sa silikonskom septom koja dozvoljava ograničeni dotok vazduha, tako da postoji ograničena količina kiseonika tokom testa. Nakon isteka 72 h i odmašćivanja od ulja, bakarni provodnik i papir se

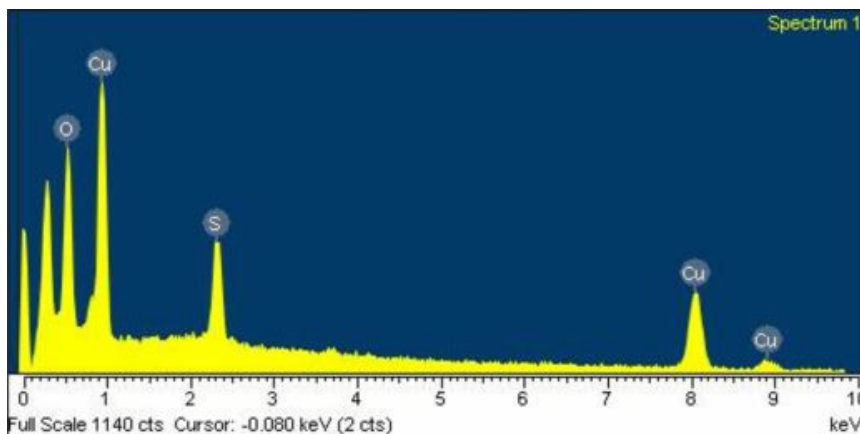
pregledaju na prisustvo depozita Cu_2S . Depoziti Cu_2S su na bakru sive, tamno plave i crne boje, a na papiru svetlucavo sive, moguće sa prelivima plavo-crvene, tamno sive, nekada i mat sive kada je količina depozita velika[100].

Na slici 2.2.2.1 prikazan je izgled izolacionog papira i bakarnog provodnika nakon testa korozije ulja na 150°C tokom 72 h prema metodi IEC 62535 (bakarni provodnik i papir bez depozita bakar (I) sulfida nakon ispitivanja ulja koje ne sadrži korozivna jedinjenja sumpora -levo i ulja koje sadrži korozivna jedinjenja sumpora i izdvaja bakar (I) sulfid na papiru -desno).



Slika 2.2.2.1. Izolacioni papir i bakarni provodnik, levo bez naslaga Cu_2S -a i desno sa naslagama Cu_2S -a na papiru

U aneksu metode IEC 62535 predviđeno je ispitivanje izolacionog papira metodom SEM/EDX, kojom se na površini i dubini od $10\ \mu\text{m}$ papira kvantifikuju hemijski elementi, izraženi kao atomski ili težinski procenti. EDX analiza služi za verifikaciju prisustva Cu_2S na papiru.



Element	Težinski %
O	48.59
S	10.95
Cu	31.96

Slika 2.2.2.2.EDX spektar elemenata na površini izolacionog papira sa naslagama Cu_2S -a

Na EDX spektru, koncentracije pojedinih elemenata mogu se izraziti atomskim ili težinskim procentima. Kada je odnos težinskih procenata oko 4, a atomskih oko 2, tada se može tvrditi da je dato jedinjenje bakar (I) sulfid sa formulom Cu_2S .

2.2.3 Test metoda ispitivanja korozije srebrne trake - prema DIN 51353

Ispitivanje korozivosti ulja prema srebru vrši se zagrevanjem ulja i srebrne trake tokom određenog vremenskog perioda, nakon kojeg se eventualno prisutni depoziti srebro sulfida detektuju vizuelnim pregledom [101].

Priprema srebrne trake

Srebrni lim iseći na trake, dimenzije 20 x 40 mm. Trake ispolirati nekim blagim sredstvom za poliranje. Pravac poliranja izabrati tako da se polira po dužini trake, nikako ne polirati kružnim pokretima. Srebrne trake potom saviti u obliku slova V (pod uglom od 60°), dobro ih očistiti acetonom i staviti u prethodno zagrejanu pećnicu na 100°C da se osuše, oko 1 min. Ranije pripremljene srebrne trake se drže u n-heptanu, kako bi se zaštitile od oksidacije na vazduhu, i neposredno pred analizu suše u pećnici oko 1 min.

Postupak

U erlenmajer od 100 ml sa šlifovanim grlom naliti 100 ml uzorka izolacionog ulja. Pomoću pincete u erlenmajer položiti prethodno pripremljenu srebrnu traku, tako da oba kraka trake leže na dnu. Erlenmajer zatvoriti i staviti u pećnicu. Erlenmajer se greje 18h \pm 30 min u pećnici, na 100° C \pm 2°C. Za svaki uzorak se rade po dve probe.

Prilikom pripreme uzorka obavezno koristiti rukavice. Srebrnu traku ne dodirivati rukama.

Nakon 18h, erlenmajer se ohladi, skine se čep i izvadi srebrna traka. Traku odmastiti acetonom i ostaviti da se osuši na vazduhu 2 min.

Aparatura i materijali

1. Erlenmajer od 100 ml sa šlifovanim grlom, oznake 29/32 i čepom
2. Srebrni lim, čistoće 99.99% Ag, debljine 0.5 mm, tvrdo valjan, poliran i bez brazdi
3. Sredstvo za poliranje
4. Rastvarač za ispiranje, aceton i n-heptan
5. Pećnica

Pregled i interpretacija rezultata

Traku ispraviti i površinu pregledati pri dnevnoj svetlosti i pod uglom od oko 45° (izbegavati prisustvo jakog sunčevog svetla). Donošenje zaključaka se izvodi tako što se obojenost površine ispitane trake poredi sa sveže pripremljenom trakom.

Pozitivan rezultat – naslage svetlo sive, tamno sive ili crne boje. Svaka druga boja se smatra kao negativan rezultat.

NAPOMENA: Zbog termičkog delovanja, na površini srebrne trake se tokom analize može pojaviti blago zlatnosjajna obojenost-toniranje. Ova pojava se ne uzima u obzir i nema uticaja na rezultat ispitivanja i donošenje zaključaka.

Rezultat

Kao rezultat ovog ispitivanja, a prema propisu normi navodi se:

Korozivni sumpor prema DIN 51353 NIJE PRISUTAN

Korozivni sumpor prema DIN 51353 je PRISUTAN

2.2.4 Određivanje koncentracije disulfida i merkaptana - potencimetrijska titracija

Ovom metodom se određuje ukupni sadržaj reaktivnih sumpornih jedinjenja: disulfida, merkaptana i elementranog sumpora [72].

Aparatura:

Titraciona posuda (plastična čaša od 50 mL) sa magnetnim zrnom;

Bireta od 5 mL;

Menzura od 50 mL;

Ag/Ag₂S elektroda;

pH elektroda kao referentna;

pH-metar, Metrohm Titrino 702 sm.

Reagensi:

Izopropanol, p.a. (IPA);

Glacijalna sirćetna kiselina, p.a. (CH₃COOH);

Srebro-nitrat, (AgNO₃);

Granule cinka, (Zn);

Destilovana voda;

Argon, (Ar).

Elektroda

Kombinovana Ag/Ag₂S elektroda (prod. No. 6.0450.100) se čuva u rastvoru KNO₃ koncentracije 1 mol/ L. Isti rastvor se nalazi i u elektrodi, neophodno je pratiti njegov nivo i dopuniti po potrebi. Rastvor KNO₃ se pravi rastvaranjem praškastog KNO₃ u destilovanoj vodi.

Titraciono sredstvo

Za titraciju se koristi sveže napravljen rastvor 0,5 mM AgNO₃ u IPA. Rastvor se može napraviti tako što se prvo napravi 0,1 M rastvor AgNO₃ u destilovanoj vodi (izmeri se oko 3,4 g čvrstog AgNO₃ i rastvori u 200 mL destilovane vode), a zatim se 1 mL ovog rastvora (0,1 M AgNO₃) razblaži sa 200 mL IPA. Ovako dobijeni 0,5 mM rastvor AgNO₃ u IPA je veoma važno čuvati od dnevne svetlosti, pa je zgodno uviti ga u aluminijumsku foliju.

Rastvor za standardizaciju 0,5 mM AgNO₃ priprema se rastvaranjem oko 0,0546 g oktadecilmerkaptana (ODM) u 87g baznog ulja. Na ovaj način dobija se rastvor od oko 70 ppm sumpora u ulju.

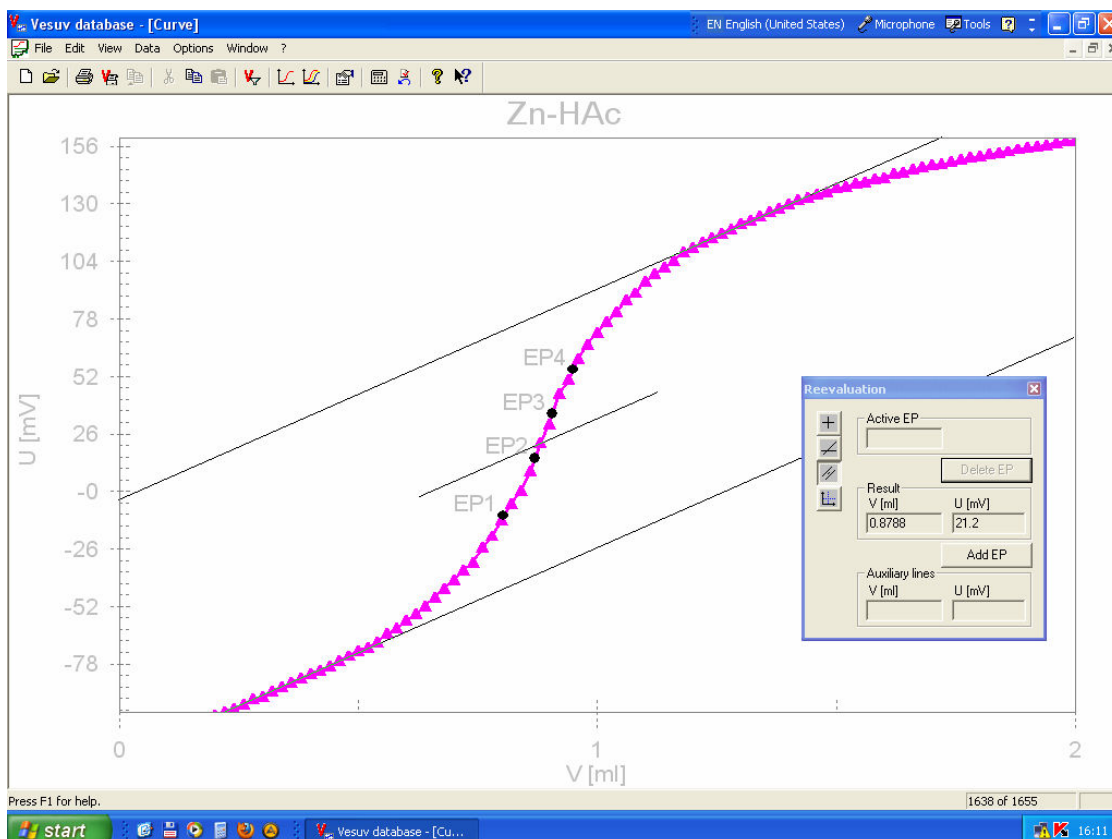
$$S = \frac{m_{ODM} \cdot 32,06}{m_{ulja} \cdot 286,57}, \text{ ppm} \quad (2.2.4.1)$$

Napomena: Između svake dve titracije, potrebno je elektrodu i cevčicu, kroz koju instrument titraciono sredstvo dodaje u čašicu, ispirati sa IPA i ostaviti da odstoji u IPA nekoliko minuta.

Titracija uzorka

Pre titracije uzoraka, potrebno je tri puta ponoviti titraciju slepe probe čija se srednja vrednost koristi u izračunavanju koncentracije Sumpora u uzorku. Titracija slepe probe se vrši na isti način kao i titracija uzorka:

U vijalu od 15 mL odmeri se 1 g uzorka (zabeleže se sve četiri decimale), doda 2 g cinka, 500 μL sirćetne kiseline, 3 mL metanola i magnetič za mešanje. Vijala se zatvori zatvarčem sa butil gumom, produva Argonom i stavi na mešanje. Nakon 30 min mešanja, vijala se unosi u struju Argona (glove box), a zatim pomoću 30 mL IPA (3 x po 10 mL) prenosi sadržaj iz vijale u plastičnu posudicu od 50 mL.



Integracijom titracione krive dobija se zapremina titracionog sredstva iskorišćena za titraciju koja se dalje koristi u proračunu koncentracije Sumpora u uzorku, a prema sledećoj jednačini:

$$S = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \cdot 32,06 \cdot (V_{\text{uzorak}} - V_{\text{blank}})}{m_{\text{uzorka}}}, \text{ ppm} \quad (2.2.4.2)$$

gde je:

M_{AgNO_3} – koncentracija titracionog sredstva, mol/m³

V_{uzorak} – zapremina titracionog sredstva korišćena za titraciju uzorka, mL

V_{blank} – zapremina titracionog sredstva korišćena za titraciju slepe probe, mL

m_{uzorak} – masa uzorka, g

2.2.5 Određivanje dibenzil disulfida metodom Gasne hromatografije sa EC detektorom prema IEC 62697-1

Određivanje koncentracije dibenzil disulfida (DBDS) vrši se korišćenjem temperaturno programiranog gasnog hromatografa, sa kapilarnom kolonom i helijumom kao nosećim gasom. Uzorak ulja se razblažuje u približnom odnosu 1:20 u odgovarajućem rastvaraču, u koji je dodat interni standard (IS) poznate koncentracije (difenil disulfid - DPDS) i injektuje gasni hromatograf sa detektorom zahvata elektrona (eng. electron capture detector - ECD) [71].

INSTRUMENT: Gasni hromatograf

1. Injektor – „split/splitless“ sa maksimalnom radnom temperaturom preko 300°C
2. Kolona – 0,25mm x 0,25 μm x 60m, TR-5 (260E154P)
3. Peć - za rad iznad opsega 30-300°C, sa rampama do 20°C/min
4. Detektor – ECD sa radioaktivnim izvorom ⁶³Ni, pogodan za rad na temperaturama oko 300°C sa stabilnošću temperature od ≤ 0,5°C.

REAGENSI I MATERIJALI

Gasovi:

1. Gas nosač: helijum, čistoće min. 99,999 %
2. „Make-up“ gas: azot, čistoće min. 99,999 %

Rastvarači:

1. Toluol, za pripremu stock rastvora
2. Izooktan, visoke čistoće (pesticide grade), za rastvaranje uzoraka

Rastvarače niske tačke ključanja kao npr. heksan, nije pogodno koristiti, zbog problema koji mogu nastati prilikom merenja, usled njihove isparljivosti.

Standardni materijali i rastvori:

1. Dibenzil disulfid (DBDS), čistoće $\geq 97\%$
2. Difenil disulfid (DPDS), čistoće $\geq 97\%$
3. Bazno ulje, bez DBDS i DPDS, za pripremu standardnih rastvora
4. Rastvor DBDS u toluolu (koncentracije 1000 mg/kg)
5. Interni standard DPDS u toluolu (koncentracije 500 mg/kg)

Uslovi za gasni hromatograf:

1. Injektor radi u split režimu, na temperaturi od 275 °C
2. Temperaturni program je prikazan u tabeli 1.

Tabela 2.2.5.1. Temperaturni program

	°C/min	T, °C	Vreme zadržavanja, min
Start		90	0
Rampa 1	10	275	10
Rampa 2	5	320	70

3. Protok gasa nosača (helijum): 1,5 ml/min
4. Protok „Make up“ gasa (azot): 50 ml/min
5. Radna temperatura EC detektora: 340 °C, temperatura baze detektora: 300 °C.
Pre početka rada uključiti detektor 24 h na radnoj temperaturi od 340 °C
6. Injekciona zapremina: 1 µl
7. Vreme trajanja analize: 30 min

KALIBRACIJA

Izmerena koncentracija DBDS poredi se sa poznatom koncentracijom internog standarda DPDS.

Kalibracioni rastvori se prave rastvaranjem poznatih zapremina koncentrovanog rastvora DBDS (8.1) u baznom ulju. Potrebno je napraviti najmanje pet kalibracionih rastvora u opsegu koji odgovara očekivanim koncentracijama DBDS u ulju (npr. 5, 20, 50, 100, 150 i 250 ppm DBDS). Odmeriti 0,25 g pripremljenih rastvora u meskolben od 5 ml, dodati 25 µl internog standarda (8.2), tako da njegova koncentracija u uzorku bude 50 mg/kg, i dopuniti do crte izooktanom.

Nakon snimanja kalibracionih rastvora potrebno je izračunati „response factor“ faktor odgovora prema jednačini:

$$k = [A_{IS} \times m_{DBDS}] / [m_{IS} \times A_{DBDS}] \quad (2.2.5.1)$$

gde je:

A_{IS} – površina pika internog standarda (DPDS)

A_{DBDS} – površina pika DBDS

m_{DBDS} – masa DBDS u ulju, mg

m_{IS} – masa internog standarda (DPDS) u ulju, mg

Za određivanje „response factor“ uzimaju se srednje vrednosti dve probe.

Priprema uzorka

U odmerenih 0,25 g uzorka ulja u meskolbenu od 5 ml dodaje se 25 µl internog standarda (8.2), tako da njegova koncentracija u ulju bude 50 mg/kg. Potom se dopuni meskolben do crte izooktanom i dobro promućka. Injektuje se 1 µl ovako pripremljenog uzorka ulja u gasni hromatograf sa autosemplerom.

Izračunavanje koncentracije DBDS u ulju vrši se prema sledećoj jednačini:

$$\text{mg/kg } [\mu\text{g/g}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS}}] / [A_{\text{IS}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (2.2.5.2)$$

gde je:

A_{IS} – površina pika internog standarda (DPDS)

A_{DBDS} – površina pika DBDS (ukoliko je detektovan)

m_{IS} – masa internog standarda (DPDS) u ulju, mg

W_{OIL} – masa uzorka ulja (g)

2.2.6 Određivanje sadržaja aromatskih, parafinskih i naftenskih ugljovodonika

Određivanje sadržaja aromatskih ugljovodonika zasniva se na određivanju sadržaja aromatskih C atoma, tako što se meri intenzitet ulaznog i izlaznog zraka apsorbiranog zračenja istežanja veze između ugljenikovih atoma u aromatskom prstenu, u infrarvenom delu spektra. Maseni udeo, procenat aromatskih atoma se određuje prema Lambeer-Beerovom zakonu [102] :

$$\%CA = 1.2 + 9.8 \frac{\log_{10} \frac{I_0}{I}}{l} \quad (2.2.6.1)$$

gde je:

% CA – maseni procenat aromatskih C atoma

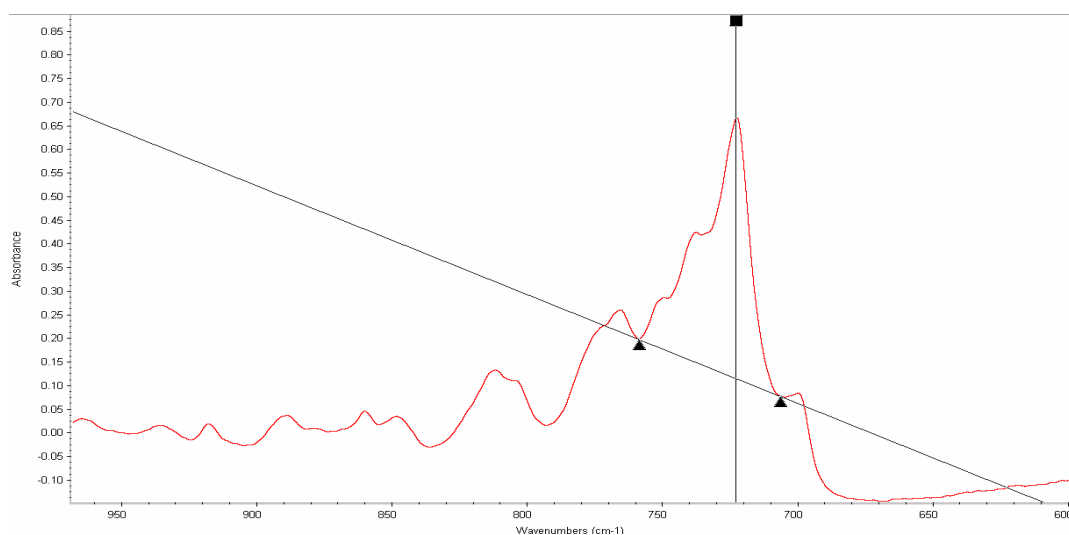
l – debljina ćelije, mm

I_0 – intenzitet ulaznog zraka

I – intenzitet izlaznog zraka

Određivanje sadržaja aromatičnih ugljovodonika vrši se metodom infracrvene spektrofotometrije (IR) u skladu sa standardom IEC 60590, kvantifikacijom apsorpcionih pikova aromata na 1605 cm^{-1} , dok se sadržaj parafinskih određuje takođe kvantifikacijom apsorpcionih pikova na $725\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ infracrvenog spektra (IR), a sadržaj naftenskih jedinjenja se određuje kao razlika do 100%.

Primer - Naftensko ulje

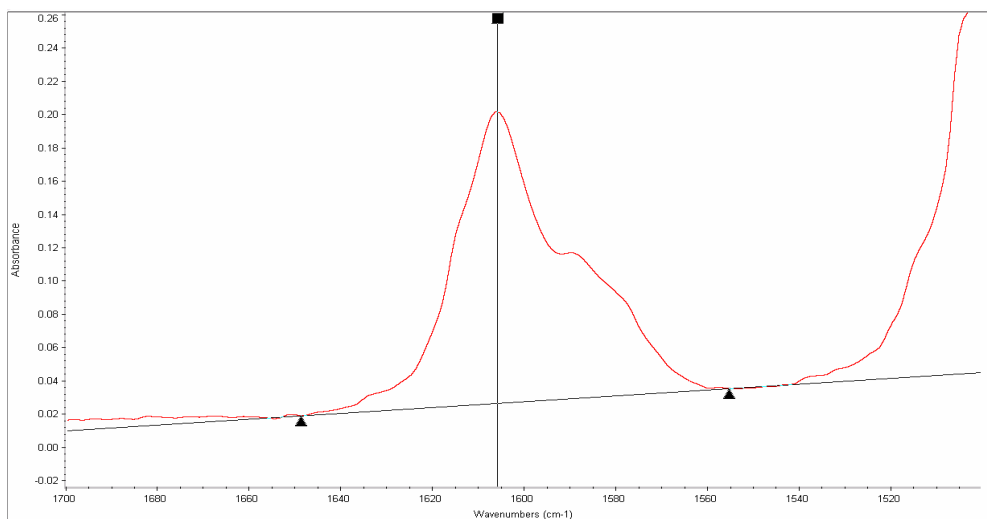


Slika 2.2.6.1 Spektar parafina za naftensko ulje

Visina pika = 0.419

Iz jednačine (4.3.4.2.3.2) sledi:

$C_p\% = 43.73$



Slika 2.2.6.2 Spektar aromata za naftensko ulje

Visina pika = 0.051

Iz jednačine (4.3.4.2.3.3) sledi: CA % =3.70

Iz jednačine (4.3.4.2.3.4) dobijamo sadržaj naftenskih jedinjenja:

$$\text{CN \%} = 100\% - (3.70\% - 43.73\%) = 52.57$$

Iz dobijenih vrednosti koncentracija aromatskih, parafinskih i naftenskih jedinjenja možemo videti da je naveća koncentracija naftenskih jedinjenja u ulju, pa se ulje svrstava u naftenska ulja.

2.2.7 Određivanje koncentracije derivata furana u ulju metodom tečne hromatografije prema IEC 61198

Metoda za određivanje sadržaja derivata furana rastvorenih u transformatorskom ulju je standardizovana u IEC 61198/1993 korišćenjem tečne hromatografije visokih performansi (HPLC – skraćeno od High Performance Liquid Chromatography) [103] .

Priprema uzorka za analizu podrazumeva njegovu ekstrakciju iz ulja. Ekstrakcija može biti: a) tečno-tečna ili b) čvrsto tečna.

Čvrsto tečna (SPE) ekstrakcija, u slučaju izdvajanja jedinjenja furana iz ulja se pokazala efikasnijom u odnosu na tečno-tečnu ekstrakciju, tj, uočeno je da postoji bolje razdvajanje frakcija i zato je njena upotreba dominantna.

Za određivanje izmerenih koncentracija pojedinih jedinjenja furana koriste se referentni materijali, pri čemu se za svako jedinjenje pravi kalibracija instrumenta na osnovu tačno izmerenih poznatih koncentracija.

Uslovi ispitivanja:

- Izokraski uslovi
- Mobilna faza: voda 75 %, metanol 25 % za 2-FAL (odnosno voda 60% - metanol 40% za ostale derivate)
- Protok 1 ml/min

UV detektor podesiti da prati sledeće talasne dužine:

- 277 nm za 2-furfural (ova talasna dužina poboljšava osetljivost analize specifične komponente)
- 275 – 280 nm za ostale komponente

2.2.8 Određivanje koncentracije rastvorenog bakra u ulju metodom jon induktivne plazme – Atomska emisiona spektrometrija (ICP-AES)

Koncentracija bakra rastvorenog u ulju izmerena je prema metodi ASTM D 5185, koristeći tehniku: Jon Induktivna Plazma – Atomska emisiona spektrometrija (ICP-AES). Metoda obuhvata merenje metala rastvorenih u novim, nekorišćenim baznim uljima i re-rafinisanim uljima [104]. Ovom metodom nije obuhvaćeno merenje u ulju nerastvornih metala. Postupak određivanja se zasniva na homogenizaciji uzorka ulja u kiselini u odnosu ulje:rastvarač = 1:10. Standardni rastvori za kalibraciju se pripremaju na isti način. Opciono interni standard se može dodati u rastvor da kompenzuje varijacije u efikasnosti unošenja uzorka. Rastvori se unose u ICP uređaj slobodnom aspiracijom ili opciono preko peristaltičke pumpe. Upoređujući emisiju elemenata u uzorku sa emisijom elemenata u standardu, vrši se kvantifikacija elemenata.

2.2.9 Određivanje koncentracije bakra u papiru metodom atomske absorpcione spektrofotometrije AAS

U atomskoj apsorpcionoj spektroskopiji vrši se merenje broja atoma koji ostaju u nepobuđenom stanju, zbog čega ona može da se definiše kao metoda za određivanje koncentracije nekog elementa u uzorku, merenjem apsorpcije zračenja nastaloj u atomskoj pari, stvorenoj od uzorka, na talasnoj dužini koja je specifična i karakteristična za određivani element. Atomi nekog elementa apsorbovaće samo onu energiju koja im omogućava prelaz sa nižeg na više energetske stanje. Intenzitet apsorpcije zračenja definisan je jednačinom izvedenom iz dva stara empirijska zakona: „Beer“-ovog i „Lamber“-ovog

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \varepsilon * c * d \quad (2.2.9.1)$$

gde je:

I_0 - intenzitet upadnog zraka

I - intenzitet zraka po prolasku kroz uzorak

c - koncentracija (g/cm^3)

d - dužina putanje zraka kroz uzorak (cm)

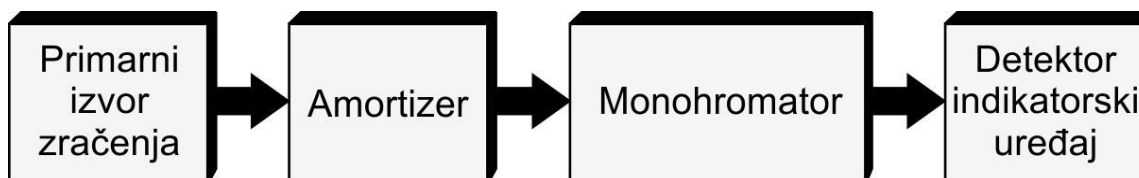
ε – molarna apsorptivnost (molarni ekstinkcioni koeficijent)

A - apsorbanacija

Princip atomske apsorpcione spektroskopije sastoji se u stvaranju plazme koja sadrži slobodne atome elementa koje treba da se odredi (koji su prisutni i u pobuđenom i u nepobuđenom stanju) i propuštanju kroz ovu plazmu zraka svetlosti tačno iste talasne dužine kao što je ona koja odgovara rezonantnoj liniji elementa koji se određuje. Intenzitet ovog zraka se meri pre i posle prolaska kroz apsorbujuće nepobuđene atome, a količina apsorbovane energije direktno je proporcionalana broju prisutnih nepobuđenih atoma.

Bitne karakteristike atomskog apsorpcionog sistema

Praktičan sistem za eksperimentalan rad u atomskoj apsorpcionoj spektroskopiji sastoji se iz 3 dela: 1. Izvora zračenja, 2. Uređaja za razlaganje uzorka u slobodne atome (atomizer) i 3. Sistema za merenje apsorbovanog zračenja.



Slika 2.2.9.1 Shema uređaja AAS

2.2.10 Određivanje sadržaja aditiva u ulju prema metodi IEC 60666:

koncentracija metal pasivatora metodom HPLC i inhibitora fenolnog tipa metodom FTIR

Metoda određivanja sadržaja metal pasivatora u ulju

Koncentracija metal pasivatora na bazi toluil triazola određuje se prema standardu IEC 60666, tehnikom HPLC sa Dioda Array (DA) detektorom [105] .

Ovom metodom se određuje sadržaj metal pasivatora u ulju, amino metal substituisanog toluil benzotriazola (TTA) u mineralnim uljima. Uobičajene koncentracije pasivatora u kojima se IR39 dodaje u ulja nalaze se u opsegu 0,005-0,02 %.

Prilikom određivanja koncentracije TTA u ulju, neophodno je prvo izdvojiti pasivator iz ulja metodom čvrsto-tečne ekstrakcije, a zatim izvršiti analizu ekstrakta metodom tečne hromatografije (HPLC).

Priprema uzorka

1. Čvrsto –tečna ekstrakcija analita:

Odmeri se tačno 1g uzorka ulja i rastvori u 10 ml pentana. Priprema SPE (eng.

solid phase extraction) kertridža vrši se korišćenjem vakuum manifolda. SPE kertridž se kondicionira propuštanjem 5 ml metanola, a odmah zatim i sa 10 mL n-pentana. Dok je kertridž još uvek mokar potrebno je propustiti rastvor sa uzorkom, protokom ne većim od 3 ml/min, a zatim dodati još (20 – 25) ml n-pentana. Sav eluat odbaciti. Kertridž se suši primenom vakuuma najmanje 10 do 15 minuta. Nakon sušenja kertridž se eluira mobilnom fazom (voda 20 %, metanol 80 %). Prvih 5 ml eluata se sakupe u graduisani sud od 5 ml.

Za svaki uzorak ulja radi se po dve probe. Pripremljene uzorke neophodno je propustiti kroz mikrofilter (0,45 μ m) u vialu zapremine 2 ml, zatvoriti je i staviti u autosempler.

2. Analiza ekstrakta pripremljenih uzoraka

Uslovi:

- a. Izokratski uslovi
- b. Mobilna faza: voda 20 %, metanol 80 %
- c. Protok 0,75 ml/min

UV detektor podesiti da prati talasnu dužinu od 264 nm, gde se nalazi maksimum absorpcije TTA.

Za kalibraciju potrebno je napraviti koncentrovani rastvor metal pasivatora (TTA) u toluenu koncentracije oko 1000 mg/l. Ovaj se rastvor zatim dodaje u bazno ulje i na taj način se prave rastvori potrebnih koncentracija za pravljenje kalibracionih tačaka. Potrebno je napraviti najmanje pet kalibracionih rastvora različitih koncentracija u opsegu koji odgovara očekivanim koncentracijama u ulju.

Metoda određivanja sadržaja antioksidanta u ulju fenolnog tipa

Ovom metodom se određuje sadržaj 2,6-de-terc-butyl-parakrezola (DBPC) u mineralnim izolacionim uljima, pomoću infracrvene spektrofotometrije.

Referentni materijali

- referentno odnosno bazno ulje koje se koristi za proizvodnju inhibiranog ulja
- polistirenski film za proveru karakterističnih absorpcionih traka u infracrvenoj oblasti spektra od 4000 – 600 cm⁻¹

Reagensi i aparatura

- ugljen – tetrahlorid, p.a.
- 2,6-de-terc-butil-parakrezola, p.a.
- infracrveni spektrofotometar koji pokriva oblast 4000 – 3000 cm⁻¹
- jedna ćelija za tečnosti sa debljinom sloja 1 mm sa prozorima od natrijum-hlorida

Kalibracija

Standardni rastvori pripremaju se rastvaranjem odmerenih količina DBPC sa tačnošću 0.0001 g u tačno odmerenim količinama suvog baznog ili parafinskog ulja. Pravi se 6 rastvora različitih koncentracija u opsegu očekivanih koncentracija DBPC ulju – od 0.02 % do 0.5%.

Na osnovu izmerenih absorbancija svih šest rastvora i poznatih koncentracija DBPC formira se kalibraciona kriva koja predstavlja pravu koja polazi iz koordinatnog početka: $Y = B X$. Prema Lamber – Berovom zakonu, absorbancija infracrvanog zračenja je izražena jednačinom:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = KDC \quad (2.2.10.1)$$

gde je:

A – absorbancija

K – eksitnkcioni koeficijent

D – debljina sloja uzorka (širina ćelije), mm

C – koncentracija DBPC

U našem slučaju je: $K D = B$, $Y = A$, $X = C$, pa sledi: $A = B C$,

gde je $B = \text{tg}\alpha$ nagib kalibracione prave.

2.2.11 Određivanje stepena polimerizacije papira prema IEC 60450

Metodom se određuje srednji viskozimetrijski stepen polimerizacije – D_{pvsr} , koji predstavlja odnos srednje molekulske mase dobijene viskozimetrijom prema molekulskoj masi monomerne jedinice (β glukoze – $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) [103]. Sa graničnim viskozitetnim brojem - $[\eta]$, D_{pvsr} je povezan formulom:

$$[\eta] = K * D_{\text{pvsr}} * \alpha \quad (2.2.11.1)$$

gde su K i α konstante karakteristične za dati sistem polimer-rastvarač (papir, kuprietilendiamin) i za monomernu jedinicu. Granični viskozitetni broj - $[\eta]$ se izračunava iz specifične viskoznosti - η_s i koncentracije c prema Martinovoj empirijskoj formuli:

$$\eta_s = [\eta] * c \quad (2.2.11.2)$$

Granični viskozitetni broj je definisan kao,

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_s/c) \quad (2.2.11.3)$$

dok je specifična viskoznost definisana kao,

$\eta_s = (\text{viskoznost rastvora papira} - \text{viskoznost rastvarača}) / \text{viskoznost rastvarača}$.

Po ovoj metodi meri se specifična viskoznost rastvorenog papira u rastvaraču, kuprietilendiaminu – $\text{Cu} [(\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_2] (\text{OH})_2$. Iz ovih merenja izračunava se granični viskozitetni broj, a iz njega se izračunava stepen polimerizacije - D_p .

Koncentracija rastvarača kupri-etilen-diamina: CED/CCu = 2±0.1.

Kinematička viskoznost rastvarača: 90 – 110 s

Kalibraciona konstanta viskozimetra: C = 10 – 13 mm²/s²

Ovom metodom određuje se i sadržaj vode u papirnoj izolaciji, metodom Karl-Fišer prema IEC 60814 standardu. Sadržaj vode u papirnoj izolaciji određuje se prema IEC 60814, izražen u % m. Koristi se Karl-Fišer titrator, kapaciteta: 10µg – 10 mg vode; Termo peć do max. 250°C pod pritiskom suvog azota 40 -60 ml/min.

Izračunavanje stepena polimerizacije Dp dobijenog preko graničnog viskozitetnog broja izvodi se na sledeći način:

- Izmerene vrednosti (H – sadržaj vlage, m – masa ispitnog uzorka, t₀ – srednje vreme isticanja rastvarača, t_s – srednje vreme isticanja rastvora)
- Iz mase ispitnog uzorka (m) i njegovog sadržaja vlage (H) odredi se koncentracija suvog papira (c, g/100ml) po izrazu:

$$c = \frac{m \times 100}{45} \frac{1}{1+H} \quad (2.2.11.4)$$

- Specifična viskoznost izračunava se po obrazcu:

$$\eta_s = \frac{t_s - t_0}{t_0} \quad (2.2.11.5)$$

- Viskozitetni broj η se izračunava pomoću linearne interpolacije podataka iz tabele u kojoj se nalaze vrednosti prouzvoda $[\eta]c$ u funkciji od η_s .
- Stepen polimerizacije

$$\overline{DV}_v^\alpha = \frac{[\eta]}{K} \quad (2.2.11.6)$$

gde je $\alpha = 1$, a $K = 7.5 * 10^{-3}$

Stepen polimerizacije papira – Dp izražava se kao celobrojna vrednost, sa maksimalnim dozvoljenim odstupanjem pojedinačnih merenja od srednje vrednosti 2.5%.

2.3 Eksperimentalni postupak

Prvi deo eksperimentalnog rada obuhvatao je istraživanje fenomena stvaranja bakar sulfida u sistemu bakar-papir-ulje, posebno izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru i sproveden je kroz nekoliko faza eksperimentalnog rada, koji su uključili ispitivanja:

- uticaja temperature, kiseonika i procesa oksidacije ulja na formiranje uljno rastvornih jedinjenja bakra, absorpcije bakra u papiru i izdvajanje bakar sulfida u papiru.
- uticaja hemijskog sastava baznih ulja, specifičnih aromatskih jedinjenja i antioksidanata fenolnog tipa na absorpciju bakra u papiru i izdvajanje bakar sulfida u papiru.

Drugi deo eksperimentalnih postupaka obuhvatao je istraživanje u oblasti tehnika mitigacije:

- ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u sistemu bakar-papir-ulje u sprečavanju izdvajanja bakar (I) sulfida vezivanjem metal pasivatora za bakar i absorbovanjem u papiru, primenom modifikovanih IEC 62535 testova na 140 °C i 150 °C varirajući sadržaj kiseonika i kiselina u ulju
- ispitivanje primenljivosti postupka solventne ekstrakcije NMP-om, koristeći optimalne parametre ekstrakcije u cilju uklanjanja reaktivnih sumpornih jedinjenja iz ulja i dobijanja rerafinisanih ulja koja nisu korozivna i imaju dobre izolacione karakteristike.

2.3.1 Oksidacija ulja i izdvajanje bakar sulfida u papiru: test metoda

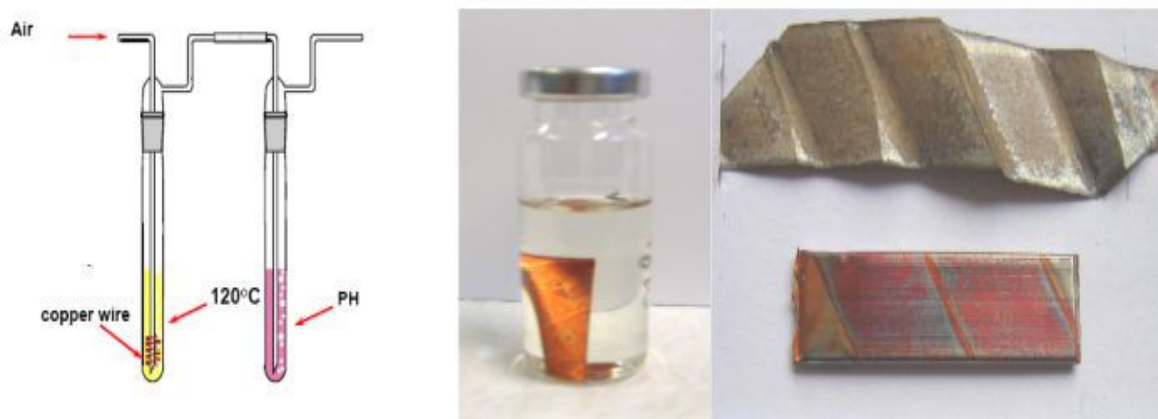
Oksidativni tretman dva naftenska inhibirana ulja Enol C i Y 3000 (*sa karakteristikama prikazanim u tabeli 2.1.1*) korišćena su za eksperimentalni postupak ispitivanja ulja na korozivni sumpor i uticaj procesa oksidacije ulja na promenu korozivnosti oksidovanih ulja. Postupak je izveden primenom testa veštačkog starenja ulja prema metodi IEC 61125 B tokom nekoliko vremenskih perioda (*metoda 2.2.1 i periode veštačkog starenja prikazane su u tabeli 2.3.1*). Nakon oksidativnog predtretmana oksidovana ulja su ispitana na korozivni sumpor prema IEC 62535

(metoda 2.2.2).

Sadržaj disulfida, merkaptana i elementarnog sumpora u ulju određen je metodom potenciometrijske titracije (metoda 2.2.4) nakon oksidativnog predtretmana ulja i potom nakon ispitivanja oksidovanih ulja na korozivni sumpor. Sadržaj rastvorenog bakra u ulju i poduzna otpornost izolacionog papira određena je nakon ispitivanja ulja na korozivni sumpor (IEC 62535) posle oksidativnog predtretmana ulja (metoda IEC 61125 B).

Tabela 2.3.1.1 Trajanje oksidativnog predtretmana i testa korozije ulja ENOL C i Y 3000

Ulje	Oksidativni predtretman (IEC 61125 B) na 120OC, h	Test korozije (IEC 62535) na 150OC, h
Enol C	0	72
Enol C	96	72
Enol C	168	72
Enol C	240	72
Y 3000	0	72
Y 3000	48	72
Y 3000	93	72
Y 3000	168	72



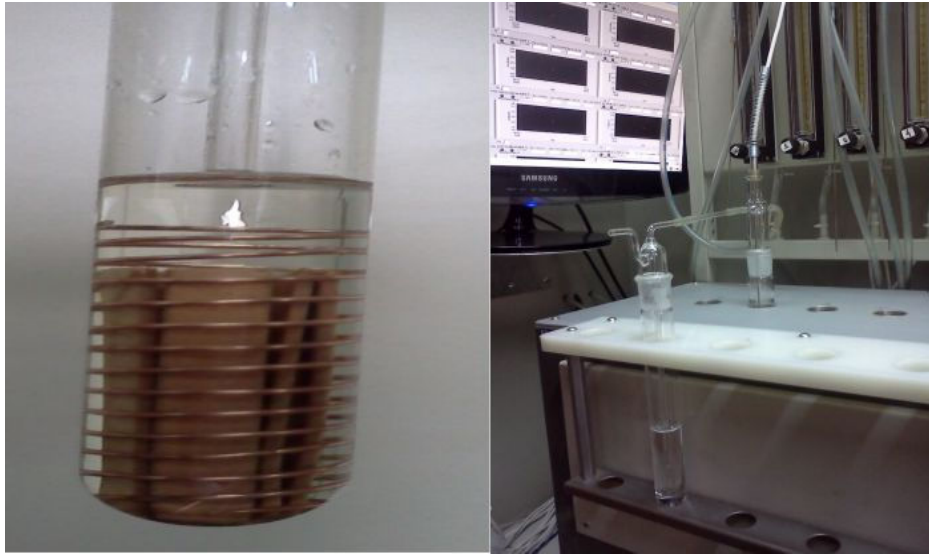
Slika 2.3.1.1 Oksidativni predtretman ulja - IEC 61125 C, levo i ispitivanje ulja na korozivni sumpor - IEC 62535, desno

2.3.2 Absorpcija bakra u papiru: izdvajanje bakra u uslovima bogatim kiseonikom - OCD test

Da bi se ispitao uticaj kiseonika i inhibitora oksidacije ulja na prenos jedinjenja bakra iz ulja u papir izvedeni su dodatni eksperimenti, uz variranje sadržaja kiseonika u ulju od niskih do veoma visokih vrednosti na temperaturi od 120°C u neinhibiranom ulju DIALA D i inhibiranom ulju Hyvolt III (*Tabela 2.1.1. i 2.1.2*) [107].

Eksperimentalni postupak za izdvajanje bakra u papiru u uslovima bogatim kiseonikom – „OCD test” predstavlja modifikovanu IEC 61125 metodu. U kivete je pored bakarne spirale i 25 g ulja stavljeno 6 bakarnih provodnika obmotanih sa jednim slojem papirne izolacije (papirom obmotani bakarni provodnici koji se koriste u metodi IEC 62535) dužine od 6 cm (*Slika 2.3.2.1*), sa ciljem da se poveća aktivna površina bakra. Metode IEC 61125 B i C su korišćene sa ciljem da se varira protok kiseonika. Prema metodi B koristi se kiseonik koji se uvodi u kivete protokom 1 lit./h, dok se prema metodi C koristi vazduh koji se uvodi u kivete protokom 0.15 lit/h.

Nakon “OCD” testa izvršeno je ispitivanje sadržaja bakra u papiru metodom AAS.



Slika 2.3.2.1 "OCD test" - modifikovana IEC 61125 metoda

2.3.3 Izdvajanje bakar sulfida u papiru - uticaj kiseonika i hemijskog sastava ulja: modifikovana test metoda IEC 62535

Ispitivanje korelacije između strukturno-grupnog sastava ulja, prisustva aditiva i sadržaja kiseonika u ulju na izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru izvršeno je primenom standardnog IEC 62535 testa i modifikovanog testa sa vazдушnim disanjem (silikonski zatvarači probušeni iglom (*Slika 2.3.3.1*), sa ciljem da se varira koncentracija kiseonika u ulju. Sadržaj kiseonika u neprobušenim vijalama kretao se u opsegu od 2.5-10 ml/lit., dok se u probušenim vijalama koje su imale komunikaciju sa atmosferom sadržaj kiseonika kretao od 7- 27 ml/lit.

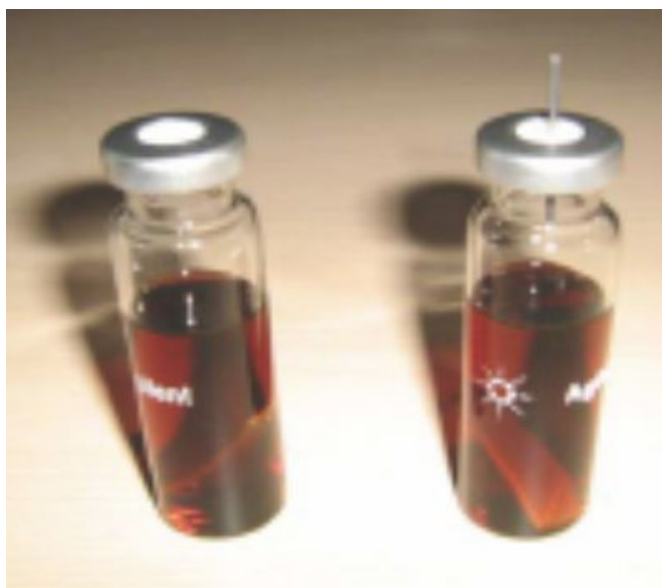
U ovakvim uslovima simuliran je sistem bez vazdušnog disanja i sa vazдушnim disanjem transformatora, na dve temperature i tokom dva vremenska intervala, i to na sledeći način:

- IEC 62535 test tokom 1, 3, 5 i 7 dana na 150°C
- IEC 62535 test tokom 5, 10, 15 i 20 dana na 120°C
- IEC 62535 test tokom 7 dana na 150°C sa dodatkom inhibitora DBF i aromatskih alkohola, 1-fenil-1-propanol i 2-fenil-1-propanol u ulje.

Korišćena su sledeća ulja: dva naftenska neinhibirana (DIALA D i 10 GBN) i tri

inhibirana, dva naftenska (Hyvolt III I DIALA D sa naknadano dodatim inhibitorom DBPC) i jedno parafinsko ulje (LO VG). Odabrana ulja su različita po sadržaju parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljovodonika i sadržaju antioksidanata.

Nakon eksperimenata izvršen je vizuelni pregled bakarnih provodnika i papira na prisustvo depozita bakar (I) sulfida. Koncentracija bakra u papiru određena je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije AAS, a sadržaj DBDS-a u ulju GC- ECD metodom, prema IEC 62697 standardu (poglavlje 2.2) [107].



Slika 2.3.3.1 Modifikovani IEC 62535

2.3.4 Efikasnost metal pasivatora u sistemu bakar-papir-ulje: produženi IEC 62535 test

I Eksperimentalni postupak

Za eksperimente ispitivanja efikasnosti metal passivatora, na bazi aaminskog derivata toluil triazola (TTA) u sprečavanju izdvajanja bakar sulfida korišćeno je novo ulje ENOL C i oksigenovano ulje ENOL C (Tabela 2.1). Metal passivator (TTA) je dodat u količini od 189 mg/kg u novo, nekorisćeno ulje ENOL C, koje je potom bilo podvrgnuto IEC 62535 testu tokom 72, 144, 216, 288 and 360 h na 150°C. Da bi se ispitaio uticaj TTA na process rastvaranja bakra, raspodelu i utrošak TTA u izolacionom

sistemu, praćene su sledeće karakteristike: koncentracija TTA u ulju, relativna koncentracija TTA u papiru i sadržaj rastvorenog bakra u ulju [61].

2.3.4.1 Efikasnost metal pasivatora u sistemu bakar/papir: određivanje metal pasivatora u papiru metodom trostepene ekstrakcije metanolom

II Eksperimentalni postupak

Merenje metal pasivatora absorbovanog u papiru izvršeno je prema sledećem postupku: papiri zasićeni sa TTA podvrgnuti su postupku trostepene ekstrakcije sa metanolom, sa ciljem da se TTA u potpunosti ekstrahuje iz papira. Potom u sakupljenim metanolskim ekstraktima izmerena je koncentracija TTA. Tri ekstrakcije metanolom bile su dovoljne za potpunu ekstrakciju TTA iz papira. Nakon treće ekstrakcije u četvrtom metanolskom ekstraktu nije bilo merljivih količina TTA. Analiza koncentracije TTA u sakupljenim metanolskim ekstraktima izvršena je prema metodi IEC 60666. Metanolski ekstrakti su profiltrirani kroz 25 μ m filtere i 20 μ L ekstrakta je injektovano u C 18 RP kolonu protokom od 0.75 ml/min pod izokratskim uslovima (mobilna faza: 80 % methanol i 20 % voda). TTA je detektovan na 264 nm UV spektra. Koncentracija TTA u papiru je određena kao relativna u odnosu na koncentraciju TTA u ulju, uzimajući proporcionalne masene udele papira i ulja za HPLC analizu. Površine pikova metanolskih ekstrakata u odnosu na površine pikova iz kalibracionih taćaka su korišćene za izraćunavanje relativnih koncentracija TTA u papiru.

Analiza zaštitne funkcije TTA absorbovanog u papiru izvedena je u sledećim uslovima: novo ulje, oksigenovano ulje, nizak i visok sadržaj kiseonika u ulju. Ostarelo ulje je pripremljeno veštaćkim starenjem ulja ENOL C, prema postupku IEC 61125 B tokom 240 h. Nizak sadržaj kiseonika je simuliran prođuvavanjem Argona kroz ulje tokom 10 minuta pri minimalnom protoku od 20 ml/min. Nakon prođuvavanja poćetni sadržaj kiseonika u ulju je bio oko 3500 mg/kg i vijale su zatvorene sa zatvaraćima od butil gume koje su nepropusne za vazduh. Visoke poćetne koncentracije kiseonika od 25 000 ppm su postignute zasićenjem ambijentalnim vazduhom tokom 60 minuta pre zatvaranja vijala zatvaraćima od silikonske gume, koje omogućavaju ogranićen dotok vazduha.

Prisustvo TTA samo na bakru i u papiru simulirano je u posebnoj eksperimentalnoj proceduri, nanošenjem/apsorpcijom TTA u papiru i adsorpcijom na bakru na sledeći način: bakarni provodnici obmotani papirom i čisti bakarni provodnici su zasićeni sa TTA tokom predtretmana zagrevanjem na 150°C tokom 72 h u novom nekoroziivnom naftenskom ulju sa TTA u koncentraciji od 200 mg/kg. Nakon ovog predtretmana, bakarni provodnici zasićeni sa TTA i bakarni provodnici sa jednim slojem papira zasićeni sa TTA su odmašćeni sa dve porcije ispiranja petrol etrom i ostavljeni na vazduhu da se osuše. Bakarni provodnici obmotani papirom i zasićeni sa TTA (CI) i bakarni provodnici zasićeni sa TTA obmotani novim nekorišćenim papirom (CII) su zagrevani u modifikovanom IEC 62535 testu na 140°C tokom 120 h. Eksperimentalna matrica je prikazana u tabeli 2.3.4.1.1.

Tabela 2.3.4.1.1. Eksperimentalna matrica efikasnosti TTA na bakrnem provodniku i u papiru

Modifikovani IEC 62535, h	Predtretman ulja	CI		CII	
		Nizak kiseonik	Visok kiseonik	Nizak kiseonik	Visok kiseonik
24	Novo ulje	X	x	x	x
	Ostarelo ulje	X	x	x	x
48	Novo ulje	X	x	x	x
	Ostarelo ulje	X	x	x	x
72	Novo ulje	X	x	x	x
	Ostarelo ulje	X	x	x	x
96	Novo ulje	X	x	x	x
	Ostarelo ulje	X	x	x	x
120	Novo ulje	X	x	x	x
	Ostarelo ulje	X	x	x	x

x – modifikovani IEC 62535 test

2.3.4.2 Sadržaj 2-furfurala u ulju koja sadrže metal pasivator - sporedni efekti absorpcije metal pasivatora u papiru: modifikovana test metoda IEC 62535

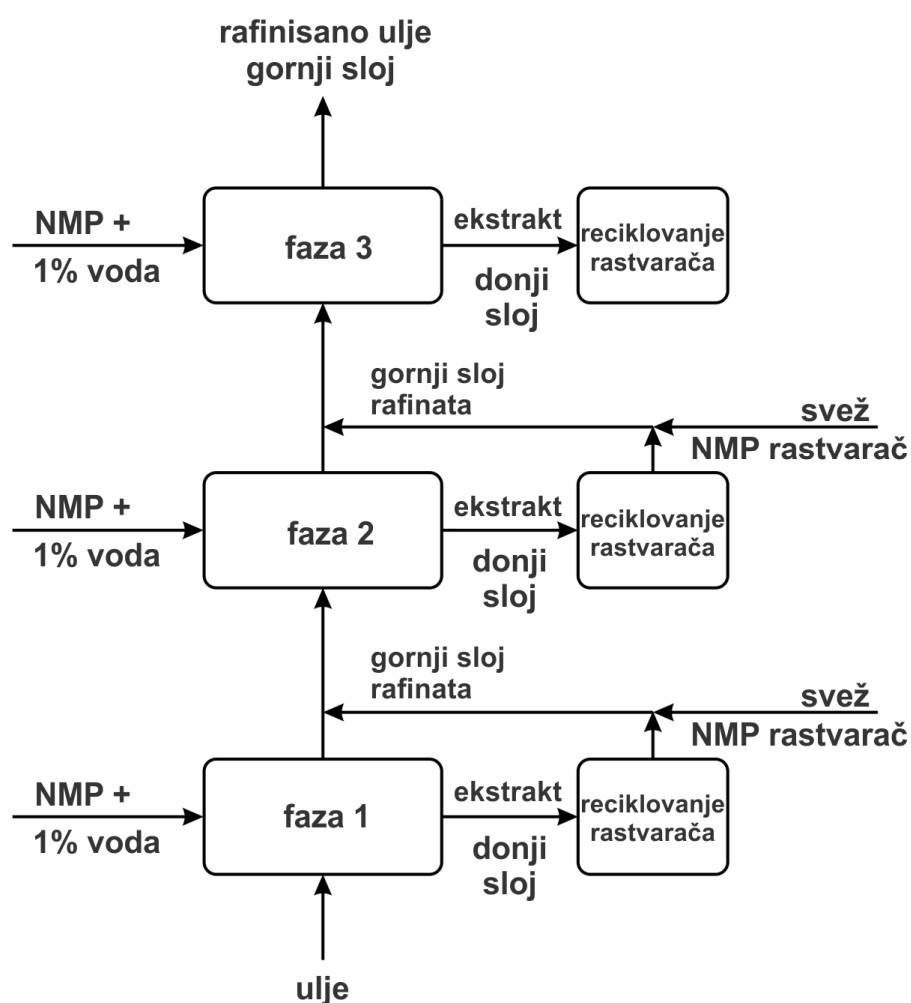
Ispitivanje uticaja metal pasivatora u sistemu papir-ulje-bakarni provodnik na raspodelu produkata degradacije papira, jedinjenja furana i stepen polimerizacije papira izvršen je primenom metode IEC 62535, koristeći izolacioni papir sa oko 0.5 % vlage i papir koji je uravnotežen sa ambijentalnom vlagom (oko 4-5%). Oba seta ispitivanja izvršena su na uljima bez dodatog metal pasivatora i sa dodatim metal pasivatorom (dodato je oko 150-180 mg/kg ulja) da bi se analizirali efekti metal pasivatora na promenu koncentracije jedinjenja furana u ulju. Ispitano je nekoliko novih, nekorišćenih ulja, različitog kvaliteta, stepena rafinacije, sa i bez antioksidanata: Diala D (neinhibirano ulje), Hyvolt III (inhibirano ulje) i 10 GBN (neinhibirano ulje), kao i nekoliko ulja iz pogona sa različitim periodom eksploatacije i to: Trafo B (ulje iz pobudnog transformatora nakon 30 godina eksploatacije), Trafo E (ulje iz distributivnog transformatora nakon 10 godina eksploatacije) i Trafo L (ulje iz distributivnog transformatora nakon 20 godina eksploatacije). Nakon testa zagrevanja na 150°C tokom 72 h izvršena su sledeća ispitivanja:

- vizuelni pregled bakarnih namotaja i papira
- sadržaj metal pasivatora u ulju
- sadržaja 2-furfurala i ostalih derivata furana u ulju
- stepen polimerizacije papira

2.3.5 Postupak solventne ekstrakcije trostepnim istostrujnim postupkom sa N-metil -2-pirolidonom

Postupak ekstrakcije izveden je koristeći N-metil-2-pirolidon (NMP) kao rastvarač u trostepenom šaržnom postupku na tri različite ekstrakcione temperature. Da bi se povećala moć rastvaranja i selektivnost rastvarača prema specifičnim sumpornim jedinjenjima korišćena je optimalna količina vode kao ko-solventa od 1% mas. u odnosu na NMP. Udeo vode od 1 % mas. povećava selektivnost mešavine rastvarača za ekstrakciju aromatskih ugljovodonika. Rafinatti dobijeni ekstrakcijom sa NMP sa 1 %

mas. vode imali su poboljšane električne osobine i oksidacionu stabilnost [98],[108]. Maseni odnos mešavine rastvarača prema ulju i temperature ekstrakcije su podešeni da bi se postigao: najviši stepen ekstrakcije sumpornih jedinjenja, uz najmanju količinu rastvarača i najnižu srednju temperaturu ekstrakcije, radi smanjenja gubitaka energije i mase (prinos rerafinisanih ulja je bio preko 90%) [98],[108]. Reciklovanje rastvarača izvedeno je postupkom atmosferske i vakuum destilacije.



Slika 2.3.5.1 Dijagram toka laboratorijskog ekstrakcionog postupka

Pojedinačni ekstrakcioni postupak na datoj temperaturi podrazumevao je mešanje ulja sa mešavinom rastvarača tokom 30 minuta, nakon čega je gornji uljni sloj odvojen

od donjeg sloja ekstrakta koji sadrži rastvarač i uljne frakcije obogaćene sumpornim i aromatskim jedinjenjima i ostalim heterocikličnim i polarnim produktima iz ulja. Razdvajanje slojeva vršeno je na datoj temperaturi ekstrakcije. Rafinat iz prve faze ekstrakcije podvrgnut je sledećem postupku ekstrakcije na višoj temperaturi. Rastvarač je iz ostatka recikliran procesom destilacije i ponovo korišćen u ekstrakciji (*Slika 2.3.5.1*). Nakon ekstrakcije, obrađena ulja su prečišćena od zaostalog rastvarača ispiranjem vodom i vakuum filtriranjem. Prvi ekstrakcioni postupak izveden je na temperaturi od 40°C, korišćenjem 50 vol.% rastvarača u odnosu na ulje, drugi na 50°C, sa 40 vol.% rastvarača i treći na 60°C, sa 30 vol.% rastvarača.

Ulja korišćena u eksperimentalnom postupku solventne ekstrakcije

Sedam mineralnih transformatorskih ulja korišćeno je za istraživanje primenljivosti i efikasnosti postupka solventne ekstrakcije, i to: dva nova, nekorišćena ulja često zastupljena na tržištu mineralnih transformatorskih ulja, označena kao A i B, tri ulja koja su bila predmet ispitivanja u CIGRE WG A2.32.TF.01 Round Robin Test-u tokom uspostavljanja metode za ispitivanje korozivnog sumpora (IEC 62535 metoda), označena kao C, D, E i dva ulja iz eksploatacije, ulje F iz transformatora sopstvene potrošnje u termoelektrani u pogonu 30 godina i ulje G korišćeno u transformatoru u perkidačkom delu regulatora napona tokom dve godine.

Pre i nakon postupka ekstrakcije ulja NMP-om izvršena su sledeća ispitivanja:

- test na korozivni sumpor prema IEC 62535 uz SEM-EDX analizu uzoraka papira
- merenje ukupnog sadržaja sumpora metodom fluorescencije X-zraka (XRF)
- određivanje sadržaja DBDS-a i aromatskih ugljovodonika u ulju
- testu oksidacione stabilnosti prema metodama IEC 61125 (B i C) na rerafinisanim uljima nakon dodatka inhibitora oksidacije, DBPC \approx 0.30% mas.

3 REZULTATI I DISKUSIJA

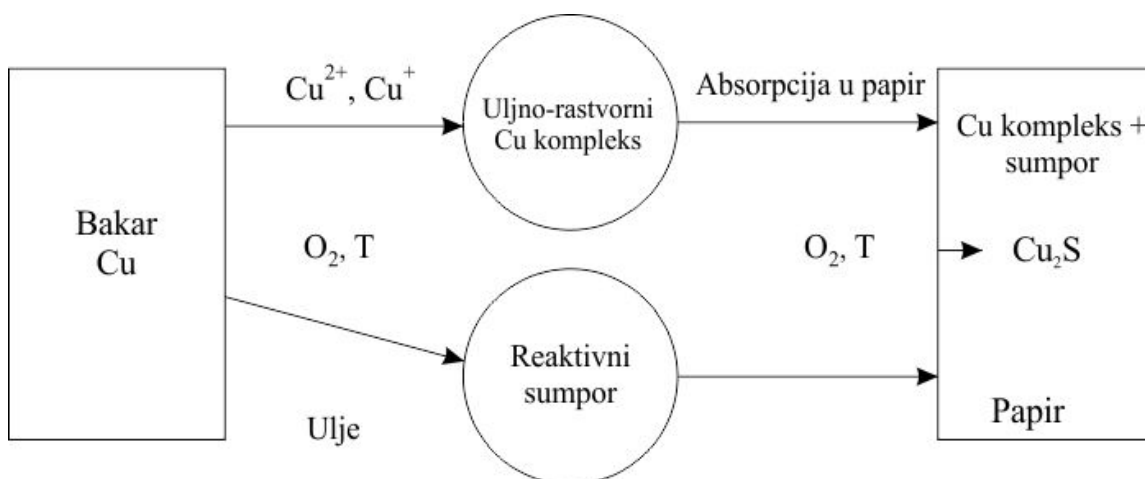
U ovoj doktorskoj disertaciji istraživani su fenomeni stvaranja uljno-rastvornih jedinjenja bakra, absorpcije ovih jedinjenja u papiru i formiranja bakar sulfida u papiru. Takođe je ispitivan uticaj procesa oksidacije ulja na povećanje afiniteta ulja da izdvaja bakar (I) sulfid u papiru. Opisani su mehanizmi degradacije sumpornih jedinjenja na bazi disulfida [61]. Na osnovu analize rezultata eksperimentalnog rada postuliran je mehanizam stvaranja bakar sulfida u papiru, zasnovan na „uljno rastvornim kompleksima bakra“, koji je podržan i rezultatima drugih istraživača [22],[47],[54]. Posebno detaljno su analizirani parametri koji utiču na formiranje uljno rastvornih jedinjenja bakra i njihove absorpcije u papiru, kao što je strukturno-grupni sastava ugljovodonika i sadržaj aditiva u različitim uljima [58],[107]. Prikazani su rezultati ispitivanja uticaja aromatskih jedinjenja na povećanje sadržaja bakra i bakar (I) sulfida u papiru. Kroz diskusiju rezultata ispitivanja akcenat je stavljen na uticaj kiseonika i temperature na promenu mehanizma degradacije dibenzil disulfida (DBDS).

Drugi deo istraživanja bio je fokusiran na istraživanje efikasnosti tehnika mitigacije koje se primenjuju za rešavanje problema eksploatacije ulja koja sadrže korozivni sumpor. Prikazani su rezultati istraživanja efikasnosti metal pasivatora, jedinjenja na bazi toluil triazola u sprečavanju stvaranja bakar (I) sulfida. Posebno je istraživana efikasnost metal pasivatora absorbovanog u papiru u zaštiti od formiranja bakar (I) sulfida u eksperimentima koji su zasnovani na produženom termičkom tretmanu ulja u specifičnim uslovima, koji simuliraju uslove eksploatacije ulja u transformatoru. Uticaj absorpcije metal pasivatora u papiru na promenu ravnotežne raspodele produkata degradacije papirne izolacije (jedinjenja furana) koja su absorbovana u papiru i rastvorena u ulju je takođe analizirani. Rezultati ispitivanja efikasnosti postupka solventne ekstrakcije za uklanjanje reaktivnih sumpornih jedinjenja prikazani su preko sledećih parametara: koncentracije reaktivnih sumpornih jedinjenja u ulju nakon postupka rerafinacije, zajedno sa rezultatima testova na korozivni sumpor, IEC 62535 i DIN 51353, fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika i oksidacione stabilnosti rerafinisanih ulja. Diskusija rezultata se odnosi na procenu efikasnosti primenjenog postupka u obradi novih i oksidisanih/ostarelih izolacionih ulja sa različitim strukturno-grupnim sastavom i sadržajem aditiva [108],[109].

3.1 Parametri stvaranja bakar sulfida u papiru

Pod dejstvom temperature i električnih polja u papirno-uljnoj izolaciji transformatora na površini bakarnih provodnika dolazi do stvaranja i emisije elektrona koji iniciraju oksido-redukcijske reakcije. Formiraju se joni bakra koji stupaju u reakciju sa produktima oksidacije ulja, slobodnim radikalima i hidroperoksidima. Ova jedinjenja bakra su rastvorna u ulju. Reakcija između jedinjenja bakra i reaktivnih jedinjenja sumpora odigrava se u papiru, na mestima sa najvećom temperaturom. Osnovni parametri koji utiču na formiranje uljno rastvornih jedinjenja bakra i njihovu absorpciju u papiru su:

- temperatura,
- kiseonik i
- hemijski sastav ulja (sastav ugljovodonika i prisustvo aditiva).



Slika 3.1. Šematski prikaz mehanizma oksidacije, stvaranja uljno-rastvornih jedinjenja bakra i bakar (I)sulfida u papiru

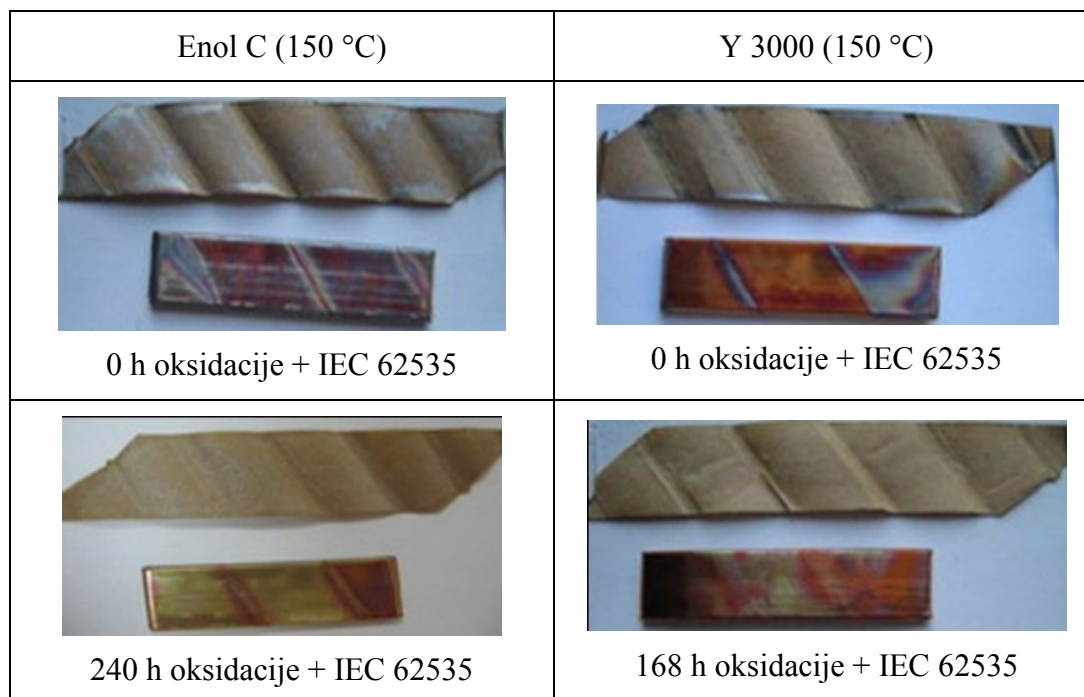
3.1.1 Oksidacija ulja i izdvajanje bakar sulfida u papiru

Nova, nekorisćena ulja Enol C i Y 3000 sa prisutnim DBDS u koncentracijama od 32 mg/kg i 40 mg/kg i bez metal pasivatora, BTA ili TTA, su nakon testa na korozivni sumpor bila ocenjena kao nekorozivna (*Tabela 3.1.1.1*). U cilju ispitivanja uticaja procesa oksidacije na stvaranje i taloženje bakar (I) sulfida u papiru, oksidativni

predtretman ulja Enol C i Y 3000 izvršen je u periodama od 96, 120, 168 i 240 h. Oksidovana ulja su potom ispitana na prisustvo korozivnog sumpora. Eksperimentalni postupak opisan je u poglavlju 2.3.1.

Tabela 3.1.1.1. Stvaranje Cu_2S na papiru pre i nakon oksidativnog predtretmana ulja Enol C i Y 3000.

Ulje	Oksidativni predtretman (IEC 61125 B), h	Test korozije (IEC 62535)
Enol C	0	nije korozivno
Enol C	96	korozivno
Enol C	168	korozivno
Enol C	240	korozivno
Y 3000	0	nije korozivno
Y 3000	48	korozivno
Y 3000	93	korozivno
Y 3000	168	korozivno



Slika 3.1.1.1. Bakarne pločice i papir nakon testa IEC 62535 bez oksidativnog

predtretmana i sa oksidativnim predtretmanom

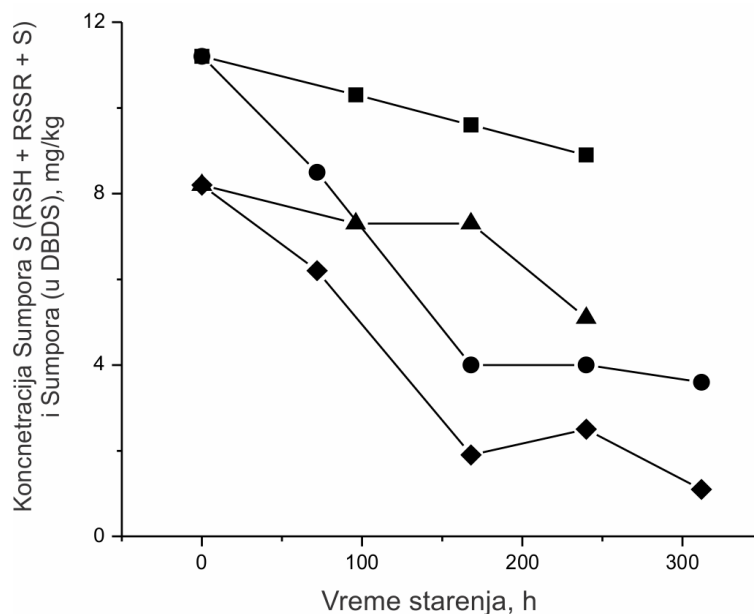
1) oksidativni predtretman i izdvajanje bakar sulfida

Nakon testa na korozivni sumpor, ulja Enol C i Y 3000 prema metodi IEC 62535 nije bilo vidljivih depozita bakar (I) sulfida na bakarnoj pločici i papiru nakon testa (*Slika 3.1.1.1*). Međutim nakon oksidativnog tretmana ulja, oksidovana ulja Enol C i Y 3000 su izdvajala depozite bakar (I) sulfida na papiru i bakarnoj pločici nakon testa korozivnosti (*Slika 3.1.1.1*) [61].

Utrošak sumpornih jedinjenja u formi disulfida, tiola i elementarnog sumpora bio je nizak nakon oksidativnog predtretmana ulja Enol C i Y 3000 (*Slike 3.1.1.2 i 3.1.1.3*). Takođe, u uslovima visokog sadržaja kiseonika na 120°C nije detektovano značajno smanjenje koncentracije DBDS-a (*Slike 3.1.1.2 i 3.1.1.3*). U isto vreme koncentracija inhibitora oksidacije DBPC je značajno smanjena nakon 168 h kod oba ulja, u ulju Enol C do 0.00% i u ulju Y 3000 do 0.25%. Ovi rezultati mogu se povezati sa činjenicom da je u početnim fazama oksidacije utrošak primarnih antioksidanata dominantan, za razliku od disulfida koji se ne troše i postaju aktivni u kasnijim fazama oksidacije kao sekundarni antioksidanti [6],[11],[37],[39],[110],[111]. Antioksidativno dejstvo disulfida se sprovodi kroz dekompoziciju hidro-peroksida, pri čemu su disulfidi redukciono sredstvo koji kroz svoje oksigenovane forme (sulfokside, sulfone, oksidne kiseline) redukuju hidro-perokside do alkohola [5]. Na nizak utrošak (*ulje Enol C na slici 3.1.1.2 i ulje Y 3000 na slici 3.1.1.3*) ukupnih disulfida, elementarnog sumpora i tiola može da utiče eventualno stvaranje tiola i elementarnog sumpora iz disulfida i potom delimična regeneracija disulfida oksidacijom tiola [53],[112], [113].

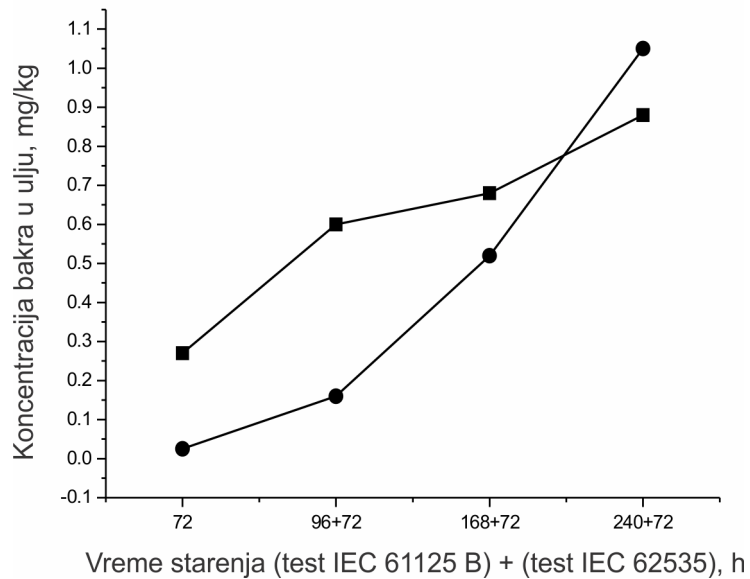
Nakon testa korozivnosti oksigenovanih ulja na 150°C u uslovima nižeg sadržaja kiseonika, utrošak disulfida elementarnog sumpora i tiola je bio značajan (*Slika 3.1.1.2 i 3.1.1.3*). DBDS je nakon testa korozije oksigenovanih ulja Enol C i Y 3000 (*Slike 3.1.1.2 i 3.1.1.3*) skoro potpuno utrošen. U ulju Enol C je nakon testa korozivnosti izmereno samo oko 1 mg/kg DBDS, dok je u ulju Y 3000 izmereno oko 3 mg/kg DBDS. Povećan utrošak disulfida može se pripisati promeni mehanizma, dekompoziciji disulfida raskidanjem C-S veze u okviru druge reakcione rute [45],[53],[112],[113] (*Tabela 3.1.1.1*). Utrošak DBDS-a u oksigenovanim uljima bio je praćen simultanim

povećanjem koncentracije rastvorenih jedinjenja bakra u ulju (Slika 3.1.4) i izdvajanjem bakar (I) sulfida na papiru (Slike 3.1.1.4, 3.1.1.5 i 3.1.1.6) u uslovima ograničene količine kiseonika na 150°C.

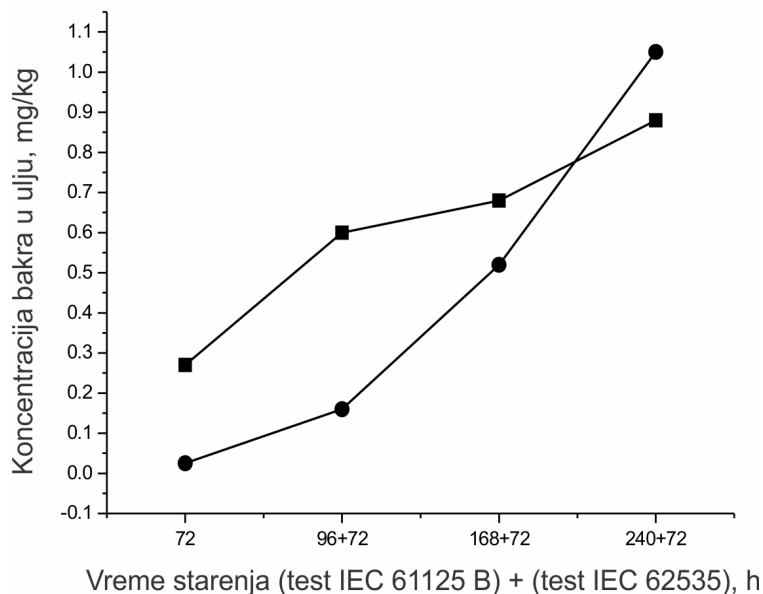


Slika 3.1.1.2. Koncentracija sumpora (tiola, disulfida i elementarnog sumpora) i sumpora u DBDS nakon oksidativnog tretmana i testa korozije ulja Enol C: ■ – koncentracija sumpora tokom oksidativnog tretmana ulja Enol C; ● – koncentracija sumpora tokom oksidativnog tretmana ulja Enol C i potom nakon 72 h testa korozije; ▲ - koncentracija DBDSa tokom oksidativnog tretmana ulja Enol C; ◆ - koncentracija DBDSa tokom oksidativnog tretmana ulja Enol C i potom nakon 72 h testa korozije.

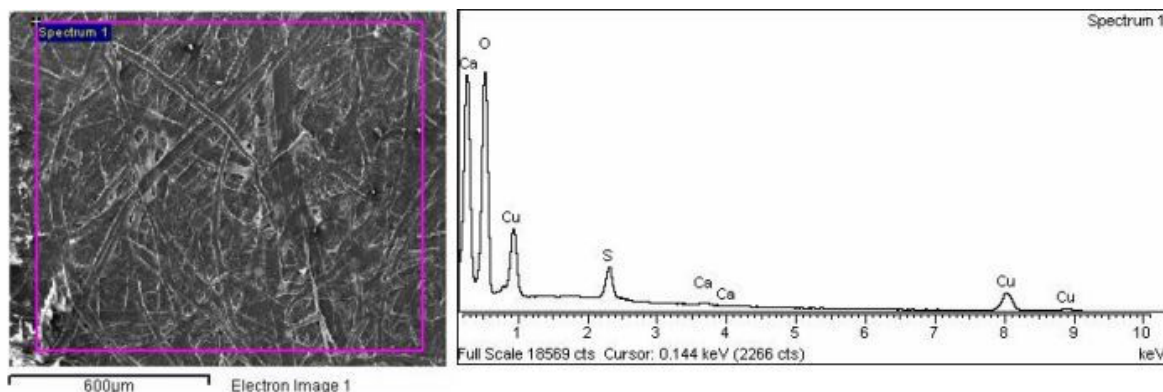
Ovi rezultati ukazuju da je proces rastvaranja bakra u ulju važan korak u procesu stvaranja i taloženja bakar (I) sulfida u papiru. Rastvaranje bakra u ulju je promovisano u prisustvu kiseonika i odvija se kroz proces formiranja metal hidro-peroksida [40],[55].



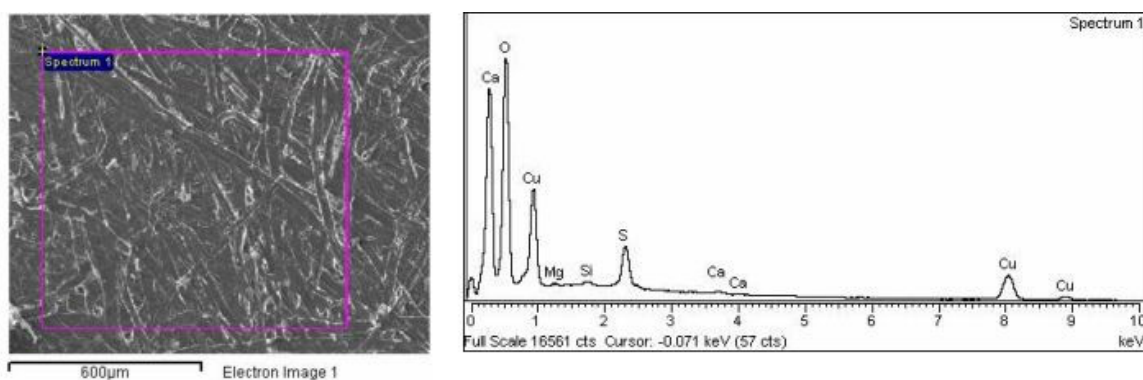
Slika 3.1.1.3. Koncentracija sumpora (tiola, disulfida i elementarnog sumpora) i sumpora u DBDS nakon oksidativnog tretmana i testa korozije ulja Y 3000: ■ – koncentracija sumpora tokom oksidativnog tretmana ulja Y 3000; ● – koncentracija sumpora tokom oksidativnog tretmana ulja Y 3000 i potom nakon 72 h testa korozije; ▲ - koncentracija DBDS-a tokom oksidativnog tretmana ulja Y 3000; ◆ - koncentracija DBDS-a tokom oksidativnog tretmana ulja Y 3000 i potom nakon 72 h testa korozije.



Slika 3.1.1.4. Koncentracija rastvorenog bakra u oksigenovanim uljima nakon testa korozije: ulje Enol C -■-; ulje Y 3000 --◆--.

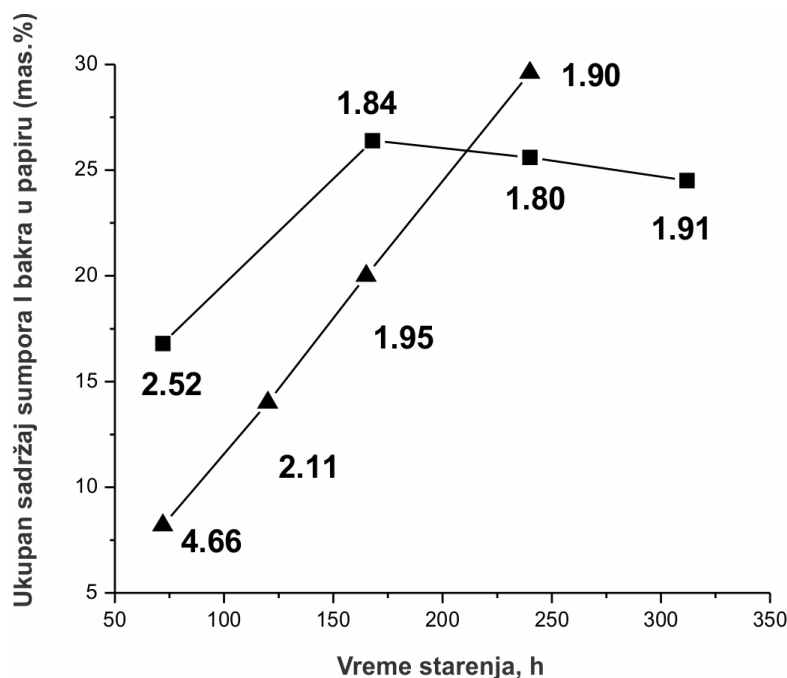


Slika 3.1.1.5. SEM slika Cu_2S depozita na papiru i EDX spektar papira nakon testa korozije oksidovanog ulja Enol C tokom 168 h oksidativnog predtretmana.



Slika 3.1.1.6. SEM slika Cu_2S depozita na papiru i EDX spektar papira nakon testa korozije oksidovanog ulja Y 3000 tokom 168 h oksidativnog predtretmana.

Sadržaj ukupnog sumpora i bakra u papiru se povećavao tokom trajanja oksidativnog predtretmana, kao što se vidi na slici 3.1.7. Može se uočiti da se tokom oksidativnog predtretmana smanjivao udeo bakra, jer su sulfidi bakra postali dominantan proizvod u papiru u odnosu na okside bakra i istovremeno se povećavao udeo sumpora, te se ovaj odnos približavao molarnom udelu $\text{Cu-S} = 2$, koji odgovara bakar (I) sulfidu i on je praktično dostignut nakon 240 h i 300 h. Može se zaključiti da se sa povećanjem trajanja oksidacije ulja, povećava količina depozita izdvojenih na papiru, koje dominantno čine sulfidi bakra, tj. bakar (I) sulfid.



Slika 3.1.1.7. Zbir ukupnog sadržaja bakra i sumpora u papiru za ulje Enol C (-■-) i Y 3000 (-▲-) nakon oksidativnog tretmana i testa korozije (EDX analiza). Brojevi kod eksperimentalnih tačaka označavaju molarni odnos Cu/S depozita izmerenih EDX analizom.

Porast sadržaja bakar (I) sulfida u papiru rezultovao je sniženjem izolacionih osobina papira. Pad srednje podužne otpornosti papira nakon testa korozije je bio u funkciji dužine oksidativnog predtretmana ulja i posledičnim porastom količine istaloženog bakar (I) sulfida u papiru. Početna vrednost srednje podužne otpornosti za ulje B bila je oko 26 MΩ/cm, dok je nakon 48 h starenja tokom predtretmana i testa korozije pala na 60 kΩ/cm. Dalji oksidativni tretman i test korozije rezultovali su veoma niskim izmerenim vrednostima podužne otpornosti papira od 10 kΩ/cm. Slično ponašanje zapaženo je i kod ulja A, sa padom otpornosti od početne 1 MΩ/cm do 130 kΩ/cm i 50 kΩ/cm, nakon 93h i 240 h predtretmana i testa korozije.

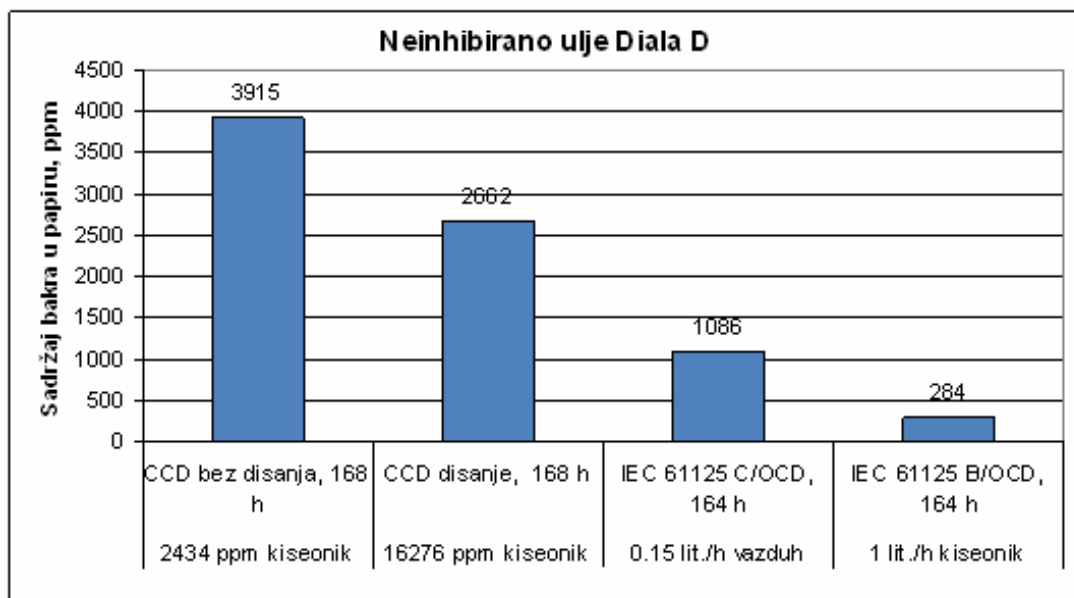
Konačno može se zaključiti da se sa progresijom oksidacije ulja povećava količina stvorenih provodnih depozita bakar (I) sulfida na papiru, što za posledicu ima izrazito sniženje podužne otpornosti papira. Kao posledica dolazi do pogoršanja dielektričnih osobina papirne izolacije [61].

3.1.2 Absorpcija bakra u papiru: izdvajanje bakra u uslovima bogatim kiseonikom - OCD test

Pod dejstvom povišene temperature i kiseonika u ulju dolazi do formiranja intermedijernih uljno-rastvornih kompleksa bakra sa: hidroperoksidima, fenolima i aromatskim alkoholima [22],[58],[61],[65],[107]. Fenoli zbog rezonantne strukture i delokalizacije naelektrisanja između benzolovog jezgra i kiseonikovog atoma imaju slabo kisele osobine (pKa oko 10) [8]. Funkcionalne grupe modifikuju kiselost fenola. Krezoli imaju manju kiselost od fenola, jer CH₃- grupa donira elektrone i destabilizuje rezonantnu strukturu, dok supstitucija halogenim elementima i nitro grupom povećava kiselost fenola jer dodatno stabilizuje rezonantnu strukturu tako što povlači elektrone [114]. Organske kiseline, naftenske i posebno fenolne kiseline imaju izražen afinitet ka stvaranju kompleksa sa jonima bakra koji je definisan preko konstanti formiranja kompleksa. Hidrokafeinska kiselina, 3,4, dihidrofenilsirćetna kiselina i 3,4 dihidrobenzojeva kiselina ili protokatehinska, kafeinska, galna i tetra-hidroksi-cikloheksan-karbonska kiselina imaju izražen afinitet ka formiranju kompleksnih jedinjenja sa bakrom [64].

U predmetnom eksperimentu ispitivan je afinitet ulja, inhibiranog i neinhibiranog ka rastvaranju bakra i absorpciji jedinjenja bakra u papiru na 120°C za različite koncentracije kiseonika u ulju. Eksperimentalni postupak opisan je u poglavlju 2.3.2.

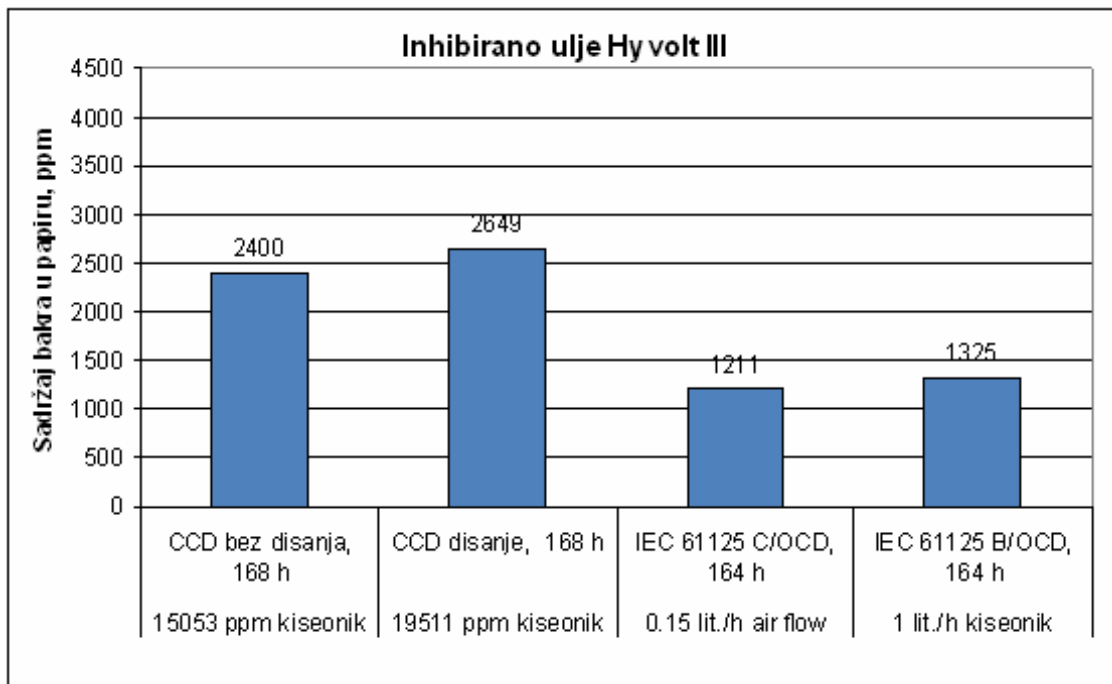
Absorpcija jedinjenja bakra u papiru kod neinhibiranih ulja opada izlaganjem atmosferi bogatoj kiseonikom (*Slika 3.1.2.1*). Ova pojava se može objasniti izdvajanjem jedinjenja bakra u vidu taloga, što uslovljava sniženje koncentracije bakra u ulju, pri čemu se smanjuje i absorpcija bakra u papir. U uslovima bogatim kiseonikom kod ulja koja ne sadrže antioksidante dolazi do intenzivne degradacije ulja i izdvajanja taloga [55],[59],[107].



Slika 3.1.2.1 Sadržaj bakra u papiru, nakon testova sa neinhibiranim uljem

Sadržaj bakra u papiru u inhibiranim uljima se povećava sa povećanjem sadržaja kiseonika u ulju do određenih vrednosti (*Slika 3.1.2.2.*). Ovo se može objasniti povećanjem koncentracije bakra rastvorenog u ulju sa intenziviranjem procesa oksidacije. Usled većeg gradijenta koncentracije bakra između ulja i papira, difuzija bakra u papir je povećana.

Daljim povećanjem sadržaja kiseonika, u uslovima velikog protoka gasa kroz ulje (metode IEC 61125 B a protokom kiseonika od 1lit./h i IEC 61125 C, sa protokom vazduha od 0.15 lit./h) dolazi do opadanja koncentracije bakra u papiru, bez obzira na jako visok udeo bakra kao katalizatora. Kao i kod neinhibiranih ulja, ovo se objašnjava izdvajanjem taloga iz ulja, samo su za izdvajanje taloga iz inhibiranih ulja potrebni oštriji oksidativni uslovi zbog prisustva inhibitora oksidacije u ulju. Ako se uporedi ukupan sadržaj bakra u papiru neinhibiranog ulja i inhibiranog ulja, može se zaključiti da u regionu nižeg sadržaja kiseonika veći ukupan sadržaj bakra u papiru izdvaja neinhibirano ulje, a u regionu visokog sadržaja kiseonika u inhibiranom ulju izdvaja se veća količina bakra u papiru (*Slika 3.1.2.1 i 3.1.2.2*) [107].



Slika 3.1.2.2. Sadržaj bakra u papiru, nakon testova sa inhibiranim uljem

3.1.3 Mehanizmi degradacije dibenzil disulfida i stvaranje bakar (I) sulfida u papiru

Postoji nekoliko mogućih mehanizama za formiranje bakar (I) sulfida u mineralnim izolacionim uljima iz disulfida u prisustvu bakra na povišenoj temperaturi, pri različitim koncentracijama kiseonika u ulju. Kao model jedinjenje uzet je dibenzil disulfid (DBDS), jedinjenje najzastupljenije u uljima koja imaju afintet ka stvaranju bakar (I) sulfida. Reakcije formiranja bakar (I) sulfida su u direktnoj funkciji temperature. Mehanizam degradacije DBDS modifikuje kiseonik u ulju, pa se reakcije mogu podeliti na:

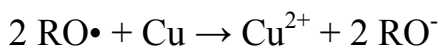
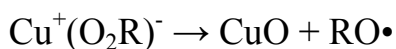
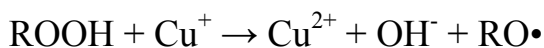
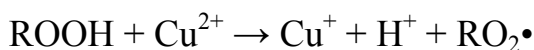
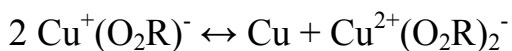
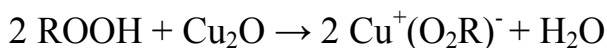
- formiranje metalnih tiolata u direktnim reakcijama sa bakrom na površini metala u uslovima niskog sadržaja kiseonika
- redukcija disulfida/oksidacija tiola u uslovima umerenog sadržaja kiseonika
- metal – Cu katalizovane reakcije oksidacije, aktivnost mono i disulfida kao sekundarnih antioksidanata.

Mehanizam stvaranja bakar (I) sulfida u papiru se odvija kroz nekoliko stupnjeva.

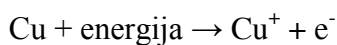
Osnovne faze reakcije su: inicijacija, stvaranje uljno-rastvornih jedinjenja bakra, difuzija i absorpcija u papiru, reakcija jedinjenja bakra absorbovanih u papiru sa jedinjenjima sumpora i formiranje bakar (I) sulfida u papiru.

Incijacija: formiranja jona bakra

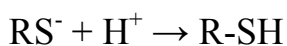
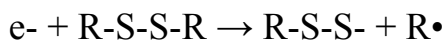
Tokom oksidacije ulja dolazi do formiranja slobodnih radikala i hidro-peroksida koji reaguju sa oksidima bakra, Cu₂O na površinama bakarnih namotaja [55]. Formiranje katjona bakra u izolacionim uljima je moguće u reakciji bakar oksida sa hidroperoksidima, kao i u reakciji metalnog bakra sa slobodnim radikalima (RO•) [61]:



Katjoni bakra mogu nastati pod dejstvom električnih i magnetnih polja [57]:



Emitovani elektroni deluju na raskidanje -S-S- i C-S- veza, pri čemu se formiraju tiolatni anjoni i slobodni tiol radikali i radikali ugljovodonika:

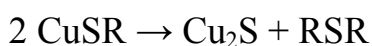
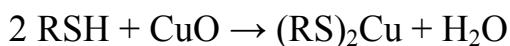


Dalji tok reakcija zavisi od temperature i sadržaja kiseonika.

Degradacija u uslovima umerenog i visokog sadržaja kiseonika

Za odvijanje reakcija prema predloženom mehanizmu potrebno je prisustvo kiseonika na povišenoj temperaturi, da bi se stvorili prekursori formiranja bakar (I) sulfida - Cu₂S (bakar hidroperoksidi, bakar oksidi, tioli i elementarni sumpor), što je u korelaciji sa postojećim rezultatima i prethodno objavljenim rezultatima [49],[53],[55],[61],[112],[113].

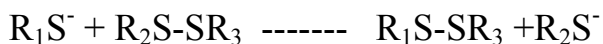
S obzirom da proces oksidacije ulja promoviše porast provodljivosti i kiselosti ulja, može se očekivati da će povećana provodljivost ulja ubrzati rastvaranje bakra u ulju, što je pokazano u izvedenim eksperimentima i drugim istraživanjima [45],[47],[55],[61]. Prisustvo kiseonika ili jedinjenja bogatih kiseonikom (kao što su peroksidi, ketoni, kiseline) mogu da propagiraju formiranje CuO kroz reakcije dekompozicije bakar hidroperoksida. Potom formirani bakar oksid reaguje sa tiolima, tiolatnim radikalima i tiolatnim anjonima i nastaje Cu₂S [49],[53],[61],[112],[113]:



Tiolatni anjon i radikal mogu nastati dejstvom elektrona [49] i termičkom dekompozicijom DBDS u prisustvu bakra i kiseonika [49],[53],[112],[113].

Degradacija DBDS, kidanjem C-S veze je intenzivirana stabilnošću formiranog benzil radikala i oslobađanjem elementarnog sumpora [49]. Termička dekompozicija ulja sa DBDS-om u prisustvu kiseonika praćena je proizvodnjom elementarnog sumpora, tiola i monosulfida [53],[55],[112]. Druge reakcije kojima se mogu stvoriti tioli su formiranje enolata kroz keto-enolnu tautomeriju u kiselim uslovima [38],[117]. Formiranje Cu₂S je takođe moguće kroz direktnu reakciju elementarnog sumpra sa bakrom [115],[116].

Nagrađeni tioli mogu da se ponovo oksiduju do disulfida i mono sulfida, što je poznato u hemiji proteina (“tiol-disulfidna” izmena „) [43]:



koju promovišu Cu^+ joni:



Na osnovu mogućih mehanizama u inertizovanoj i kiseoničnoj atmosferi, produkti degradacije DBDS-a su: bakar (I) sulfid, dibenzil sulfid, elementarni sumpor, benzil merkaptan, toluen, benzil alkohol, benzaldehid, benzoeva kiselina, sumpor dioksid, sumporasta kiselina, sulfonska kiselina, bakar sulfat.

3.1.4 Izdvajanje bakar sulfida u papiru - uticaj kiseonika i hemijskog sastava ulja

Nakon ispitivanja korozivnosti ulja (*ispitna metoda - IEC 62535; eksperimentalni postupak opisan je u poglavlju 2.3.3.*), različitih po hemijskom sastavu, tj. strukturno-grupnom sastavu ugljovodonika (parafini, nafteni, aromati) i sadržaju antioksidanata (neinhibirana i inhibirana ulja) ustanovljeno je da je mesto izdvajanja bakar (I) sulfida, na bakarnoj pločici i/ili papiru različito, što je utvrđeno vizuelnim pregledom nakon testa (*Slika 3.1.4.1*).

Neinhibirana ulja Diala D i 10 GBN su izdvajala bakar (I) sulfid dominantno na bakarnoj pločici, dok su inhibirana ulja, Hyvolt III i LO VG deponovala bakar (I) sulfid u papiru (*Slika 3.1.4.1 i 3.1.4.2*).






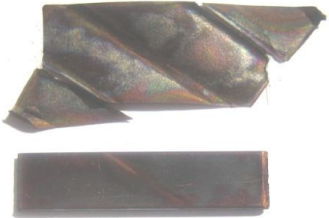


Nakon dodatka inhibitora oksidacije, DBPC u neinhibirano ulje Diala D u uslovima niskog sadržaja kiseonika (sistem bez disanja-ograničeno disanje) rastvorenog u ulju ustanovljeno je da je došlo do deponovanja značajne količine bakar (I) sulfida u papiru, što je bio slučaj i kod originalno inhibiranih ulja, Hyvolt III i LO VG [107].

Sa povećanjem sadržaja kiseonika u ulju (uslovi vazdušnog disanja) došlo je do izdvajanja depozita bakar (I) sulfida u papiru kod svih ulja. Interesantno je primetiti da je kod parafinskog ulja – LO VG izdvojena značajna količina taloga boje rđe, što se

može povezati sa prisustvom većih količina oksida bakra [107].

U neinhibiranom ulju - Diala D povećanje sadržaja kiseonika dovelo je do povećanog izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru, što se vidi na osnovu povećanja koncentracije bakra u papiru do 120 h (*Tabela 3.1.4.1*). Nakon poslednje periode od 168 h sadržaj bakra u papiru u padu, najverovatnije zbog izdvajanja jedinjenja bakra u formi taloga iz ulja u uznapredovalom stadijumu oksidacije.

150°C, 168h

Uzorak	bez disanja	sa disanjem
Diala D neinhibirano		
Diala D+ DBPC		
Hyvolt III inhibirano		
LO VG inhibirano		

Slika 3.1.4.1. Izgled bakarnih pločica i papira nakon nakon 168h prema modifikovanom IEC 62535 ulja koja sadrže DBDS: Diala D, 10 GBN, Hyvolt III i LO VG, sa vazdušnim disanjem i bez disanja.

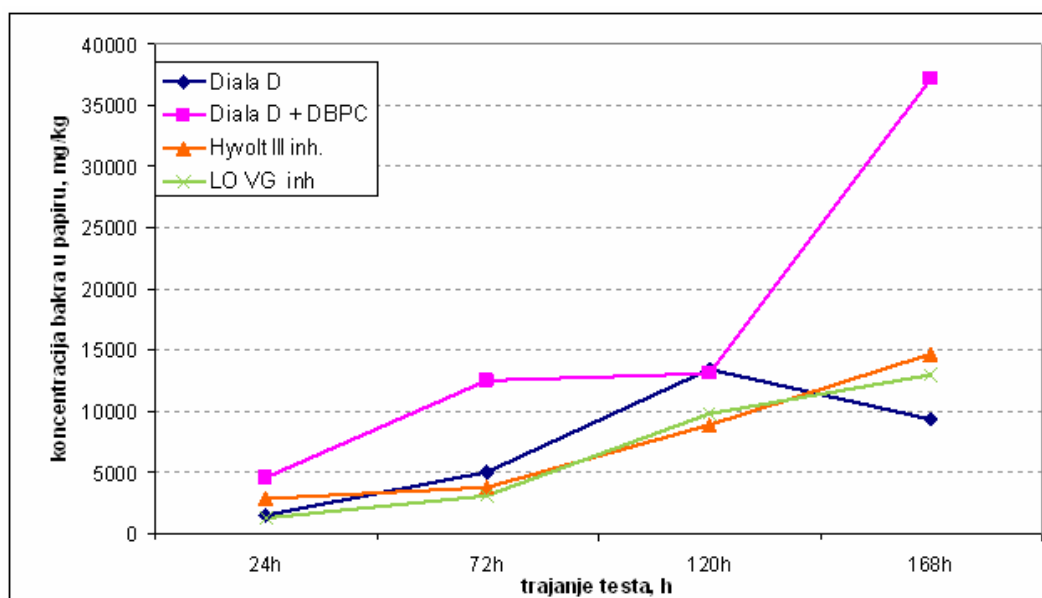
Povećanje sadržaja kiseonika utiče na povećano formiranje uljno-rastvornih jedinjenja bakra, intermedijera u reakciji formiranja bakar (I) sulfida koji se absorbuju u papiru, te dolazi do izdvajanja većih količina bakar (I) sulfida u papiru. Dalje, nakon dodatka inhibitora oksidacije, DBPC u ulje Diala D došlo je do velikog porasta sadržaja bakra u papiru, posebno u uslovima većeg sadržaja kiseonika (*slika 3.1.4.1; tabela 3.1.4.1. – koncentracija Cu, papir = 37134 ppm*), što je u korelaciji sa vizuelnim pregledom bakarnih pločica i papira nakon testa.

Tabela 3.1.4.1 Promena koncentracije bakra u papiru i DBDS u ulju tokom testa na 150°C

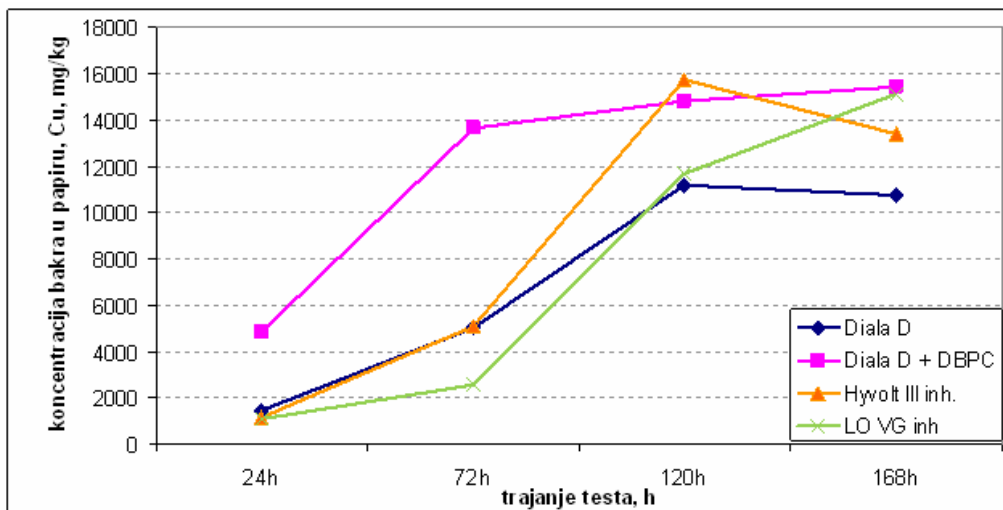
Ulja	0 h	24 h	72 h		120 h		168 h	
	DBDS ppm	Cu, ppm	Cu, ppm	DBDS ppm	Cu, ppm	DBDS ppm	Cu, ppm	DBDS ppm
Diala D bez disanja	242	1499	5026	67	11173	9	10776	0
Diala D sa disanjem	242	1531	4996	62	13370	3	9339	3
Diala D + DBPC bez disanja	242	4881	13637	74	14833	9	15418	0
Diala D + DBPC sa disanjem	242	4587	12510	118	13050	64	37134	14
Hyvolt III bez disanja	249	1166	5093	96	15708	36	13364	10
Hyvolt III sa disanjem	249	2812	3793	113	8873	94	14616	52
LO VG bez disanja	259	1106	2551	124	11682	50	15129	23
LO VG sa disanjem	259	1244	3035	71	9746	31	12909	8

Povećani sadržaj kiseonika u inhibiranom ulju, Hyvolt III uticao je na manje povećanje sadržaja bakra u papiru, dok kod parafinskog ulja LO VG veći sadržaj bakra u papiru izmeren je u uslovima niže koncentracije kiseonika, što može biti posledica izdvajanja veće količine taloga u uslovima veće koncentracije kiseonika i smanjenje absorpcije bakra u papiru. U opštem slučaju, parafinska ulja imaju veći afinitet ka izdvajnju taloga od naftenskih ulja, tj. manji kapacitet da rastvaraju produkte starenja ulja [7].

Koncentracija bakra u papiru je veća kod inhibiranih ulja u odnosu na neinhibirana ulja na temperaturi od 150°C (*Tabela 3.1.4.1*).



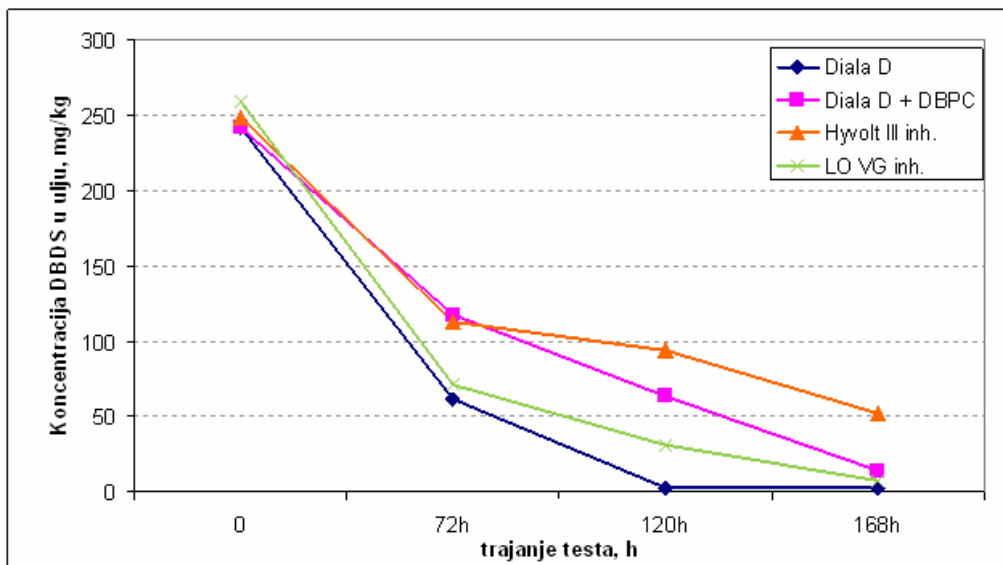
Slika 3.1.4.2. Sadržaj bakra u papiru različitih ulja na 150°C u uslovima visokog sadržaja kiseonika



Slika 3.1.4.3. Sadržaj bakra u papiru različitih ulja na 150°C u uslovima niskog sadržaja kiseonika

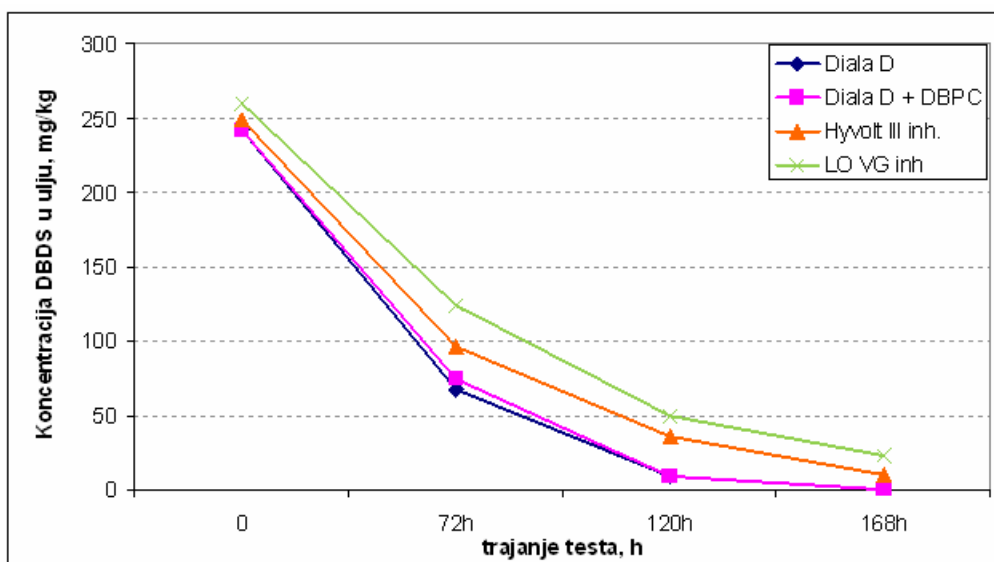
Utrošak DBDS-a na 150°C je visok, na kraju perioda zagrevanja praktično je potpuno utrošen iz ulja. Brzina utroška DBDS-a bila je manja u visoko rafinisanim inhibiranim uljima, Hyvolt III i LO VG u odnosu na utrošak DBDS u neinhibiranom ulju Diala D. Neinhibirana ulja su manje otporna na procese oksidacije i najverovatnije je značajan udeo DBDS-a utrošen kao sekundarni antioksidant, za dekompoziciju stvorenih hidroperoksida tokom oksidacije ulja.

Nakon dodatka inhibitora oksidacije, DBPC u ulje Diala D došlo je do smanjenja brzine utroška DBDS-a. Dodati inhibitor DBPC kao primarni antioksidant vrši dekompoziciju slobodnih radikala, pa je formiranje hidroperoksida smanjeno i time je utrošak DBDS-a kao dekompozitora hidroperoksida smanjen. Ova pojava je primećena kako u uslovima niskog, tako i u uslovima visokog sadržaja kiseonika. Nešto veći utrošak DBDS-a primećen u uslovima niskog sadržaja kiseonika.



Slika 3.1.4.4 Sadržaj DBDS-a u različitim uljima na 150°C u uslovima visokog sadržaja kiseonika

Pritom, u uslovima povećanog sadržaja kiseonika u ulju došlo je do povećanog izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru, iako je stepen konverzije DBDS-a bio manji (Slika 3.1.4.4. i Tabela 3.1.4.1).



Slika 3.1.4.5 Sadržaj DBDS-a u različitim uljima na 150°C u uslovima niskog sadržaja kiseonika

Stepen konverzije DBDS-a je veći kod neinhibiranog ulja Diala D, čak i nakon dodatka DBPC, u poređenju sa originalno inhibiranim uljima. Ovaj rezultat je očekivan, jer u visoko rafiniranim inhibiranim uljima primarni inhibitor oksidacije DBPC efikasno vrši dekompoziciju slobodnih radikala, pa je proizvodnja hidroperoksida i uljno-rastvorenih jedinjenja bakra smanjena. To utiče na manju potrošnju DBDS-a kao sekundarnog antioksidanta u razgradnji hidroperoksida. Nasuprot njima u neinhibiranim uljima zbog nižeg stepena rafinacije ulja, kompatibilnost ulja sa inhibitorom je manja, pa je proizvodnja hidroperoksida i uljno-rastvornih jedinjenja bakra visoka i utrošak DBDS-a visok.

U uslovima niskog sadržaja kiseonika u ulju (bez disanja), dodatak inhibitora oksidacije DBPC ulju Diala D je uticao na manje smanjenje utroška DBDS-a, a pritom je nakon dodatka inhibitora - DBPC izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru povećano, za skoro isti stepen konverzije DBDS-a (*Slika 3.1.4.5 i 3.1.4.1*).

Može se zaključiti da je na temperaturi od 150°C stvaranje bakar (I) sulfida povećano u uslovima niskog sadržaja kiseonika u ulju, što se vidi na osnovu većeg stepena konverzije DBDS-a, ali je izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru povećano sa povećanjem sadržaja kiseonika u ulju i nakon dodatka inhibitora oksidacije, DBPC.

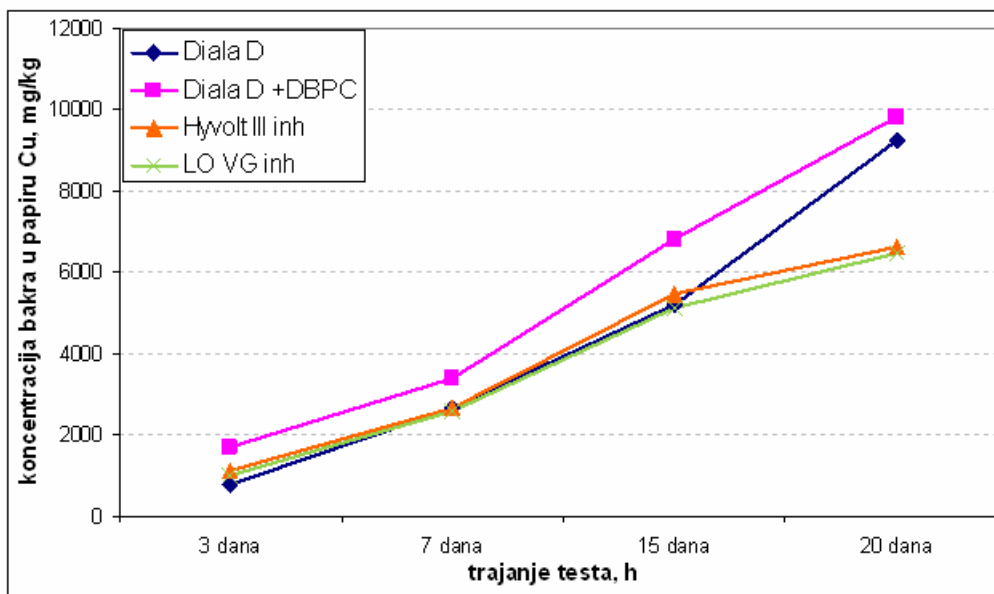
Modifikovani IEC 62535 test je izvršen i na temperaturi od 120°C tokom 20 dana. Produženo je vreme trajanja testa, uzimajući u obzir da se brzine reakcija udvostručavaju za svako povećanje temperature od 10°C.

Sadržaj bakra u papiru u originalno inhibiranim uljima, Hyvolt III I LO VG je bio niži u odnosu na sadržaj bakra u papiru kod neinhibiranog ulja Diala D i ulja Diala D nakon dodatka inhibitora oksidacije DBPC na temperaturi od 120°C (*Tabela 3.1.4.2*).

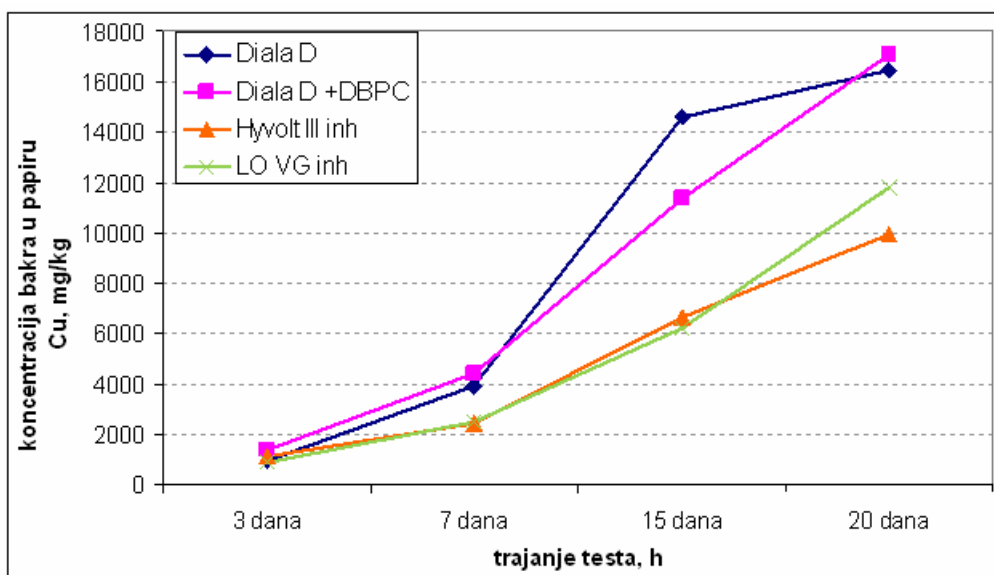
Može se primetiti da postoji obrnuti trend u odnosu na kretanje koncentracije bakra u papiru na temperaturi od 150°C. Na 150 °C sadržaj bakra u papiru je veći u inhibiranim uljima. To se može objasniti ograničenom efikasnošću DBPC kao primarnog antioksidanta, koji ima visoku efikasnost u usporavanju oksidacije ulja na temperaturama < 150°C [6]. Fenolni antioksidanti mogu da se ponašaju i kao “nosioci bakra” tako što grade kompleksna jedinjenja sa bakrom [64].

Tabela 3.1.4.2. Promena koncentracije bakra u papiru i DBDS u ulju tokom testa na 120°C.

Ulja	0 dana	3 dana	7 dana		15 dana		20 dana	
	DBDS, ppm	Cu, ppm	Cu, ppm	DBDS, ppm	Cu, ppm	DBDS, ppm	Cu, ppm	DBDS, ppm
Diala D bez disanja	242	905	3915	185	14587	60	16430	31
Diala D sa disanjem	242	754	2662	228	5191	149	9215	89
Diala D + DBPC bez disanja	242	1375	4411	217	11359	163	17069	146
Diala D + DBPC sa disanjem	242	1692	3401	222	6825	199	9811	198
Hyvolt III bez disanja	249	1148	2400	220	6635	188	9932	186
Hyvolt III sa disanjem	249	1118	2649	222	5466	193	6627	184
LO VG bez disanja	259	880	2471	231	6193	177	11769	136
LO VG sa disanjem	259	1015	2562	238	5111	159	6447	134



Slika 3.1.4.6. Sadržaj bakra u papiru različitih ulja na 120°C u uslovima visokog sadržaja kiseonika

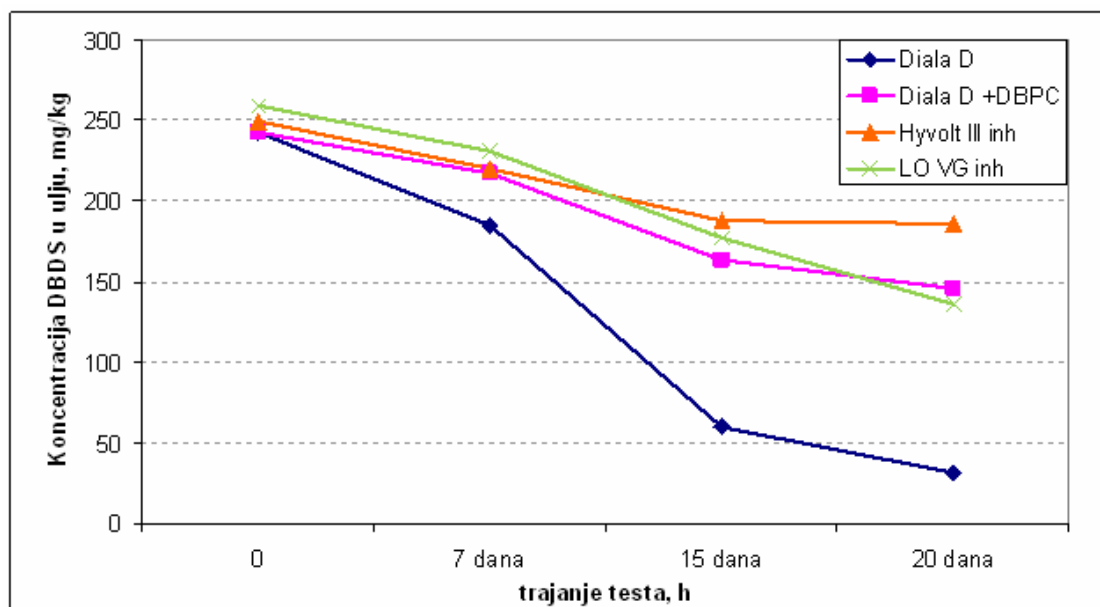


Slika 3.1.4.7. Sadržaj bakra u papiru različitih ulja na 120°C u uslovima niskog sadržaja kiseonika

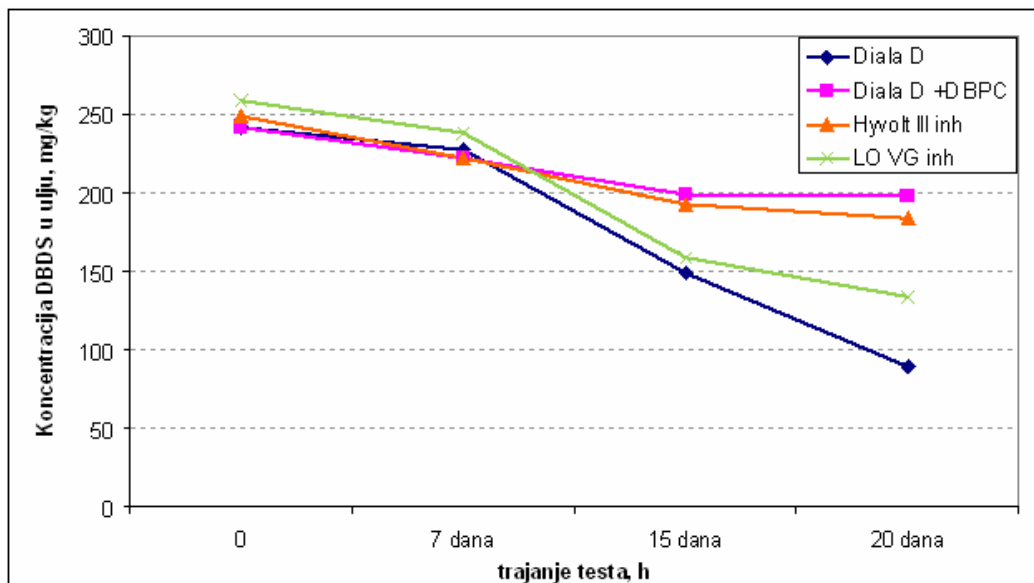
Sadržaj bakra u papiru je veći u uslovima niskog sadržaja kiseonika u ulju, kod svih ispitanih ulja na 120°C (slike 3.1.4.6 i 3.1.4.7), koji prati povećan utrošak DBDS-a (slike 3.1.4.8. i 3.1.4.9). Ovo zapažanje je direktno povezano sa povećanim stvaranjem

bakar (I) sulfida u papiru, jer u uslovima niskog sadržaja kiseonika dolazi do degradacije DBDS-a kidanjem C-S veze i stvaranja tiola. Nastali tioli sa jedinjenjima bakra absorbovanim u papiru grade bakar (I) sulfid.

Takođe, utrošak DBDS-a je bio veći kod neinhibiranog ulja - Diala D, u odnosu na inhibirana ulja (*slike 3.1.4.8. i 3.1.4.9*). Ovo se objašnjava antioksidativnim dejstvom DBPC-a u inhibiranim uljima i smanjenom proizvodnjom hidroperoksida i uljno-rastvornih jedinjenja bakra koja u reakciji sa DBDS-om stvaraju bakar (I) sulfid. Nakon dodatka inhibitora oksidacije DBPC u originalno neinhibirano ulje Diala D, došlo je do značajnog smanjenja utroška DBDS-a, što potvrđuje napred iznetu tvrdnju o antioksidativnom dejstvu inhibitora DBPC (*slike 3.1.4.8. i 3.1.4.9*).



Slika 3.1.4.8. Sadržaj DBDS-a u različitim uljima na 120°C u uslovima niskog sadržaja kiseonika



Slika 3.1.4.9. Sadržaj DBDS-a u različitim uljima na 120°C u uslovima visokog sadržaja kiseonika

Na temperaturi od 120°C u uslovima visokog sadržaja kiseonika dominantno je stvaranje oksida bakra (*Slika 3.1.4.10*). Ukupan sadržaj bakra u papiru je u uslovima visoke koncentracije kiseonika niži, kao i utrošak DBDS-a iz ulja.








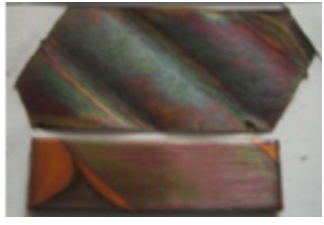
U prisustvu visoke koncentracije kiseonika u ulju dolazi do promene mehanizma degradacije dibenzil disulfida (DBDS). Oksidacija disulfidne veze -S-S- postaje dominantna u odnosu na kidanje C-S veze. U takvim uslovima ne dolazi do stvaranja tiola koji reaguju sa bakrom, pa je time stvaranje bakar (I) sulfida minorno, a u papiru se dominantno nalaze oksidi bakra. Na provodnicima i papiru nakon testa dominantno se nalaze oksidi bakra, dok su depoziti bakar sulfida prisutni u tragovima (*slike 3.1.4.8, 3.1.4.9. i 3.1.4.10*). Smanjenja absorpcija bakra u papir može se objasniti intenzivnijom oksidacijom ulja uz izdvajanje jedinjenja bakra u formi taloga iz ulja. DBDS se u ovim uslovima troši kao sekundarni antioksidant, dolazi do oksidacije disulfidne veze -S-S-. Nastali oksi-derivati redukuju hidroperoksido do alkohola i dolazi do stvaranja sumpor dioksida i oksi kiselina [6],[8],[61],[110].

Sa druge strane u uslovima niskog sadržaja kiseonika dominantno nastaje bakar (I) sulfid u odnosu na okside bakra. U papiru je izmerena veća koncentracija bakra, utrošak DBDS-a iz ulja je veći, a izgled provodnika i papira nakon testa ukazuje da su

depoziti bakar (I) sulfida stvoreni u značajnoj količini (*slike 3.1.4.8, 3.1.4.9. i 3.1.4.10*). U ovim uslovima dominantno je raskidanje C-S veze u odnosu na oksidaciju disulfidne veze -S-S-, pa je stvaranje tiola i potom bakar (I) sulfida dominantno. Zato je sadržaj bakra u papiru povećan.

Degradacija DBDS-a na temperaturi od 150°C odvija se uz raskidanje C-S veze i stvaranje bakar (I) sulfida, kako u uslovima niskog, tako i u uslovima visokog sadržaja kiseonika u ulju. Povećanje sadržaja kiseonika u ulju dovodi do povećanog izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru, zbog stvaranja veće količine intermedijernih uljno-rastvornih jedinjenja bakra, povećane difuzije i absorpcije ovih jedinjenja u papir i time porasta koncentracije bakra u papiru. Kod nekih ulja kiseonik može da utiče na povećano stvaranje sulfida metala oksidacijom određenih sumpornih jedinjenja i stvaranja reaktivnih karbonilnih derivata sumpornih jedinjenja sa većim afinitetom ka stvaranju bakar (I) sulfida. Ipak, povećanje sadržaja kiseonika u ulju ne utiče na povećanje stepena konverzije DBDS-a u bakar (I) sulfid, naprotiv dolazi do izvesnog smanjenja utroška DBDS-a [35].

120°C, 20 dana

Uzorak	sa disanjem	bez disanja
Diala D neinhibirano		
Diala D+ DBPC		
Hylvolt III inhibirano		
LO VG inhibirano		

Slika 3.1.4.10. Izgled bakarnih pločica i papira nakon nakon 20 dana prema modifikovanom IEC 62535 na 120°C različitih ulja koja sadrže DBDS: Diala D, 10 GBN, Hylvolt III i LO VG, sa vazдушnim disanjem i bez disanja.

Na osnovu izvedenih eksperimenata na temperaturama od 120°C i 150°C može se zaključiti sledeće:

- sadržaj bakra u papiru značajno raste sa povećanjem temperature od 120°C na 150°C, posebno kod inhibiranih ulja. Ovo je povezano sa gubitkom efikasnosti DBPC kao primarnog antioksidanta za temperature od 150°C naviše, pa se stvara veća količina oksidacionih produkata sa kojima bakar formira uljno-rastvorne komplekse. Kod neinhibiranih ulja veći sadržaj bakra u papiru izmeren je na temperaturi od 120°C, što je povezano sa većim izdvajanjem bakra u vidu taloga iz ulja na višim temperaturama, od 150 °C i time smanjenim transportom bakra u papir.
- utrošak DBDS-a je znatno veći na temperaturi od 150°C u odnosu na temperaturu od 120°C.
- utrošak DBDS-a je veći u uslovima nižeg sadržaja kiseonika na obe temperature, 120°C i 150°C, izuzev kod parafinskog ulja LO VG, kod kojeg je obrnut slučaj.
- u uslovima niskog sadržaja kiseonika stvaranje bakar (I) sulfida je dominantno i odigrava se na obe temperature, 120°C i 150°C.
- na temperaturi od 120°C povećanje sadržaja kiseonika u ulju dovodi do promene mehanizma degradacije DBDS-a, uz dominantno stvaranje oksigenovanih jedinjenja sumpora i oksida bakra kao glavnih proizvoda, pri čemu je stvaranje bakar (I) sulfida minorno. Ovo je potvrđeno nižim ukupnim sadržajem bakra u papiru.
- na temperaturi od 150°C degradacija DBDS-a je praćena dominantnim stvaranjem bakar (I) sulfida, a povećanje sadržaja kiseonika u ulju doprinosi povećanom taloženju bakar sulfida u papiru, što je detektovano povećanjem koncentracije bakra u papiru; u uslovima povišenog sadržaja kiseonika stvara se veća količina uljno-rastvorenih jedinjenja bakra, pa je zbog većeg gradijenta koncentracije bakra između ulja i papira difuzija i absorpcija bakra u papir povećana i time je povećano izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru.
- utrošak DBDS-a je manji u prisustvu inhibitora oksidacije - DBPC u ulju, zbog antioksidativnog dejstva primarnog antioksidanta DBPC i manje proizvodnje

produkata oksidacije ulja.

- dodatak inhibitora DBPC i povećanje sadržaja kiseonika u ulju ne utiče na povećanje stepena konverzije DBDS-a, naprotiv konverzija DBDS-a je smanjena, ali dodatak inhibitora DBPC i povećanje sadržaja kiseonika u ulju utiče na povećano izdvajanje depozita bakar (I) sulfida u papiru, jer se formira veća količina uljno-rastvornih jedinjenja bakra sa fenolnimg antioksidantom.

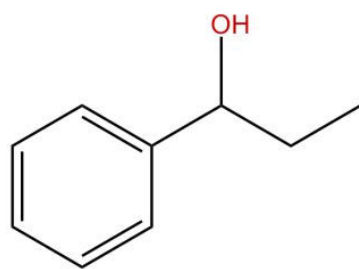
Na temperaturi od 120°C u uslovima niskog sadržaja kiseonika (od 0.1% do 1%) dolazi do stvaranja bakar (I) sulfida, dok u uslovima visokog sadržaja kiseonika (od 1% do 2%) dolazi do do promene mehanizma degradacije DBDS-a i formiranja oksida bakra i sumpornih oksid kiselina.

Na temperaturi od 150°C stvaranje bakar (I) sulfida odigrava se u uslovima niskog i visokog sadržaja kiseonika, sa nešto manjim prinosom u uslovima većeg sadržaja kiseonika. Povišen sadržaj kiseonika promovise deponovanje bakar (I) sulfida u papir.

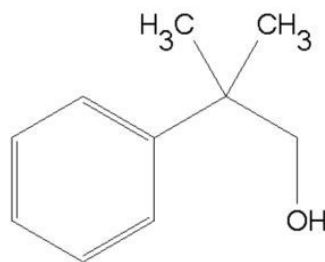
Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da je pored temperature kiseonik ključni parametar u reakcijama stvaranja bakar (I) sulfida. Kiseonik utiče na promenu mehanizma degradacije dibenzil disulfida. Takođe, kiseonik utiče na povećano izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru na temperaturama od 150 °C naviše.

3.1.5 Izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru - uticaj antioksidanata fenolnog tipa i aromatskih alkohola

Neke klase aromatskih ugljovodonika imaju afinitet da stupaju u reakciju sa bakrom, formirajući u ulju rastvorna kompleksna jedinjenja [54],[58]. U cilju ispitivanja uticaja određenih aromatskih jedinjenja na deponovanje bakar (I) sulfida u papiru, a na osnovu rezultata prethodnih eksperimenata dobijenih korišćenjem fenolnih jedinjenja – antioksidanata, DBPC i DBF, izabrana su dva aromatska alkohola sledeće strukture (*Slika 3.1.5.1*):



1-fenil-1propanol



2-fenil-1-propanol

Slika 3.1.5.1 Aromatski alkoholi: 1-fenil-1propanol i 2-fenil-1-propanol

Aromatski alkoholi korišćeni u datom eksperimentu su jedinjenja koja se mogu oksidovati preko aromatskih hidroperoksida u karbonilna i karboksilna jedinjenja. U toku oksidacije moguće je da ova jedinjenja vezuju bakarne jone u kompleksna uljno-rastvorna jedinjenja i tako predstavljaju intermedijerna jedinjenja za stvaranje bakar (I) sulfida u papiru. Ova hipoteza ispitana je u navedenom eksperimentu [107].











U tri izolaciona ulja koja sadrže DBDS: Diala D, 10 GBN i Hyvolt III dodati su: inhibitor oksidacije DBPC i drugi inhibitor fenolnog tipa - ditercijarni butil fenol (DBF) i aromatski alkoholi: 1-fenil-1-propanol i 2-fenil-1-propanol.

Nakon dodatka fenolnih antioksidanata, DBPC i DBF u neinhibirana ulja Diala D i 10GBN, došlo je do izdvajanja depozita bakar (I) sulfida u papiru (*slike 3.1.5.2 i 3.1.5.3*). Sadržaj bakra u papiru je značajno povećan, u odnosu na polazna ulja, dok je utrošak DBDS u ulju sličan kao i pre dodatka DBPC, što upućuje na zaključak da je stepen konverzije DBDS-a isti, ali je došlo do promene mesta reakcije i taloženja bakar (I) sulfida u papiru. Ova zapažanja upućuju na zaključak da je DBPC intermedijerno jedinjenje koje gradi uljno-rastvorni kompleks sa jonima bakra i absorbuje se u papiru. U tom smislu DBPC je prekursor stvaranja bakar (I) sulfida u papiru.

Kod ulja 10GBN takođe je došlo do taloženja bakar (I) sulfida u papiru, ali je to posebno bilo izraženo tek u uslovima bogatijim kiseonikom (sistem sa disanjem). Ovo ulje ima jako nizak afinitet ka stvaranju uljno-rastvornih jedinjenja bakra, što je verovatno posledica visoke oksidacione stabilnosti ulja i proizvodnjom male količine hidroperoksida, pa je moguće da je ovom ulju potrebno veće vreme inkubacije za stvaranje uljno-rastvornih jedinjenja bakra kao intermedijera za stvaranje bakar (I) sulfida u papiru.

Ulje Hyvolt III je originalno inhibirano, tj. sadrži 0.30 % DBPC, pa je nakon dodatka DBF u količini od 0.4% u ovom ulju ukupan sadržaj antioksidanata fenolnog tipa bio u višku, oko 0.75%. Nakon testa IEC 62535, ovo ulje je izdvojilo velike količine depozita na papiru. Međutim, dalje ponašanje ovog ulja nije bilo značajno različito od ostala dva, koja su imala niži ukupan sadržaj antioksidanta, DBPC, što će biti pokazano u narednim analizama (*Slika 3.1.5.4*).

150°C, 168h

uzorak	bez disanja	Sa disanjem
Diala D neinhibirano		
Diala D neinhibirano + DBPC		
Diala D neinhibirano + DBF		
Diala D neinhibirano +1-phenil-1-propanol		
Diala D neinhibirano +2-fenil-1-propanol		











Slika 3.1.5.2. Bakarni provodnici i papiri nakon IEC 62535 tokom 7 dana, sa i bez vazdušnog disanja, u ulju Diala D sa dodatim antioksidantima i aromatskim alkoholima

Poredeći različita ulja može se zaključiti da se u naftenskim uljima sa prisutnim inhibitorima oksidacije fenolnog tipa povećava količina depozita bakar sulfida u papiru

u odnosu na inhibirana parafinska ulja, kao i u odnosu na neinhibirana naftenska ulja bez inhibitora oksidacije.

Dodatkom fenolnog inhibitora u neinhibirano ulje došlo je do povećanog izdvajanja bakar sulfida u papiru, posebno u uslovima većeg sadržaja kiseonika. Do sličnih rezultata došli su i drugi istraživači [66].







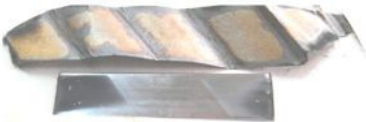

150°C, 168h

uzorak	bez disanja	sa disanjem
10 GBN neinhibirano		
10 GBN neinhibirano +DBPC		
10 GBN neinhibirano +DBF		
10 GBN neinhibirano +1-fenil-1-propanol		
10 GBN neinhibirano +2-fenil-1-propanol		

Slika 3.1.5.3. Bakarni provodnici i papiri nakon IEC 62535 tokom 7 dana, sa i bez vazdušnog disanja, u ulju 10 GBN sa dodatim antioksidantima i aromatskim alkoholima

Nakon dodatka aromatskih alkohola u ulje u koncentracijama od 0.40%, došlo je do povećanog izdvajanja depozita bakar (I) sulfida u papiru, mada je ovaj efekat više izražen u nakon dodatka fenolnih antioksidanata DBPC i DBF (*slike 3.1.5.2, 3.1.5.3 i 3.1.5.4*).

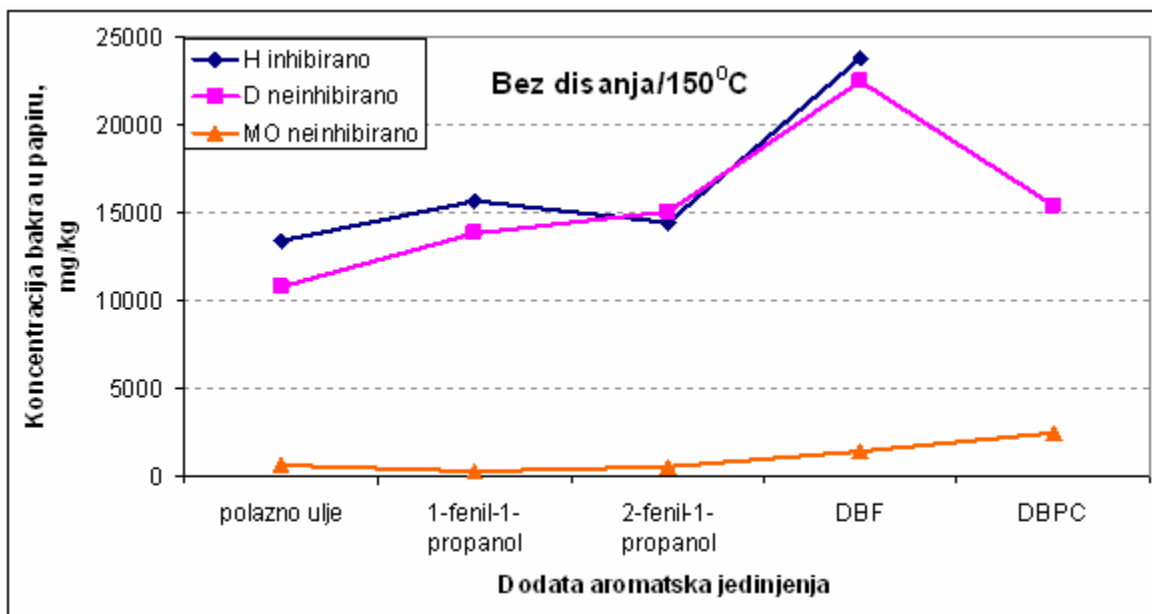
150°C, 168h

uzorak	bez disanja	sa disanjem
Hyvolt III inhibirano		
Hyvolt III inhibirano +DBF		
Hyvolt III inhibirano +1-fenil-1-propanol		
Hyvolt III inhibirano +2-fenil-1-propanol		

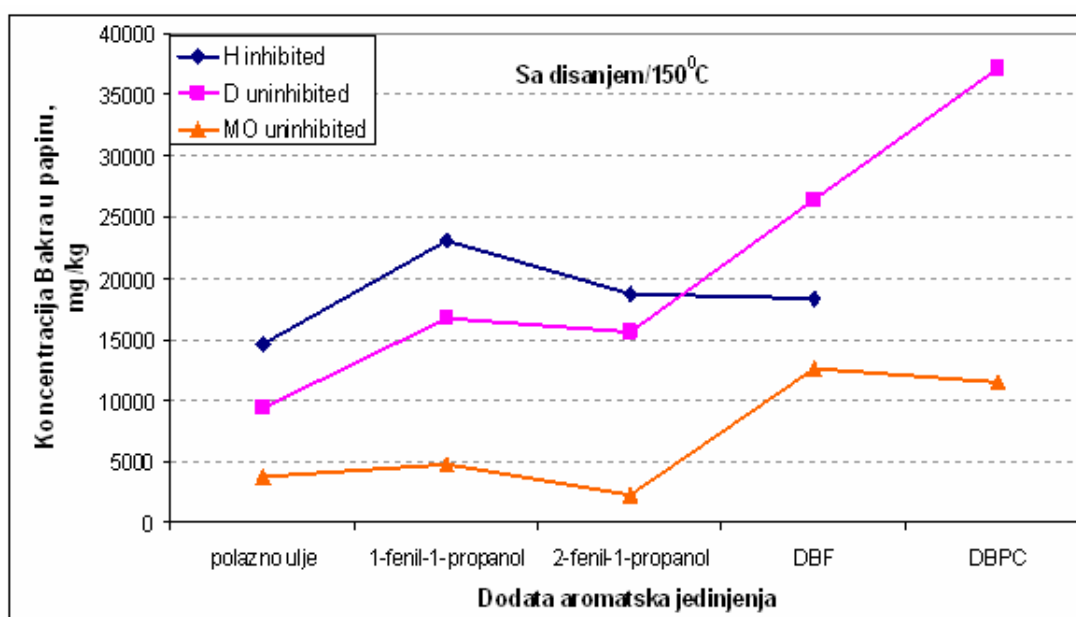
Slika 3.1.5.4. Bakarni provodnici i papiri nakon IEC 62535 tokom 7 dana, sa i bez vazdušnog disanja, u ulju Hyvolt III sa dodatim antioksidantima i aromatskim alkoholima

Interesantno je zapaziti da ulja Diala D i 10GBN imaju različit afinitet ka rastvaranju bakra i prenosu bakra u papir (*slike 3.1.5.5 i 3.1.5.6*) bez obzira što su oba ulja neinhibirana i naftenske osnove. Ove razlike su u vezi sa hemijskim sastavom baznih ulja i stepenom rafinacije ulja. Ulje 10 GBN ima najniži sadržaj parafinskih ugljovodonika (CP = 34.7%) i manji afinitet da deponuje bakar (I) sulfid u papiru od ulja Diala D i Hyvolt III (CP = 44.2% i CP = 43.8%), čak i nakon dodatka DBPC, DBF i aromatskih alkohola koji povećavaju kapacitet ulja da rastvori bakar. Iako se vidi da je kapacitet ulja za rastvaranje bakra i izdvajanje bakra (I) sulfida u papiru obrnuto proporcionalan relativnom udelu parafinskih ugljovodonika, ipak se ne mogu uspostaviti jednoznačne korelacije između sadržaja parafinskih ugljovodonika i afiniteta ulja ka rastvaranju bakra i absorpciji u papiru. Moguće je da rastvorljivost ulja za bakar modifikuju specifična jedinjenja, sa i bez heetroatoma koja u osnovi mogu biti i parafinske, naftenske i aromatske strukture, pa je u tom smislu potrebna detaljnija analiza hemijskog sastava od strukturno-grupne analize ugljovodoničnog sastava ulja da bi se ustanovile preciznije korelacije hemijskog sastava ulja i kapaciteta za rastvaranje bakra [107].

Sa druge strane ustanovljeno je da su aromatski ugljovodonici (aromatski alkoholi i fenoli) prekursori izdvajanja bakra sulfida u papiru jer su to jedinjenja koja vezuju bakar gradeći uljno-rastvorne bakar hidroperokside koji difunduju kroz ulje i absorbuju se u papiru.



Slika 3.1.5.5 Sadržaj bakra u papiru nakon 7 dana IEC 62535 sa dodatkom različitih aromatskih jedinjenja; nizak sadržaj kiseonika



Slika 3.1.5.6 Sadržaj bakra u papiru nakon 7 dana IEC 62535 sa dodatkom različitih aromatskih jedinjenja; visok sadržaj kiseonika

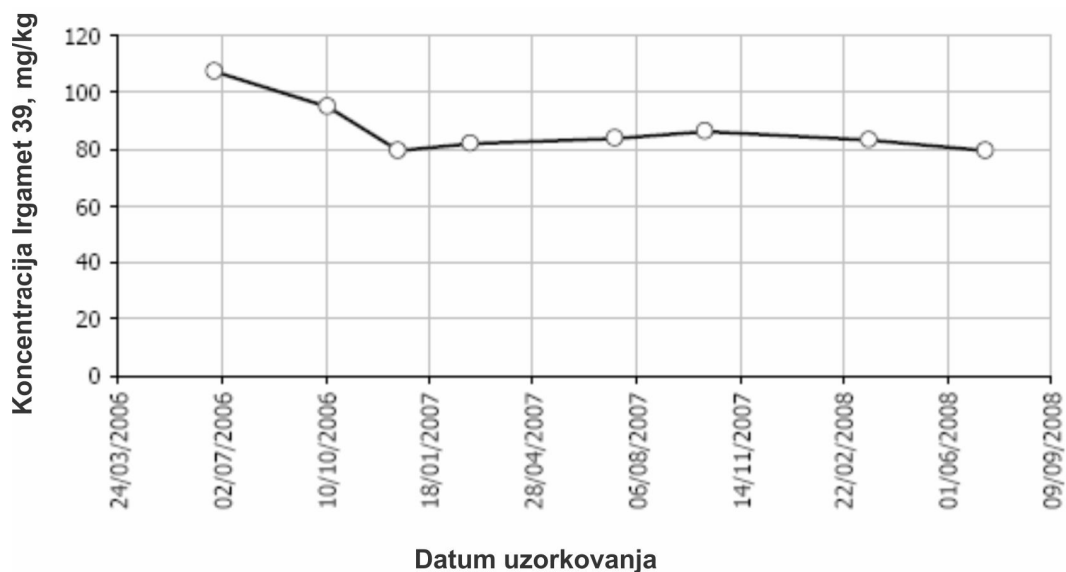
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da aromatska jedinjenja, posebno fenolni inhibitori utiču na povećanje sadržaja bakra u papiru [46],[107].

Formiranje kompleksnih jedinjenja bakra sa fenolnim inhibitorom najverovatnije se odigrava u reakciji oksida bakra, ili jona bakra sa fenoksidnim anjonima. Najveću reaktivnost imaju fenolni antioksidanti, DBPC i DBF, dok je reaktivnost 1-fenil-1-propanola nešto veća od 2-fenil-1-propanola u svim ispitanim uljima. Ovo se može objasniti većom reaktivnošću tercijarnog ugljenikovog atoma u molekulu 1-fenil-1-propanola koji je vezan za hidroksilnu grupu i benzolovo jezgro u odnosu na tercijarni ugljenikov atom u molekulu 2-fenil-1-propanola, čija je reaktivnost manja zbog udaljenosti hidroksilne grupe.

3.2 Efikasnost metal pasivatora u sistemu bakar-papir-ulje

Ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u inhibiciji stvaranja bakar (I) sulfida u papiru izolovanim bakranim provodnicima izvršeno je u okviru ove doktorske disertacije kroz eksperimentalni rad, sa ciljem da se stekne uvid u dugoročno dejstvo metal pasivatora, posebno u efekte metal pasivatora absorbovanog u papiru u sprečavanju izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru.

U eksploataciji transformatora kojima je dodat metal pasivator primećeno je da obično šest meseci do godinu dana nakon dodatka metal pasivatora dolazi do smanjenja koncentracije metal pasivatora u ulju (*Slika 3.2.1*) [22]. Ova pojava je nametnula potrebu da se istraže ovi fenomeni, pre svega da se ispita funkcija i efikasnost metal pasivatora u namotajima, da bi se došlo do odgovora na pitanje: u slučajevima kada je metal pasivator u ulju potrošen, da li i dalje postoji zaštitna funkcija metal pasivatora i da li je i kada potrebno izvršiti ponovno dodavanje metal pasivatora?



Slika 3.2.1 Promena koncentracije metal pasivatora tokom vremena u ulju transformatora u pogonu [22]

U cilju pronalaženja odgovora na postavljena pitanja izvršeni su eksperimenti radi utvrđivanja zaštitne funkcije metal pasivatora tokom vremena, brzine utroška i raspodele metal pasivatora u sistemu bakar-papir-ulje.

Efikasnost metal pasivatora ispitivana je u okviru dva eksperimenta (*postupak je opisan u poglavlju 2.3.4*):

- IEC 62535 test, modifikovan po vremenu trajanja, tokom 72, 144, 216, 288 i 360 h,
- IEC 62535 test, modifikovan po temperaturi, izveden na 140°C, tokom 120 h u uslovima niskog i visokog sadržaja kiseonika, i to u: novom i veštački ostarelom ulju ENOL C koje sadrži DBDS.

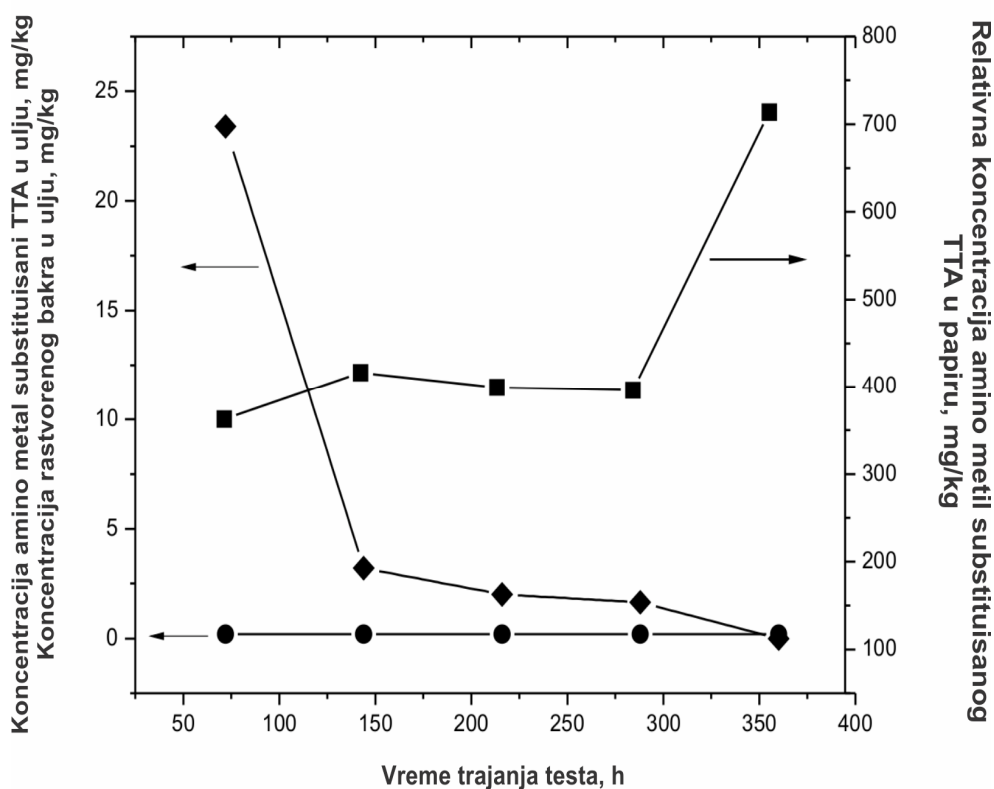
3.2.1 Absorpcija metal pasivatora u papiru: Efikasnost u inhibiciji izdvajanja bakara sulfida

Efikasnost TTA u sprečavanju formiranja Cu_2S procenjena je vizuelnim pregledom bakarnih provodnika obmotanih papirom nakon testa u definisanim vremenskim periodama do ukupno 360 h, kao prema standardu IEC 62535. Tokom celokupnog perioda trajanja testa od 360 h, na 150°C u novom ulju, sa koncentracijom

TTA od 189 ppm nije došlo do izdvajanja bakar sulfida na bakru i papiru. Sadržaj bakra rastvorenog u ulju je bio nizak tokom celog perioda od 360 h (Slika 3.2.1.1). Ovi rezultati se veoma dobro slažu sa nalazima drugih istraživača [84].

Koncentracija TTA u ulju je imala opadajući trend, nakon 72 h sa 189 na 24 mg/kg, što je bilo praćeno kontinualnim porastom sadržaja TTA u papiru (Slika 3.2.1.1).

Zbir koncentracije metal pasivatora u ulju i papiru nije ekvivalentan početnoj koncentraciji TTA u ulju. Ova razlika je posledica degradacije određene količine metal pasivatora tokom testa, pod dejstvom hidroperoksida koji nastaju u procesu oksidativne degradacije ulja [59],[79],[82]. Dobijeni rezultati ukazuju da postoji absorpcija TTA u papiru, tj. difuzija TTA iz ulja u papir tokom testa zagrevanja na 150°C u atmosferi kiseonika.



Slika 3.2.1.1 Koncentracija amino metil substituisanog TTA u ulju --♦--, relativna koncentracija TTA u papiru -■- ; i koncentracija bakra u ulju -●-, na 150°C [37].

Sniženje koncentracije TTA na povišenoj temperaturi praćeno je simultanim povećanjem koncentracije TTA u izolacionom papiru, sa mogućim uticajem TTA absorbovanog u papiru na razgradnju intermedijernih jedinjenja bakra u papiru.

U cilju analize efikasnosti metal pasivatora u sprećavanju nastanka bakar (I) sulfida kada je metal pasivator u ulju utrošen, istraživani je uticaj tri ključna parametra: stepen oksidacije ulja, prisustvo kiseonika tokom testa i prisustvo TTA u papiru, sa ciljem da se pronađu odgovori na sledeća pitanja: koliko je efikasan metal pasivator TTA u nekorišćenom i ostarelom korozivnom ulju kada je TTA prisutan samo na bakru i adsorbovan u papirnoj izolaciji u uslovima niskog i visokog sadržaja kiseonika ?

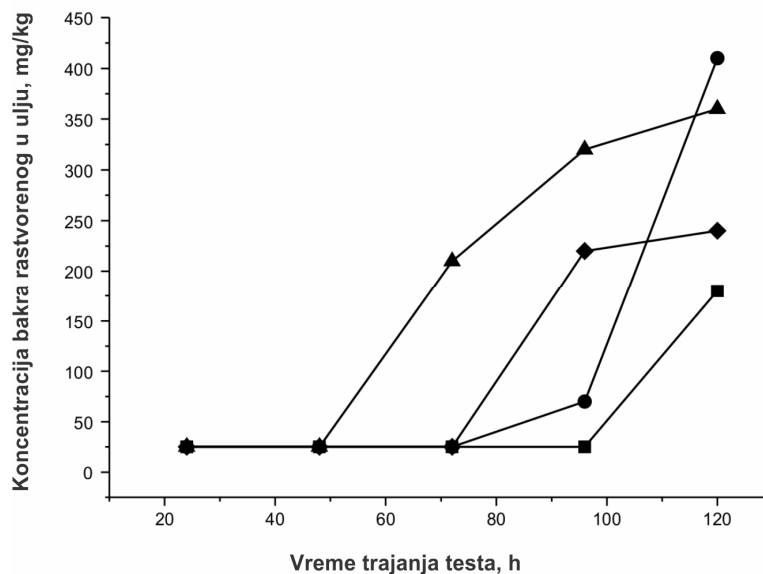
Dva tipa bakrnih provodnika obmotanih papirom su korišćena: CI (TTA absorbovan-adsorbovan na bakru i u papiru) i CII (TTA samo absorbovan na bakru, obmotan sa novim nekorišćenim papirom). Tokom 120 h na 140°C u nekorišćenom, novom ulju A koje sadrži DBDS, uključujući testove sa niskom i visokom koncentracijom kiseonika nije došlo do izdvajanja bakar sulfida na provodniku niti u i papiru. Takođe, u datom vremenskom periodu nije došlo do stvaranja rastvorenog bakra u ulju (*Slika 3.2.1.1*). U ostarelom ulju izdvajanje bakar sulfida je počelo nakon 96 h, na ivicama bakrnih provodnika (*Tabela 3.2.1.1*), u uslovima niskog sadržaja kiseonika, pri će mu su nakon 120 h depoziti postali izraženi. Tokom celokupnog trajanja testa, depoziti na papiru nisu detektovani (*Tabela 3.2.1.1 i Slika 3.2.1.4*). U uslovima visoke koncentracije kiseonika depoziti su uglavnom bili izdvojeni na papiru i to nakon 120 h. Depoziti su bili više izraženi kod CII provodnika (sa papirom bez TTA) nego kod CI provodnika (TTA adsorbovan u papiru) što se vidi na slici 3.2.1.4. Ovaj nalaz je potvrđen merenjima podužne otpornosti izolacionog papira (za CI 210 kΩ/cm i za CII 50 kΩ/cm). EDX analiza depozita je ukazala da je molarni odnos atoma bakra prema sumporu oko 2 (1.76 za CI i 1.79 za CII).

Tabela 3.2.1.1 Vizuelni pregled depozita bakar sulfida na provodnicima CI i CII u ostarelom ulju ENOL C nakon IEC 62535

Sadržaj kiseonika/ Trajanje testa, h	CI bakar	CI papir	CII bakar	CII papir
nizak / 48	-	-	-	-
visok / 48	-	-	-	-
nizak / 48	-	-	-	-
visok / 48	-	-	-	-
nizak / 48	+	-	+	-
visok / 48	-	-	-	-
nizak / 48	++	-	++	-
visok / 48	-	-	-	-
nizak / 48	++	-	+++	-
visok / 48	+	++	-	+++

Legenda: Cu₂S nije detektovan; + Cu₂S detektovan; ++ i +++ velika površina sa Cu₂S – om

Interesantno je zapaziti da su depoziti u uslovima niske koncentracije kiseonika izdvojeni na bakarnom provodniku, dok su u uslovima visoke koncentracije kiseonika izdvojeni na papiru. Ova zapažanja su saglasna sa postuliranim mehanizmom formiranja bakar (I) sulfida u papiru, zasnovanom na oksidativnom procesu stvaranja uljno-rastvornog intermedijera bakra. Povećana rastvorljivost jedinjenja bakra u ulju omogućava difuziju jedinjenja bakra u izolacioni papir gde se mogu odigrati reakcije formiranja bakar (I) sulfida [118]. Povećana koncentracija kiseonika i kiselost ostarelog ulja (0,33 mg KOH/g) doprinela je povećanom izdvajanju bakar (I) sulfida u papiru. Do porasta koncentracije bakra u ulju je došlo prvo kod CII provodnika, koji imaju TTA absorbovan samo na bakarnoj pločici (48 h i 72 h za CII, dok 72 h i 96 h za CI) pri uslovima niskog i visokog sadržaja kiseonika (*Slika 3.2.1.2*).



Slika 3.2.1.2 Promena koncentracije bakra rastvorenog u ulju, u novom i ostarelom ulju sa CI i CII provodnicima: ostarelo ulje sa CI i niska koncentracija kiseonika -■-; ostarelo ulje sa CII i niska koncentracija kiseonika -●-; ostarelo ulje sa CI i visoka koncentracija kiseonika -◆-; i ostarelo ulje sa CII i visoka koncentracija kiseonika -▲-.

Ovi rezultati ukazuju da je TTA absorbovan u papiru doprineo smanjenju rastvorljivosti bakra u ulju [59]. Takođe porast koncentracije bakra u ulju se desio pre nego što je došlo do porasta bakra u papiru i taloženja bakar sulfida (*Tabela 3.2.1.1, Slika. 3.2.1.2 i Slika 3.2.1.4*), što je saglasno sa postuliranim mehanizmom koji uključuje uljno rastvorna oksigenovana jedinjenja bakra koji predstavljaju intermedijere u stvaranju bakar (I) sulfida [46],[59],[82],[119]. Aktivnost TTA absorbovanog u papiru u sprečavanju taloženja bakar sulfida, Cu_2S je verovatno posledica njegove reakcije sa oksigenovanim nukleofilima koji nastaju oksidacijom ugljovodonika [120]. Ova reakcija između TTA i oksigenovanih nukleofila je praćena zamenom nukleofilne benzotriazolne grupe koja može da stvori novi zaštitni sloj na površini bakra i moguće na ovaj način redukuje rastvaranje bakra u ulju.

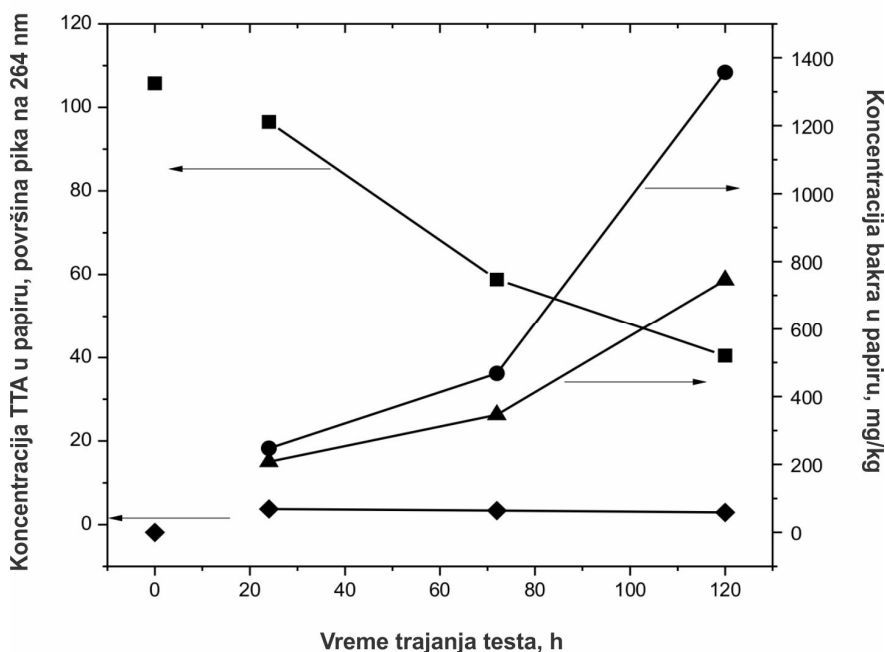
Tokom testa oksidativnog starenja ulja A koje sadrži DBDS praćena je koncentracija TTA u papiru (*Slika 3.2.1.3*). Pad koncentracije TTA u ostarelom papiru (CI) pratio je simultani porast koncentracije bakra u papiru kod oba provodnika (CI i CII). Porast sadržaja bakra u papiru je bio veći kod CI provodnika. Ovo se može

objasniti činjenicom da je papirna izolacija CI provodnika delimično degradirana tokom predtretmana na 150°C tokom 72 h i sa većim afinitetom za absorpciju bakra u papiru nakon oksidativne degradacije.






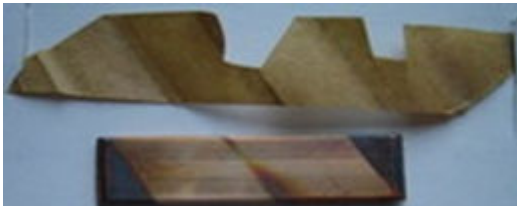


Iako je koncentracija bakra u CI papiru bila visoka, povećan sadržaj bakra nije doveo do povećanog izdvajanja depozita bakar sulfida u papiru. Ovo se može objasniti mogućim reakcijama TTA sa prekursorima bakar sulfida, kao što je gore navedeno i u skladu sa postuliranim mehanizmom, stupanjem metal pasivatora u reakciju sa peroksi anjonima, zamenom peroksi anjona (oksigenovani nukleofili) benzotriazolnom nukleofilnom grupom [120].

Metal pasivator absorbovan u papiru ima aktivnu ulogu u dekompoziciji jedinjenja bakra koja su intermedijeri stvaranja bakar (I) sulfida. Na ovaj način zaštitna funkcija metal pasivatora u papiru postoji i nakon što je u potpunosti utrošen u ulju.

Metal pasivator (TTA) vezan za površinu bakra je aktivan tako što onemogućava rastvaranje bakra u ulju i sprečava nastanak bakar sulfida. Međutim, kada se utroši TTA sa površine bakra, zaštitina uloga TTA u papiru još uvek postoji.



Slika 3.2.1.3 Koncentracija TTA u papiru, CI -■-, CII -◆-; i bakar u papiru CI -●-, CII -▲-; tokom testa ostarelog ulja A na 140°C u uslovima visoke koncentracije kiseonika.

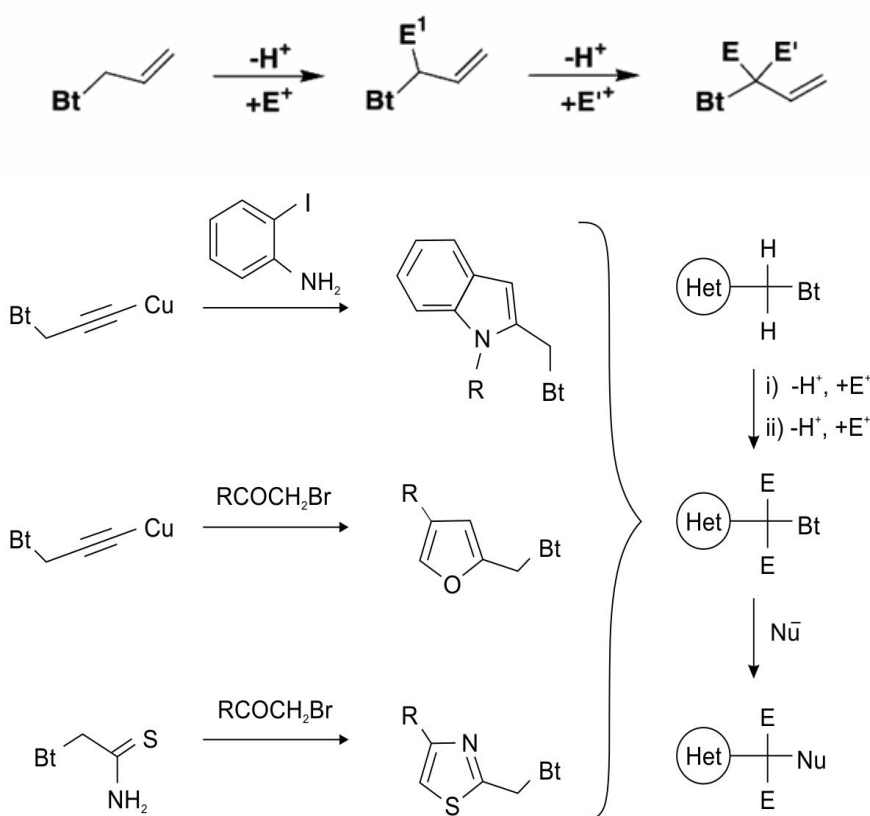
U prisustvu kiseonika	U inertoj atmosferi Argona
 <p data-bbox="226 584 539 622">a) C I ostarelo ulje 120h</p>	 <p data-bbox="845 584 1158 622">b) C I ostarelo ulje 120h</p>
 <p data-bbox="226 929 504 967">c) C I novo ulje 120h</p>	 <p data-bbox="845 929 1123 967">d) C I novo ulje 120h</p>
 <p data-bbox="226 1279 552 1317">e) C II ostarelo ulje 120h</p>	 <p data-bbox="845 1279 1171 1317">f) C II ostarelo ulje 120h</p>
 <p data-bbox="226 1637 517 1675">g) C II novo ulje 120h</p>	 <p data-bbox="845 1637 1136 1675">h) C II novo ulje 120h</p>

Slika 3.2.1.4 fotografije provodnika CI i CII nakon testa zagrevanja na 140°C u nekorišćenom i veštački ostarelom ulju ENOL C.

3.2.2 Sporedni efekti absorpcije metal pasivatora u papiru: sadržaj 2-furfurala i gasova u uljima koja sadrže metal pasivator

Vezivanjem za površinu bakra metal pasivator utiče na inhibiranje katalitičkog efekta bakra u procesima oksidacije i inhibira formiranje uljno-rastvornih jedinjenja bakra. Zbog absorpcije metal pasivatora u papiru, ravnotežna raspodela produkata degradacije papirne izolacije (derivati furana) može biti promenjena u prisustvu metal pasivatora. Sporedni efekti dodatka metal pasivatora su:

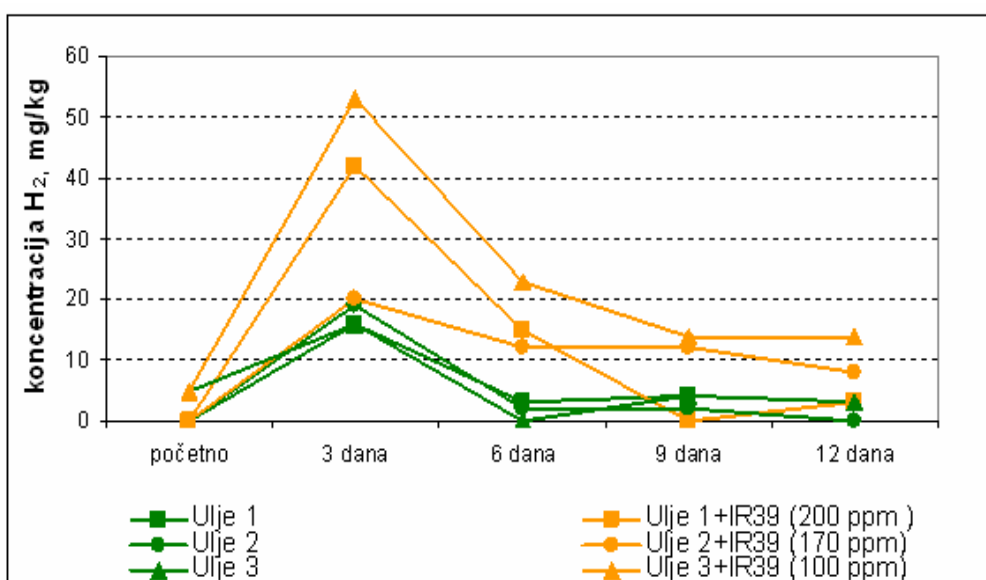
- povećano izdvajanje pojedinih gasova iz ulja najverovatnije kao nusprodukata degradacije metal pasivatora, TTA (najčešće vodonik, ugljenmonksid i ugljendioksid) [85]
- povećanje koncentracije derivata furana u ulju (u najvećoj meri porast 2-furfurala u ulju) [107].



Slika 3.2.2.1. Shema zamene vodonika elektrofilima i zamena Benzo triazola nukleofilima

Stvaranje veće koncentracije vodonika u ulju koja sadrže metal pasivator je posledica hemijskih reakcija benzo triazola sa ugljovodonicima. Uobičajene reakcije su deprotonovanje i zamena nukleofila (Nu). U ovim reakcijama dolazi do zamene atoma vodonika elektrofilima (E: aldehidi, ketoni, imini, izotiocijanati), a potom do zamene benzotriazola (Bt) nukleofilima (Slika 3.2.2.1) [120].

Povećane koncentracije vodonika u uljima nakon dodatak metal pasivatora (aminskog derivata toluil triazola) detektovane su u uljima transformatora u pogonu i u laboratorijskim eksperimentima (Slika 3.2.2.2.).



Slika 3.2.2.2: Promena koncentracije vodonika u ulju sa i bez metal pasivatora tokom zagrevanja na 140°C

U okviru predmetnog istraživanja ispitivani su sporedni efekti vezani za absorpciju metal pasivatora u papiru, pre svega uticaj metal pasivatora absorbovanog u papiru na raspodelu derivata furana između ulja i papira. Eksperimentalni postupak opisan je u poglavlju 2.3.5.

Rezultati ispitivanja različitih ulja korišćenjem IEC 62535 sa rastvorenim metal pasivatorom, Irgamet 39 i uporedno ispitivanje ulja bez metal pasivatora prikazani su u tabelama 3.2.2.1 i 3.2.2.2.

Tabela 3.2.2.1 Starenje ulja sa vlažnim papirom (sadržaj vode u papiru = 4.4%) bez metal pasivatora i u prisustvu metal pasivatora

Ulja	IR 39o/ IR 39	IEC 62535	2-FAL	5-HMF	5-MEF	2-FOL	2-ACF	DP
Diala D	nd/nd	+++	12.22	1.73	0.37	0.00	0.04	540
Diala D + IR39	105/nd	+/-*	32.19	2.93	1.31	0.00	0.24	403
Hyvolt III	nd/nd	+++	13.82	1.29	0.37	0.00	0.00	388
Hyvolt III +IR 39	103/nd	+	11.42	2.37	0.29	0.00	0.00	442
10 GBN	nd/nd	+++	1.10	0.42	0.01	0.00	0.00	608
10 GBN + IR 39	117/12. 8	-	1.01	0.33	0.01	0.00	0.00	599
Trafo E	nd/nd	+/-	7.80	2.90	0.19	0.00	0.04	391
Trafo E +IR 39	96/nd	-	23.50	5.47	0.57	0.00	0.08	365
Trafo L	nd/nd	+/-*	8.59	3.02	0.25	0.00	0.05	469
Trafo L +IR 39	127/nd	-	21.22	5.09	0.52	0.00	0.10	427

Kod novih ulja nisu zapažene velike promene u sadržaju 2-furfurala nakon dodatka metal pasivatora, izuzev u ulju Diala D u kojem je izmeren visok sadržaj 2-furfurala u ulju sa metal pasivatorom.

Tabela 3.2.2.2 Starenje ulja sa osušenim papirom (sadržaj vode u papiru $\approx 0.5\%$), bez metal pasivatora i u prisustvu metal pasivatora

Ulja	IR 39o/ IR 39	IEC 62535	2-FAL	5- HMF	5-MEF	2-FOL	2-ACF	DP
Diala D	nd/nd	+++	8.14	1.24	0.24	0.00	0.00	746
Diala D + IR39	147.1/nd	+/-	23.88	2.79	0.68	0.00	0.10	556
Hyvolt III	nd/nd	+++	10.60	0.88	0.26	0.00	0.00	449
HyvoltIII +IR 39	160.2/nd	+	6.67	1.94	0.14	0.00	0.00	538
10 GBN	nd/nd	+++	0.70	0.24	0.00	0.00	0.00	638
10 GBN + IR 39	166.3/23.2	-	0.69	0.21	0.01	0.00	0.00	678
Trafo B	nd/nd	++	9.60	1.25	0.24	0.00	0.00	617
Trafo B + IR 39	147.7/nd	-	13.27	2.90	0.28	0.00	0.03	632

nd: nije detektovano; +/- depoziti u tragovima na ivicama papira

IR 39: metal pasivator, amino metil derivat toluil tri azola (trgovačko ime CIBA Irgamet 39)

2-FAL: 2-furfural

5-HMF: 5 hidroksi metil furan

5-MEF: 5 metil furan

2-FOL: 2-furfuril alkohol

2-ACF: 2-acetil furan

Ranije je ustanovljeno da dato ulje ima visoku rastvorljivost za bakar i visok afinitet ka apsorpciji bakra u papiru (*slike 3.1.4.2, 3.1.4.3., 3.1.4.6 i 3.1.4.7*). Isto važi i za derivate furana, što se vidi na osnovu rezultata u tabeli 3.2.2.2. (sadržaj 2-FAL u ulju Diala D). Nakon dodatka metal pasivatora sadržaj 2-FAL u ulju je još više uvećan. Ovo se može objasniti absorpcijom metal pasivatora u papiru, što utiče na dalje povećanje

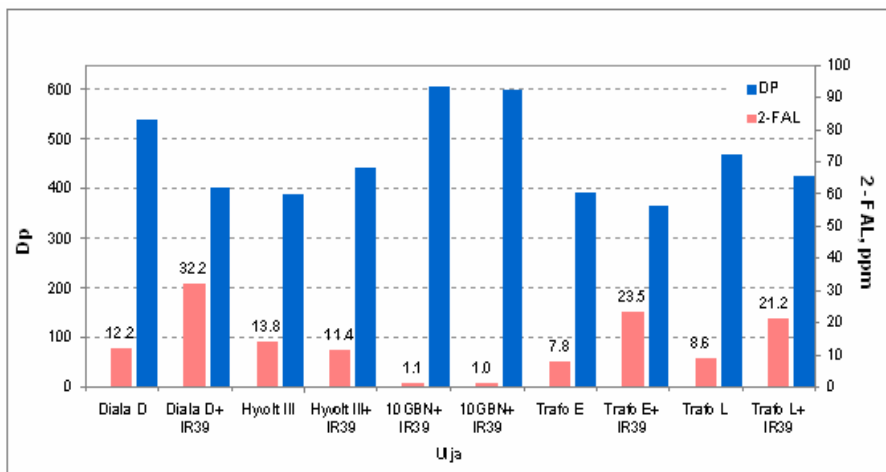
rastvorljivosti furana u ulju, usled pomerene ravnotežne raspodele furana između ulja i papira nakon absorpcije metal pasivatora u papiru. Međutim, kod ovog ulja je čak zapažen i pad DP vrednosti nakon dodatka metal pasivatora, što je indicacija da pored pomerene ravnotežne rastvorljivosti furana postoji manja degradacija papira (*Slika 3.2.2.3, ulje D; sniženje DP oko 130 u sistemu sa metal pasivatorom*) [37],[107]. Moguće je da u datom ulju dolazi do stvaranja kiselih produkata koji utiču na povećanu degradaciju papirne izolacije.

Kod preostala dva nova ulja, Hyvolt III i 10 GBN efekti pomeranja ravnotežne raspodele derivata furana između ulja i papira nisu bili izraženi. Dobijene su slične vrednosti koncentracija 2-furfurala u ulju i DP vrednosti papira kod sistema ulje-papir-bakar, sa i bez metal pasivatora. Kod ulja 10 GBN uočena je mala rastvorljivost derivata furana u ulju u poređenju sa uljem Diala D i Hyvolt III, što je u korelaciji sa prethodno iznetim zapažanjima o uticaju hemijske strukture ulja 10 GBN na nizak kapacitet za rastvaranjem bakra, tj. da nizak afinitet ulja ka proizvodnji i rastvaranju oksidacionih produkata.

Očigledno je da tip ulja, tj. hemijski sastav ulja u značajnoj meri određuje rastvorljivost derivata furana u ulju, kao i rastvorljivost bakra u ulju i absorpciju bakra u papiru. Tako, različita ulja imaju različit afinitet ka rastvaranju 2-furfurala u ulju, i time značajno različite koeficijente raspodele između ulja i papira, za slične DP vrednosti.

Kod svih korišćenih ulja primećen je značajan porast koncentracije 2-FAL u ulju sa metal pasivatorom u odnosu na sistem bez metal pasivatora (*slike 3.2.2.1 i 3.2.2.2: Trafo B, Trafo E i Trafo L iz pogona*). Sadržaj kiselina u uljima iz eksploatacije: od 0.04 mgKOH/g u ulju označenom kao Trafo E, 0.06 mgKOH/g u ulju označenom kao Trafo B, do 0.13 mgKOH/g u ulju označenom kao Trafo L ukazuje na značajno veću kiselost ovih ulja od kiselosti novih ulja. Moguće je da polarni i kiseli produkti starenja ulja omogućavaju bolji transport metal pasivatora u papir.

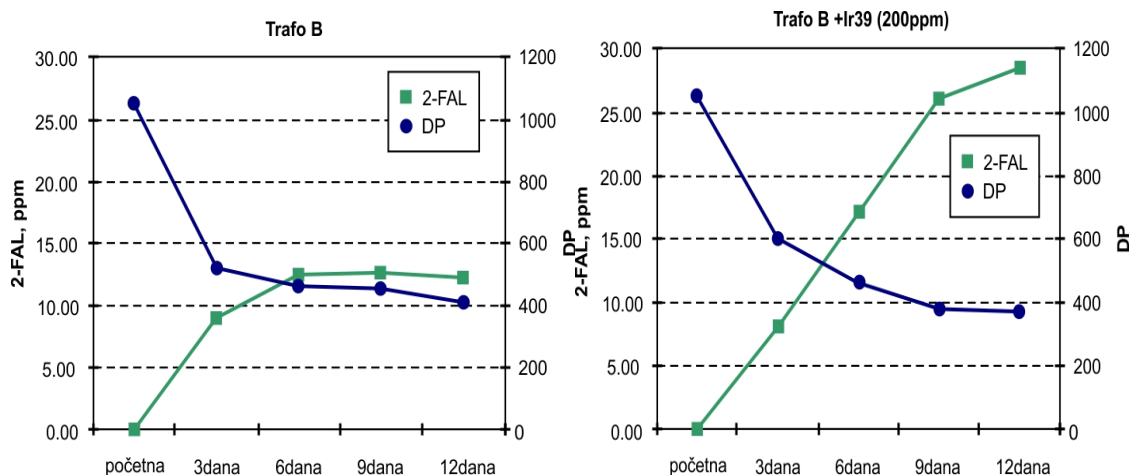
Porast koncentracije 2-FAL u ulju nije bio praćen značajnim sniženjem DP vrednosti papira u odnosu na DP vrednosti papira nakon testa istog ulja bez metal pasivatora (najveća razlika između DP vrednosti je oko 40). Može se primetiti da kod nekih ulja (ulje 10G BN) praktično ne postoji razlika u koncentracijama 2-FAL u ulju sa i bez metal pasivatora.



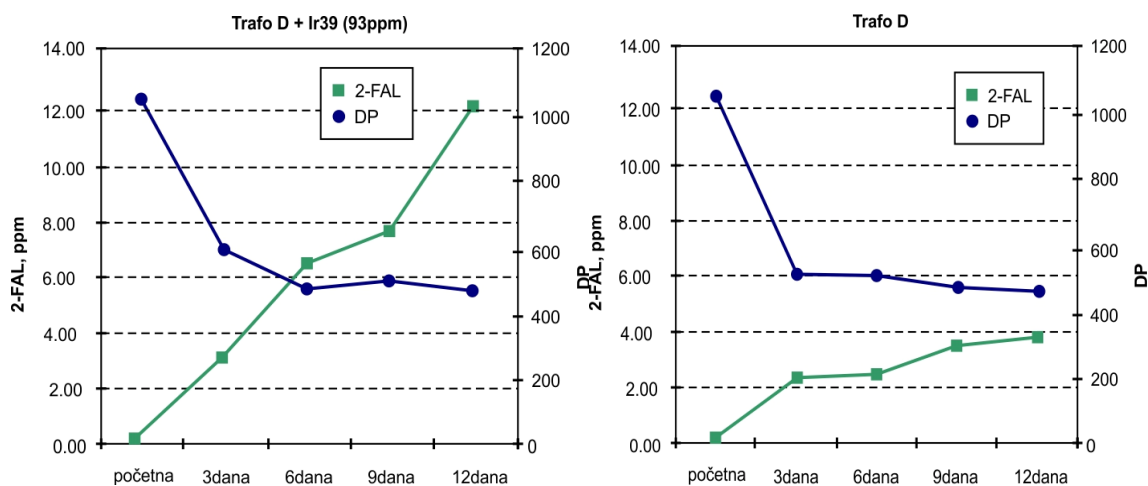
Slika 3.2.2.3 Promena koncentracije 2-FAL u ulju i DP vlažnog papira (sadržaj vode oko 4.5%) nakon IEC 62535 testa različitih ulja

Interesantno je primetiti da je afinitet ulja 10 GBN da rastvara bakar nizak, tako je nakon izvedenih testova sa datim uljem sadržaj bakra u papiru bio najmanji, u poređenju sa ostalim uljima, čak i nakon dodatka aromatskih jedinjenja. Moguće je da ukoliko ne postoji uvećanje koncentracija 2-FAL u ulju nakon dodatka metal pasivatora u ulje, da tada nema izražene absorpcije metal pasivatora u papiru.

Ulja iz transformatora, Trafo B i Trafo D podvrgnuta su produženom modifikovanom IEC 62535 testu na 140°C tokom 12 dana, pri čemu su isiptivanja koncentracije 2-furfurala u ulju i merenja DP papira vršena u intervalima na 3, 6, 9 i 12 dana.



Slika 3.2.2.4. Sadržaj 2-furfurala u ulju -Trafo B i DP papira sa i bez metal pasivatora nakon 12 dana grejanja na 140°C



Slika 3.2.2.5. Sadržaj 2-furfurala u ulju-Trafo D i DP papira sa i bez metal pasivatora nakon 12 dana grejanja na 140°C

Stepen polimerizacije papira – DP je praktično isti u sistemu sa i bez metal pasivatora, dok je koncentracija 2-furfurala značajno povećana u ulju koje sadrži metal pasivator u odnosu na ulje bez metal pasivatora. Nakon 3 dana dolazi do značajnog i kontinuiranog porasta koncentracije 2-furfurala u ulju u prisustvu metal pasivatora, dok u ulju bez metal pasivatora dolazi do stabilizacije 2-furfurala u ulju (*slike 3.2.2.4 i 3.2.2.5*). Može se zaključiti da tokom zagrevanja, u kasnijim periodama dolazi do intenzivnije absorpcije metal pasivatora u papiru i posledično povećanja rastvorljivosti furana u ulju, zbog promene ravnotežne raspodele furana između ulja i papira, što je potvrđeno i eksperimentalnim određivanjem absorpcije metal pasivatora u papiru (*slika 3.2.1.3*).

Na osnovu prikazanih rezultata starenja bakarnih provodnika sa papirom i različitim uljima sa dodatkom metal pasivatora, može se zaključiti da metal pasivatori ne utiču na povećanje degradacije papirne izolacije, već absorbovanjem u papiru utiču na pomeranje ravnotežne raspodele drugih produkata degradacije u papiru, kao što su derivati furana. Ova pojava je izražena kod ulja iz eksploatacije, koja sadrže polarne i kisele produkte oksidacije. Kod novih ulja, od ispitana 3, pojava pomerene ravnoteže furana bila uočena samo kod jednog ulja, kod koga je absorpcija metal pasivatora u papiru bila praćena manjom degradacijom papira, tj. sniženjem DP vrednosti papira. Ovo se može dovesti u vezu sa nižim kvalitetom/stepenom rafinacije ulja i proizvodnjom značajne količine polarnih produkata oksidacije.

3.3 EKSTRAKCIJA SUMPORNIH JEDINJENJA NMP-om

Postupci rerafinacije korišćenih ulja su veoma zastupljeni jer imaju višestruke ekološke prednosti, i to: reciklovanje otpadnih ulja i sniženje sadržaja polickličnih aromata u rerafinisanim proizvodima, koji imaju kancerogeni i mutageni poencijal [5],[121],[122].

U predmetnoj doktorskoj disertaciji izvršeno je ispitivanje primene postupka solventne ekstrakcije sa N-metil-2-pirolidonom koristeći optimalne parametre procesa, za dobijanje rafiniranih ulja sa optimalnim primenskim karakteristikama, prevashodno bez korozivnih sumpornih jedinjenja koja imaju afinitet ka stvaranju sulfida metala [96],[98]. U skladu sa rezultatima prethodnih istraživanja, u cilju ispitivanja primenljivosti gore navedenih optimalnih procesnih parametara za efikasno uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja primenjen je istostrujni trostepeni šaržni postupak [96],[98]. Primenom ovakvog načina kontakta uljne faze i rastvarača dobijene su bolje primenske karakteristike rerafiniranih ulja od rerafinata dobijenog protivstrujnim postupkom, optimalna koncentracija aromatskih i sumpornih jedinjenja i visoka oksidaciona stabilnost rerafiniranog ulja [96],[98]. Eksperimentalni postupak opisan je u poglavlju 2.3.6.

3.3.1 Parametri procesa solventne ekstrakcije NMP-om

Postupak solventne ekstrakcije N-metil-2-pirolidonom (NMP-om) izveden je korišćenjem sledećih parametara:

- sadržaj vode u NMP od 1% mas.
- srednje ekstrakcione temperature od 50°C, (u I fazi T1 = 40°C, u drugoj fazi T2 = 50°C i u trećoj fazi T3 = 60°C)
- 120 % vol. ukupne količine NMP u odnosu na zapreminu ulja,

za efikasno uklanjanje korozivnih sumpornih jedinjenja iz izolacionih transformatorskih ulja uz istovremeno dobijanje dobrih izolacionih osobina i visoke oksidacione stabilnosti rerafiniranih ulja [109].

3.3.2 Efikasnost procesa solventne ekstrakcije NMP-om za uklanjanje DBDS-a iz ulja

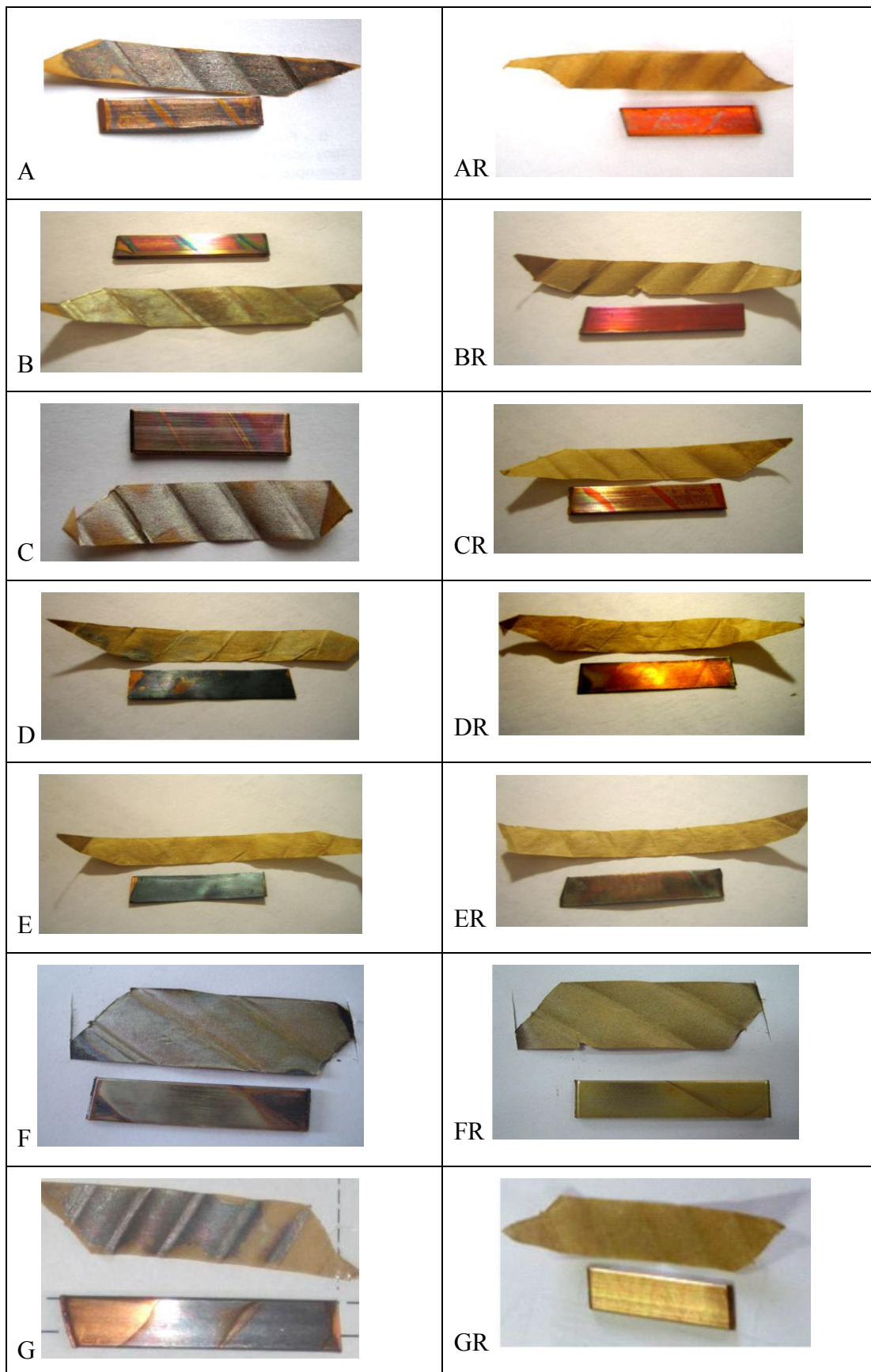
Postupak selektivne ekstrakcije NMP-om primenjen je u rafinaciji različitih mineralnih ulja i to:

- nekorišćenih ulja koja sadrže DBDS i inhibitor oksidacije DBPC (inhibirana ulja)
- nekorišćenih ulja koja sadrže DBDS, bez inhibitora oksidacije, DBPC (neinhibirana ulja)
- korišćenih ulja koja sadrže DBDS i inhibitor oksidacije, DBPC (inhibirana ulja).

Cilj je bio da se istraži mogućnost primene postupka selektivne solventne ekstrakcije sa NMP-om u rafinaciji širokog spektra ulja koja sadrže DBDS i ostale prekursora koji dovode do stvaranja bakar sulfida, uljno-rastvorna jedinjenja bakra i ostale produkte oksidacije ulja.

Dva nova, nekorišćena inhibirana ulja A i B su nakon testa IEC 62535 izdvajala velike količine depozita bakar (I) sulfida na papiru i bakarnoj pločici (*Slika 3.3.2.1*). U uljima je detektovan DBDS. Merenja koncentracije DBDS u ulju pre i nakon testa IEC 62535 ukazuju da je utrošak DBDS ulju A bio veći od utroška DBDS u ulju B, što predstavlja indicaciju veće količine stvorenog i istaloženog bakar (I) sulfida nakon ispitivanja ulja A (*Slika 3.3.2.1*). Ovo zapažanje je potvrđeno analizom uzoraka papira nakon IEC 62535 testa ulja A i B. EDX rezultati su ukazivali na veći sadržaj bakar (I) sulfida, tj. veći sadržaj sumpora i bakra u papiru nakon ispitivanja ulja A prema IEC 62535. Posledično, niže vrednosti specifične otpornosti papira su dobijene ispitivanjem uzoraka papira nakon IEC 62535 testa ulja A u odnosu na ulje B (*Tabela 3.3.2.1*).

Ulja A i B su obrađena primenom postupka ekstrakcije sa mešavinom NMP i vode prema proceduri opisanoj u poglavlju 2. Potpuno uklanjanje DBDS-a iz oba tretirana ulja je postignuto i rafinisana ulja su postala ne-korozivna nakon tretmana, što je potvrđeno IEC 62535 testom rafinisanih uzoraka ulja A i B (*Tabela 3.3.2.1* i *Slika 3.3.2.1*). Postignuto je značajno sniženje sadržaja aromatskih jedinjenja u rafinisanim uljima, kao i sniženje ukupnog sadržaja sumpora u ulju i indeksa prelamanja, što ukazuje na visok stepen rafinacije obrađenih ulja.



Slika 3.3.2.1 IEC 62535 test ulja A-G, pre i nakon rafinacije NMP-om.

Rafinisana ulja su imala visoku oksidacionu stabilnost, koja je određena prema metodi IEC 61125 B.

Tabela 3.3.2.1 Karakteristike dva nova, nekorisćena ulja A i B i karakteristike njihovih rafinata AR i BR

karakteristike	A	AR	B	BR
TAN, mgKOH/g	0.01	0.00	0.00	0.00
nD20°C	1.4800	1.4763	1.4779	1.4769
DBPCo, %wt	0.28	< 0.05	0.34	< 0.05
DBPC-CCD, %wt	0.27		0.32	
CA, %wt	9.2	6.7	8.2	4.8
Ukupni S, ppm	130	< 30	320	150
DBDSo, ppm	174	< 5	54	< 5
DBDS-CCD, ppm	101		42	
IEC 62535	korozivno 1)	ne-korozivno	korozivno 1)	ne-korozivno
EDX Cu/S, maseni odnos	28/9	0.70/0.19	15/5	0.90/0.50
IEC 61125B** IP, h	296	294	280	272

TAN: ukupni kiselinski broj ulja; nD20°C: indeks prelamanja ulja; DBPCo – početna koncentracija DBPC pre IEC 62535 (CCD) testa; DBPC-CCD – koncentracija DBPC nakon IEC 62535 (CCD) testa; DBDSo – početna koncentracija DBDS pre IEC 62535 (CCD) testa; DBDS-CCD – koncentracija DBDS nakon IEC 62535 (CCD) testa; EDX Cu/S: maseni odnos atoma bakra i sumpora u papiru nakon IEC 62535 (CCD) testa dobijenog EDX analizom; 1) depoziti na papiru i bakarnoj pločici; IEC 61125 B ** test oksidacione stabilnosti rafiniranih ulja, sa dodatim inhibitorom 0.35% mas. DBPC

Tri različita neinhibirana nekorišćena ulja koja sadrže DBDS (C, D i E) su rafinisana NMP-om sa ciljem da se istraži efikasnost postupka u rafinaciji ulja koja ne sadrže inhibitor oksidacije DBPC. Hemijski sastav neinhibiranog ulja značajno se razlikuje od hemijskog sastava inhibiranog baznog ulja, jer sadrži veće koncentracije sumpornih i aromatskih jedinjenja. Po pravilu, neinhibirana bazna ulja su nižeg stepena rafinacije od inhibiranih ulja i sadrže veću količinu prirodnih antioksidanata od inhibiranih ulja. To su uglavnom aromatska jedinjenja i jedinjenja azota.

Nakon IEC 62535 testa, ulja D i E su izdvajala depozite samo na bakarnoj pločici, dok su kod ulja C depoziti bili u najvećoj meri izdvojeni na papiru, što se vidi i na osnovu EDX rezultata (*Tabela 3.3.2.2 i Slika 3.3.2.2*). Različito mesto izdvajanja bakar (I) sulfida nakon IEC 62535 testa se može pripisati različitom hemijskom sastavu baznih ulja, C, D i E. Rezultati prikazani u tabeli 3.3.2.2 ukazuju da su komercijalno neinhibirana ulja C, D i E sa različitim koncentracijama DBDS-a i različitim ukupnim sadržajem sumpora uspešno rafinisana koristeći mešavinu vode i NMP-a kao selektivnog rastvarača. DBDS je skoro potpuno ekstrahovan iz ulja. Ulja su nakon rafinacije bila „**ne korozivna**”, što je potvrđeno ispitivanjem rafinisanih ulja (uzorci CR, DR i ER) prema IEC 62535 i niskim koncentracijama atoma sumpora i bakra prema rezultatima EDX analize papira. Ukupni sadržaj sumpora u ulju je značajno snižen, zajedno sa sadržajem aromatskih ugljovodonika, na šta ukazuju i niže vrednosti indeksa prelamanja svih rafinisanih ulja. Ovi rezultati ukazuju da je postupkom ekstrakcije sa NMP-om postignut visok stepen rafinacije ulja. Oksidaciona stabilnost rafinisanih ulja ispitana je prema metodi IEC 61125 C, nakon dodatka inhibitora oksidacije rafinisanim uljima u koncentraciji od 0.30 do 0.40%. Rafinisana ulja imala su visoku oksidacionu stabilnost, koja zadovoljava kriterijume kvaliteta za nova mineralna transformatorska ulja, IEC 60296 (*Tabela 3.3.2.2*).

Prisustvo kiseonika i oksidacija ulja imaju značajan uticaj na formiranje i izdvajanje bakar sulfida u papiru [22],[61],[46],[47],[55],[62],[63],[117]. Postulirani mehanizam podrazumeva značajnu ulogu kiseonika na povećano stvaranje uljno-rastvornih jedinjenja bakra u toku procesa oksidacije ulja [46],[58],[61],[62]. Reakcija uljno-rastvornih hidroperoksida sa bakar oksidom i jonima bakra dešavaju se u određenim fazama procesa oksidacije uz stvaranje bakar-hidroperoksida [6],[55],[59]. Uljno-rastvorna jedinjenja bakra, kao bakar-hidroperoksidi, DBDS, produkti

degradacije DBDS-a, tioli, sulfoni i oksii-kiseline, monosulfidi, elementarni sumpor i ostali oksigenovani polarni produkti starenja ulja su karakteristična jedinjenja koja se u većim koncentracijama mogu naći u jako ostarelim-oksidovanim uljima.

Tabela 3.3.2.2 Karakteristike ulja C, D i E i odgovarajućih rafiniranih ulja, CR, DR i ER

Karakteristike	C	CR	D	DR	E	ER
TAN, mgKOH/g	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
nD20°C	1.4800	1.4770	1.4798	1.4742	1.4885	1.4831
DBPC, %wt	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
CA, %wt	8.3	6.1	6.1	4.3	14.4	10.8
Ukupni S, ppm	90	< 30	320	110	685	290
DBDSo, ppm	166	< 5	294	< 5	241	< 5
IEC 62535	korozivno 1)	ne korozivno	korozivno 2)	ne korozivno	korozivno 2)	ne korozivno
EDX, Cu/S maseni odnos	12/4	0.0/0.9	19/6	1.3/0.7	1.05/0.8	0.18/0.0
IEC 61125 C** TA, mgKOH/g talog, %mas.	-	0.09 0.01	-	0.10 0.006	-	0.31 0.04

TAN: ukupni kiselinski broj ulja; nD20°C: indeks prelamanja ulja; EDX Cu/S: Maseni odnos atoma bakra i sumpora u papiru nakon IEC 62535 (CCD) testa dobijen pomoću EDX analize; 1) Depoziti na papiru i bakru; 2) Depoziti na bakru; TA: ukupne kiseline (isparljive i rastvorljive); IEC 61125 C ** test oksidacione stabilnosti rafiniranih ulja, sa dodatim inhibitorom 0.35% mas. DBPC

Sa ciljem da se ispita primenljivost ekstraktivnog postupka za rerafinaciju ostarelih mineralnih ulja, selektivni ekstrakcioni postupak sa NMP-om i vodom kao ko-solventom primenjen je na dva ostarela ulja iz pogona, F i G.

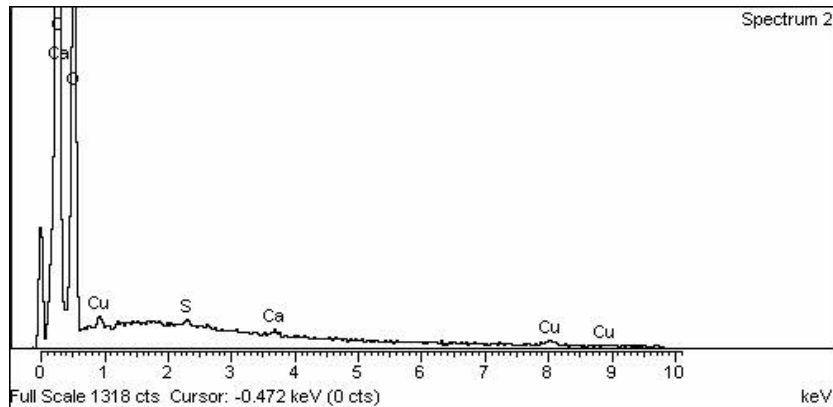
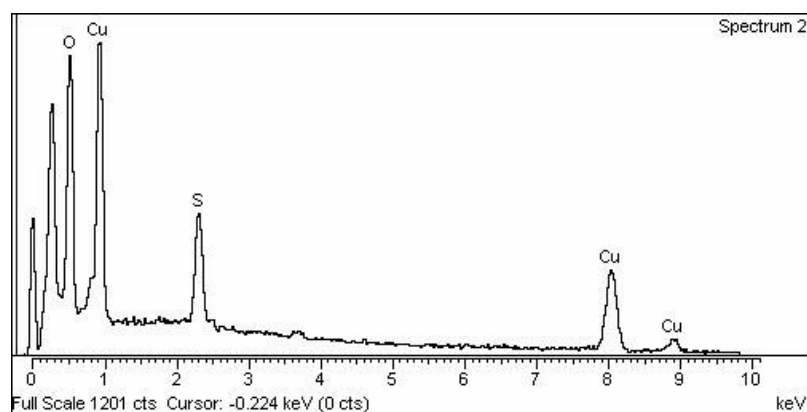
Tabela 3.3.2.3 Karakteristike ostarelih korozivnih ulja F i G i njihovih odgovarajućih rafinata, FR i GR

Karakteristike	F	FR	G	GR
TAN, mgKOH/g	0.06	0.00	0.02	0.00
nD20°C	1.4840	1.4790	1.4786	1.4751
DBPC, %wt	0.19	0.02	0.31	0.02
CA, %wt	12.3	8.4	8.0	5.8
Ukupni S, ppm	330	100	200	< 30
DBDS, ppm	38	< 5	180	< 5
IEC 62535	korozivno 1)	ne-korozivno	korozivno 1)	ne-korozivno
EDX Cu/S,maseni odnos	4.84/1.17	0.46/0.06	32/11	1.05/0.6
Oksidaciona stabilnost, IEC 61125 B IP**,h	68	200	128	240

TAN: ukupni kiselinski broj ulja; nD20°C: indeks prelamanja ulja; EDX Cu/S: Maseni odnos atoma bakra i sumpora u papiru nakon IEC 62535 (CCD) testa dobijen pomoću EDX analize; 1) Depoziti na papiru i bakru; 2) Depoziti na bakru; TA: ukupne kiseline (isparljive i rastvorljive) ; IEC 61125 B ** test oksidacione stabilnosti rafiniranih ulja, sa dodatim inhibitorom 0.35% mas. DBPC

Pogonski ostarela ulja F i G izdvajala su velike količine depozita bakar (I) sulfida, kako na bakarnoj pločici, tako i na papiru (*Tabela 3.3.2.3 i Slika 3.3.2.1 i 3.3.2.2*) nakon IEC 62535 testa. Ovaj nalaz ukazuje na moguće povećanje korozivnog potencijala ulja tokom oksidacije, zbog mogućeg stvaranja produkata oksidacije koji imaju povećan afinitet ka izdvajanju bakar sulfida [14,39]. Nakon ekstrakcije NMP-om,

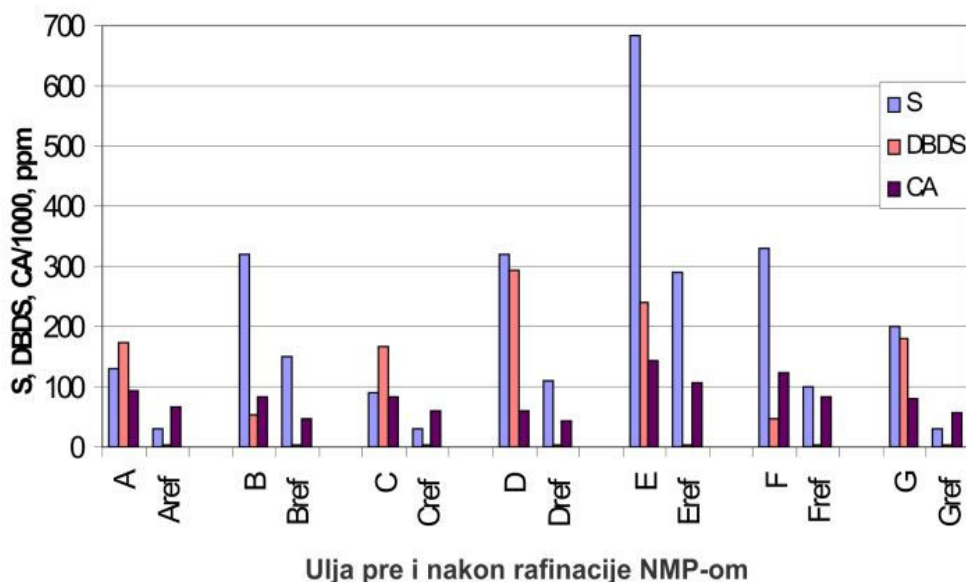
rafinisana ulja su postala „**ne korozivna**”, što je potvrđeno EDX analizom. Dobijena je visoka oksidaciona stabilnost rerafinisanih ulja FR and GR, na osnovu dobijenih visokih vrednosti indukcionog perioda, IP (*Tabela 3.3.2.3*). Ovi rezultati ukazuju na potencijalno dug radni vek rafiniranih ulja. Sadržaj sumpora i aromatskih ugljovodnika je značajno snižen kod oba rafinirana ulja nakon tretmana NMP-om, što uz koncentraciju DBDS-a ispod 5 mg/kg ukazuje na visok stepen rafinacije ulja i visoku efikasnost postupka.



Slika 3.3.2.2 EDX papira nakon IEC 62535 ulja G pre i nakon rafinacije

Rezultati ispitivanja različitih korozivnih ulja sa DBDS-om nakon ekstrakcije NMP-om ukazuju da je mešavina rastvarača koja sadrži NMP i 1.0 % vode kao ko-solventa efikasna u uklanjanju DBDS-a iz novih ulja, sa i bez antioksidanata, kao i iz ostarelih ulja. Sva ulja su nakon tretmana postala „**ne korozivna**”, sa prisutnim DBDS u tragovima (≤ 5 mg/kg). Ukupni sadržaj sumpora i aromatskih jedinjenja je snižen

nakon ekstrakcije, što ukazuje na visok stepen rafinacije ulja (*Slika 3.3.2.3*). Dobijena je visoka oksidaciona stabilnost rafinata, nakon doinhبرانja sa oko 0.30% DBPC, što omogućava duži vremenski period eksploatacije rafiniranih ulja.



Slika 3.3.2.3. Ukupni sadržaj sumpora, DBDS-a i aromata pre i nakon tretmana postupkom ekstrakcije NMP-om

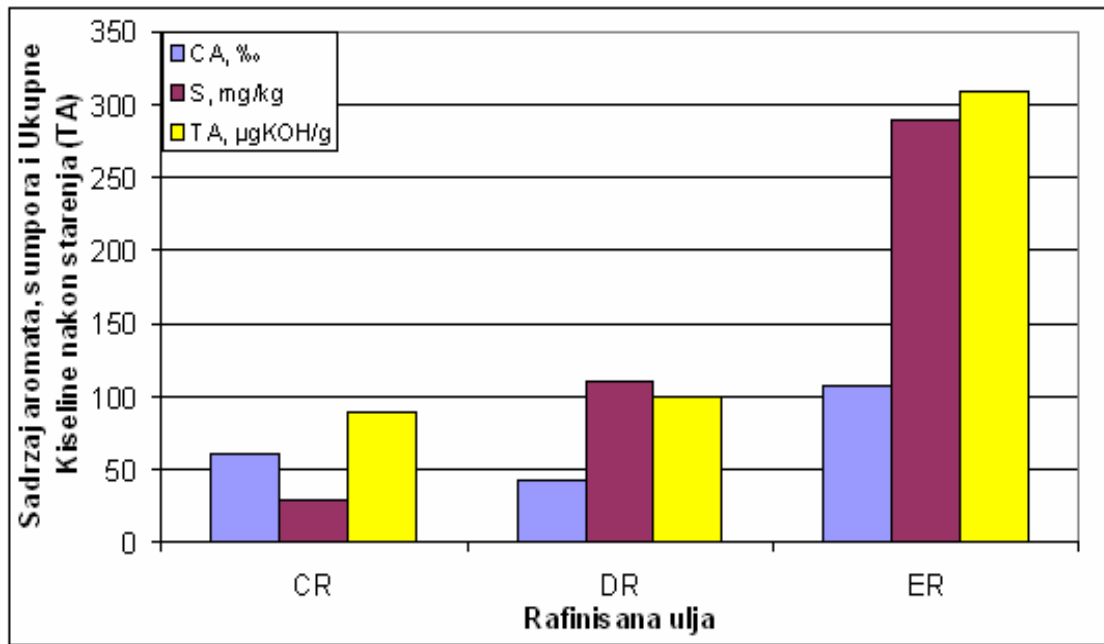
Niska temperatura ekstrakcije (40°C, 50°C i 60°C u tri uzastopna ekstrakciona postupka) i nizak zapreminski udeo rastvarač/ulje (0.5, 0.4 i 0.3 u tri uzastopna ekstrakciona postupka) su utvrđeni kao optimalni za tretman korozivnih ulja, tj. ulja koja sadrže DBDS, širokog spektra, od novih do ostarelih, bez obzira na prisustvo antioksidanata (*Slika 3.3.2.3*). Ovaj rezultat je saglasan sa prethodnim istraživanjem mogućnosti rerafinacije otpadnih ulja koristeći ekstrakciju tečno-tečno [96]. Selektivnost NMP-a prema aromatima i sumpornim jedinjenjima se povećava dodatkom vode kao ko-solventa u količini od 1.0 wt% i u uslovima relativno niskih ekstrakcionih temperatura, uz nizak udeo rastvarač/ulje, što je veoma povoljno, sa tehničkog i ekološkog aspekta. Visok stepen efikasnog uklanjanja DBDS-a (iznad 97%, zavisno od početne koncentracije DBDS) potvrđuje da je primenjena optimalna kombinacija parametara procesa solventne ekstrakcije i postignuta visoka selektivnost mešavine rastvarača. Ovo je jako važno u postupku ekstrakcije korozivnih sumpornih jedinjenja,

jer ova vrsta prečišćavanja-ekstrakcije zahteva uklanjanje tragova, tj. niskih koncentracija pojedinih sumpornih jedinjenja koja dovode do stvaranja provodnih depozita, bakar (I) sulfida.

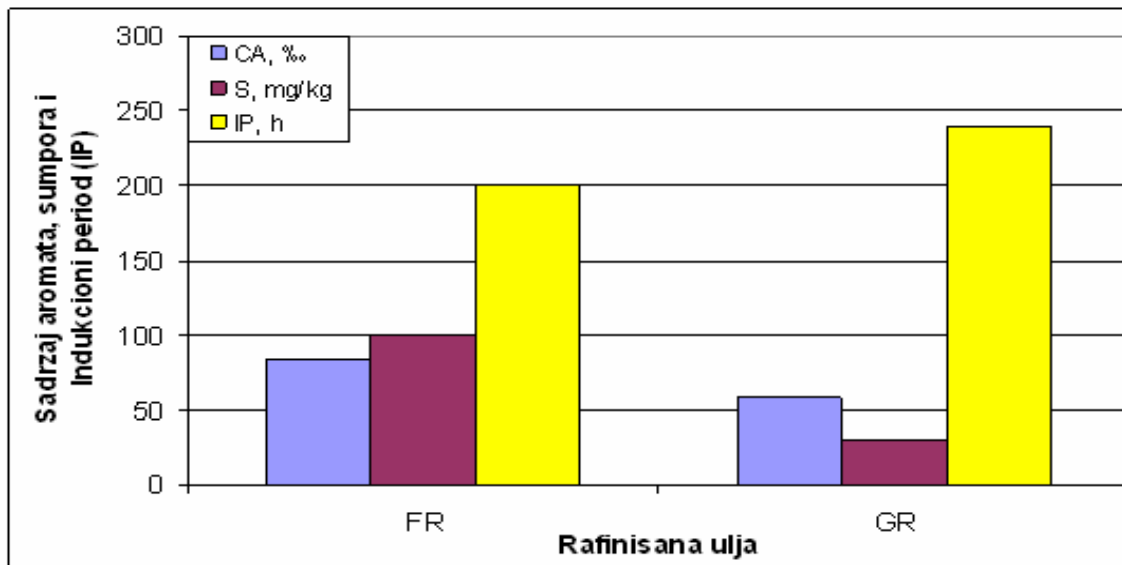
3.3.3 Karakteristike rerafinisanih ulja: korozivnost i oksidaciona stabilnost

Postupkom solventne ekstrakcije NMP-om ekstrahovana je značajna količina aromatskih i sumpornih jedinjenja iz ulja (*Slika 3.3.2.3*). S obzirom da su aromatski ugljovodonici i jedinjenja sumpora prirodni antioksidanti, može se dovesti u pitanje selektivnost primenjene mešavine rastvarača u ekstrakciji nepoželjnih jedinjenja sumpora koja stvaraju provodne depozite u odnosu na prirodne antioksidante i kompatibilnost dobijenih rafinata sa inhibitorom oksidacije DBPC, u pogledu oksidacione stabilnosti rafinisanih ulja.

Poredeći ulja sličnog ili istog stepena ostarelosti (ulja C, D i E), kojima je uklonjen DBDS i značajan deo aromatskih i sumpornih jedinjenja, može se zaključiti da je oksidaciona stabilnost rafinisanih ulja veća kod onih rafinata koji sadrže niži sadržaj aromatskih i sumpornih jedinjenja i imaju niže vrednosti indeksa prelamanja. Na osnovu nižeg ukupnog sadržaja kiselina (TA) nakon testa oksidacione stabilnosti prema IEC 61125 C, može se zaključiti da su ulja sa većim stepenom rafinacije imala bolju oksidacionu stabilnost i bolju kompatibilnost sa inhibitorom oksidacije DBPC.



Slika 3.3.3.1 Uticaj sadržaja aromatskih i sumpornih jedinjenja na oksidacionu stabilnost (Ukupne kiseline nakon testa starenja, TA, mgKOH/g) tri rerafinisana nova ulja CR, DR i ER



Slika 3.3.3.2. Uticaj sadržaja aromatskih i sumpornih jedinjenja na oksidacionu stabilnost (indukcioni period - IP, h) dva rerafinisana korišćena ulja FR i GR.

Isto ponašanje uočeno je i kod korišćenih ulja (F i G) nakon re-rafinacije. Bolja oksidaciona stabilnost dobijena je kod ulja većeg stepena rafinacije, GR (*ulje sa nižim sadržajem aromatskih ugljovodonika i sumpora, Tabela 3.3.2.3.*), jer ulje ima bolju kompatibilnost sa inhibitorom DBPC. To se vidi se na osnovu veće vrednosti indukcionog perioda, IP određenog prema metodi IEC 61125 B.

4 ZAKLJUČAK

Procesi degradacije papirno-uljne izolacije transformatora u prisustvu električnih i magnetnih polja odigravaju se pod katalitičkim dejstvom metala (bakar, gvožđe, srebro, cink), kiseonika i temperature. Prvi deo istraživanja u okviru ove doktorske disertacije odnosio se na proučavanje mehanizama degradacije disulfida i nastanak sulfida metala na bakarnim provodnicima sa papirnom izolacijom u uslovima koji odgovaraju specifičnim režimima rada i konstrukcijama transformatora, i to: na temperaturama od 120°C i 150°C, pri različitim koncentracijama kiseonika u ulju, od 0.20 do 2.0%. Drugi deo istraživanja odnosio se na ispitivanje primenljivosti i efikasnosti pojedinih tehnika mitigacije za rešavanje problema korozivnog sumpora, i to: ispitivanje efikasnosti metal pasivatora u inhibiciji stvaranja bakar (I) sulfida i ispitivanje mogućnosti uklanjanja korozivnih jedinjenja sumpora iz ulja postupkom solventne ekstrakcije sa N-metil-2-pirolidonom (NMP).

Mehanizmi degradacije disulfida i stvaranja bakar (I) sulfida u papiru

Na osnovu izvršenih eksperimenata utvrđeno je da tokom oksidacije ispitivanih ulja dolazi do povećanog izdvajanja bakar (I) sulfida na papiru. Nakon oksidativnog tretmana predmetnih ulja tokom 164 h i potom ispitivanja korozivnosti oksidisanih ulja prema IEC 62535 došlo je do izdvajanja bakar (I) sulfida. Ovo se može objasniti činjenicom da je tokom oksidativnog tretmana ulja došlo do stvaranja dovoljne količine uljno-rastvornih jedinjenja bakra, bakar hidroperoksida, koja su intermedijeri u reakciji stvaranja bakar (I) sulfida, što je na kraju doprinelo izdvajanju bakar (I) sulfida u papiru. Takođe je moguće da su tokom oksidativnog tretmana utrošeni prirodni inhibitori i metal pasivatori u ulju. Kao posledica taloženja bakar (I) sulfida u papiru došlo je do sniženja podužne otpornosti papira i pogoršanja izolacionih osobina papirne izolacije.

Mehanizam stvaranja bakar (I) sulfida u papiru odigrava se kroz nekoliko faza: formiranje jona bakra, uljno-rastvornih jedinjenja bakra, difuzija i absorpcija jedinjenja bakra u papiru i reakcija sa sumpornim jedinjenjima uz izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru. Reaktanti su u opštem slučaju: oksidi i joni bakra koji nastaju dekompozicijom bakar hidro-peroksida, tioli koji mogu nastati tokom procesa oksidacije ulja keto-enolnom tautomerijom i iz disulfida („tiol-disulfidna izmena“), elementarni sumpor koji

može nastati kidanjem C-S disulfidne veze, najverovatnije radikalnim mehanizmom uz nastajanje monosulfida.

U kratkim crtama mehanizam izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru se definiše na sledeći način:

- **Inicijacija reakcije, formiranje jona bakra** - usled povišene temperature i pod dejstvom električnih polja i električnih stresova
- **Rastvaranje bakra u ulju, formiranje bakar hidroperoksida i oksida bakra** - povećava se sa porastom temperature, sadržaja kiseonika i količinom produkata oksidacije ulja, a zavisi od hemijskog sastava baznog ulja, prisustva aditiva-inhibitora oksidacije fenolnog tipa i aromatskih jedinjenja
- **Difuzija i absorpcija jedinjenja bakra u papiru** - povećava se sa povećanjem temperature i kiseonika, ali do određenih vrednosti, pre nego što dođe do izdvajanja jedinjenja bakra u formi taloga, što zavisi od otpornosti ulja prema oksidaciji
- **Degradacija sumpornih jedinjenja** - raskidanjem C-S veze, uz formiranje tiola i elementarnog sumpora koji su veoma reaktivni prema oksidima bakra; moguća je oksidacija nekih disulfida, kao i formiranje tiola keto-enolnom tautomerijom, dok se iz tiola mono i disulfidi mogu se regenerisati „tiol-disulfidnom izmenom“.
- **Reakcija absorbovanih intermedijernih jedinjenja bakra i reaktivnih sumpornih jedinjenja (tioli i elementarni sumpor) u papiru** - nastanak bakar (I) sulfida, pri čemu je utvrđeno da povećanje sadržaja kiseonika i prisustvo fenolnih inhibitora utiče na povećano formiranje depozita bakar (I) sulfida u papiru, jer fenolna jedinjenja i aromatski alkoholi imaju afinitet da grade kompleksna jedinjenja sa bakrom i povećavaju rastvorljivost ulja za bakar, tako da povećanje koncentracije uljno-rastvornih jedinjenja bakra dovodi do povećanja koncentracije bakra u papiru.

Rezultati eksperimentalnog rada u oblasti ispitivanja uticaja kiseonika na rastvaranje bakra u ulju i absorpciji u papiru, korišćenjem metoda ispitivanja korozivnosti (IEC 62535) i oksidacione stabilnosti (IEC 61125 B i C) ukazuju da povećanje sadržaja kiseonika u ulju utiče na povećanje koncentracije bakra u papiru, prevashodno kod inhibiranih ulja. Kod neinhibiranih ulja, najveći sadržaj bakra u papiru dobijen je za niske koncentracije kiseonika od oko 0.25 %. Dalje povećanje sadržaja kiseonika do i iznad 2% dovelo je do smanjenja sadržaja bakra u papiru, zbog izdvajanja jedinjenja bakra u vidu taloga iz ulja. Posledično je došlo do smanjenja sadržaja bakra rastvorenog u ulju i smanjenja absorpcije bakra u papiru. Povećanje količine kiseonika u inhibiranim uljima, u intervalu od oko 0.2 % do oko 2% uslovalo je porast koncentracije bakra u papiru, dok je dalje povećanje sadržaja kiseonika barbotiranjem kiseonika kroz ulje, protokom 0.15 i 1 lit./h uzrokovalo pad koncentracije bakra u papiru. Ovo se objašnjava, kao kod neinhibiranih ulja, izdvajanjem bakra iz ulja u vidu taloga, pri čemu je za to bila potrebna veća koncentracija kiseonika i intenzivnija oksidacija ulja zbog prisustva inhibitora, DBPC i veće otpornosti inhibiranih ulja na proces oksidacije.

Na osnovu rezultata ispitivanja uticaja temperature (120°C i 150°C), kiseonika u ulju (0.2% – 2%), sadržaja inhibitora oksidacije (prisustvo DBPC i DBF u ulju), sadržaja aromatskih jedinjenja (1-fenil-1-propanol i 2-fenil-1-propanol) na izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru korišćenjem IEC 62535 metode zaključuje se sledeće:

- ukupan sadržaj bakra u papiru je zbir koncentracija oksida bakra i bakar (I) sulfida i raste sa povećanjem temperature, na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja na 120°C i 150°C.
- na temperaturi od 120°C ukupan sadržaj bakra u papiru je veći u uslovima niskog sadržaja kiseonika u slučaju inhibiranih i neinhibiranih ulja, što je posledica stvaranja bakar (I) sulfida u papiru.
- povećanje sadržaja kiseonika u ulju na 120°C dovodi do promene mehanizma, dolazi do oksidacije disulfida i stvaranja sulfoksida, sulfona i sulfonskih kiselina i oksida bakra kao dominantnih proizvoda u odnosu na bakar (I) sulfid koji se u ovim uslovima stvara u maloj količini; zato je sadržaj ukupnog bakra u papiru manji u uslovima visokog sadržaja kiseonika u ulju.

- utrošak DBDS-a je znatno veći na temperaturi od 150°C u odnosu na 120°C.
- utrošak DBDS-a je veći u uslovima niskog sadržaja kiseonika na obe temperature, 120°C i 150°C, izuzev kod parafinskog ulja LO VG, kod kojeg je obrnut slučaj; moguće je da se DBDS u parafinskom ulju dominantno troši kao sekundarni antioksidant, a manje na stvaranje bakar (I) sulfida.
- u uslovima niskog sadržaja kiseonika dominantno je stvaranje bakar (I) sulfida na obe ispitne temperature, 120°C i 150°C.
- na temperaturi od 150°C povećanje sadržaja kiseonika u ulju doprinosi povećanom taloženju bakar sulfida u papiru, što pokazuju uvećane koncentracije ukupnog sadržaja bakra u papiru, posebno kod inhibiranih ulja; izuzetak predstavlja parafinsko ulje, što govori u prilog napred iznetoj hipotezi o manjoj reaktivnosti DBDS-a za reakcije stvaranja bakar (I) sulfida u parafinskom ulju, pa ukupni izmereni bakar u papiru čine dominantno oksidi bakra, a manje sulfidi bakra.
- nakon dodatka fenolnih antioksidanata, DBPC i DBF u neinhibirana ulja Diala D i 10GBN došlo je do promene mesta reakcije i izdvajanja bakar (I) sulfida, umesto na bakru, depoziti bakar (I) sulfida su se izdvajali na papiru. Pritom, stepen konverzije DBDS-a nije povećan, naprotiv u manjoj meri je smanjen, što se objašnjava antioksidativnim dejstvom inhibitora. Može se zaključiti da DBPC i DBF direktno učestvuju u stvaranju intermedijernog jedinjenja, gradeći uljno-rastvorni kompleks sa jonima bakra koji se absorbuje u papiru.
- najveći afinitet ka stvaranju kompleksnih jedinjenja bakra imaju fenolni antioksidanti, DBPC i DBF, dok je afinitet ka vezivanju bakra u uljno-rastvorni kompleks 1-fenil-1-propanola i 2-fenil-1-propanola niži, što je potvrđeno ispitivanjem tri različita naftenska ulja. Poredeći aromatske alkohole, 1-fenil-1-propanol ima nešto veću reaktivnost prema bakru u odnosu na 2-fenil-1-propanol. Ovo se može objasniti većom reaktivnošću tercijarnog ugljenikovog atoma u molekulu 1-fenil-1-propanola za koji je vezana hidroksilna grupa i benzolovo jezgro, u odnosu na tercijarni ugljenikov atom u molekulu 2-fenil-1-propanola, čija je reaktivnost manja zbog razdvojenosti hidroksilne grupe od tercijarnog C atoma metil grupom.

Poredeći različita ulja može se zaključiti da naftenska ulja sa prisutnim inhibitorima oksidacije fenolnog tipa imaju veći afinitet ka izdvajanju depozita bakar (I) sulfida u papiru u odnosu na inhibirana parafinska ulja, kao i u odnosu na neinhibirana naftenska ulja. Nakon dodatka fenolnog inhibitora u neinhibirano naftensko ulje došlo je do povećanog izdvajanja bakar sulfida u papiru, posebno u uslovima većeg sadržaja kiseonika. Fenolni inhibitori, DBPC i DBF utiču na povećanje rastvorljivosti bakra u ulju, tako što grade kompleksna jedinjenja sa jonima bakra.

Uzimajući u obzir rezultate prethodno navedenih istraživanja postuliran je mehanizam degradacije dibenzil disulfida (DBDS). Kiseonik modifikuje mehanizam degradacije DBDS-a.

Za niske koncentracije kiseonika u ulju, od 0.2% do 1% degradacija DBDS-a se odvija raskidanjem C-S veze i kao krajnji proizvod nastaje bakar (I) sulfid. Reakcija se odigrava na obe ispitne temperature (120°C i 150°C), a povećanje temperature dovodi do ubrzanja hemijske reakcije.

Povećanje sadržaja kiseonika u ulju (sadržaj kiseonika od 1% do 2%) na temperaturama do i oko 120°C dovodi do promene mehanizma degradacije DBDS-a, tako što dolazi do oksidacije atoma sumpora, pa se u najvećoj meri stvaraju sulfoksidi, sulfoni i sumporne oksidokiseline. U nekim jedinjenjima moguća je i oksidacija atoma ugljenika koji je vezan za atom sumpora. Međutim na višim temperaturama, oko 150°C dominantno postaje kidanje C-S veze i nastajanje bakar (I) sulfida iz DBDS-a. Povišen sadržaj kiseonika u ulju utiče na povećano izdvajanje bakar (I) sulfida u papiru, tako što se stvara veća količina uljno-rastvornih jedinjenja bakra, što utiče na povećanu difuziju i absorpciju bakra u papiru. Pritom nije uočen povećan stepen konverzije DBDS-a.

Postupci mitigacije bakar (I) sulfida

Na osnovu rezultata istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, rešavanje problema pojave provodnih sulfida metala u izolacionom sistemu transformatora moguće je izvesti primenom sledećih tehnika i tehnoloških postupaka:

- dodatak metal pasivatora u aktivan deo transformatora
- primena procesa solventne ekstrakcije N-metil-2-pirolidonom (NMP) za uklanjanje korozivnih jedinjenja sumpora iz ulja

U predmetnoj disertaciji istraživani su fenomeni absorpcije metal pasivatora na baziaminskog derivata toluil triazola u papirnoj izolaciji i efikasnost absorbovanog metal pasivatora u papiru u zaštiti od izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru. Takođe je ispitivan uticaj absorbovanog metal pasivatora u papiru na raspodelu jedinjenja furana (produkti degradacije celuloze) između ulja i papira.

Rezultati testa zagrevanja bakarnih provodnika obmotanih papirom i novog korozivnog ulja sa metal pasivatorom na 150°C tokom 360 h ukazuju da zaštitna funkcija metal pasivatora postoji tokom celog perioda ispitivanja. U ulju nisu detektovane merljive koncentracije rastvorenog bakra u ulju, a ulje je bilo nekorozivno tokom celog perioda ispitivanja, tj. nije došlo do izdvajanja bakar (I) sulfida na bakarnoj pločici i papiru. Na ispitnoj temperaturi od 150°C značajna količina metal pasivatora je absorbovana u papiru. Metal pasivator absorbovan u papiru i vezan za površinu bakra ima povećanu efikasnost u sprečavanju izdvajanja bakar (I) sulfida u papiru. Zaštitna funkcija je prisutna i u uslovima kada nema metal pasivatora u ulju, što je utvrđeno ispitivanjima zagrevanjem korozivnog ulja i bakarnih pločica obmotanih papirom u kome se nalazi absorbovan metal pasivator na 140°C. Izdvajanje bakar (I) sulfida na bakarnoj pločici i papiru bilo je inhibirano preko 120 h u novom ulju i do 120 h u ostarelom ulju. Moguće je da absorbovani metal pasivator u papiru predstavlja „rezervoar“ za pokrivanje površine bakra. Takođe je moguće da metal pasivator razgrađuje intermedijerna jedinjenja bakra absorbovana u papiru, tako što stupa u reakciju sa peroksi anjonima, zamenom peroksi anjona (oksigenovanih nukleofila) benzotriazolnom nukleofilnom grupom.

Sporedni efekat absorpcije metal pasivatora u papiru je pomeranje ravnotežne

raspodele jedinjenja furana u sistemu papir-ulje, i to je izraženo kao povećanje koncentracije 2-furfurala u ulju koja sadrže metal pasivator. Ovaj efekat je izražen samo kod nekih ulja i moguće je da je direktno povezan sa stepenom absorpcije metal pasivatora u papiru.

Ekstrakcija ulja N-metil-2-Pirolidonom je visoko efikasan i selektivan postupak za ekstrakciju dibenzil disulfida iz novih i korišćenih ulja. Ulja koja su bila korozivna pre tretmana, nakon ekstrakcije NMP-om postala su nekorozivna prema testu IEC 62535 i DIN 51353, bez prisutnih reaktivnih jedinjenja sumpora u ulju. Visoka efikasnost i selektivnost postignuta je dodatkom vode u NMP u količini od 1% mas. Optimalni procesni parametri za selektivnu ekstrakciju dibenzil disulfida i polarnih produkata oksidacije iz korišćenih ulja bili su: zapreminski udeo mešavine rastvarača NMP-voda ukupno 1.2 vol.% kroz tri ekstrakciona postupka na tri ekstrakcione temperature: 40-50-60°C.

Visoka efikasnost postupka ogleda se u činjenici da je DBDS potpuno uklonjen iz svih obrađenih ulja, a visoka selektivnost se ogleda u visokoj oksidacionoj stabilnosti dobijenih rerafinata nakon dodatka inhibitora oksidacije, DBPC. To znači da su nepoželjna sumporna jedinjenja selektivno uklonjena, a dobijeni rerafinati imaju dobre izolacione karakteristike. Ulja su dubinski rafinisana, sa sniženim sadržajem aromatskih ugljovodonika, imaju dobru kompatibilnost sa inhibitorom DBPC i visoku oksidacionu stabilnost. Povećan stepen rafinacije i posledično niži sadržaj aromatskih ugljovodonika doprineo je boljoj oksidacionoj stabilnosti rerafinisanih ulja.

5 LITERATURA

- [1] Monitoring sistema izolacije visokonaponske opreme primenom novih metoda ispitivanja tečnog i čvrstog dielektrika i analize izolacionog sistema primenom matematičkih modela, studija za Elektromrežu Srbije, 2008.
- [2] J.Lukić, S.Teslić, Đ.Jovanović, S.Milosavljević, D.Kovačević Institut "Nikola Tesla", Analize izolacionog ulja i papira primenjene u dijagnostici pogonskog stanja energetskih transformatora, UDK: 621.315.61; 621.314.21, Elektroprivreda, broj 3, 2008, strana 3-16.
- [3] S.Parkash, Refining Process Handbook, 2003, GPV, Elsevier.
- [4] G.D.Hobson, Modern Petroleum Technology, 5th Ed. 1982 John Wiley & Sons
- [5] Concawe Report No.94/51, The use of DMSO extract by the IP 346 method as an indicator of the carcinogenicity of lubricant base oils and distillate aromatic extracts, February 1994.
- [6] J.Lukić, Oil Oxidation-Role of Oil inhibitors, My Transfo 2008-2009.
- [7] CIGRE Technical Brochure 526: Oxidation stability of Insulating Fluids, February 2013.
- [8] Smith, M.B.;March, J.March's advanced organic chemistry. In5 ed.: JohnWiley & Sons Inc.: New York, 2001.
- [9] Wiklund, P., The response to antioxidants in base oils of different degree of refining, Lubr. Sci. 2007, 19 (3).
- [10] R.R.Crisostomo, R.Neto, "Termo-oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils. Combined effect of antioxidants and metal passivators", Ind.Eng.Chem.Res., 2004, vol. 43, 7428-7434.
- [11] H.H. Abou El Naga, Chemical Structure Bases for Oxidation Stability of Neutral Base Oil, ASLE Trans., 30 (2) (1987) 261-268.
- [12] D.W.Murray, C.T. Clarke, G.A. MacAlpine, P.G. Wright, The effect of base stock composition on lubricant performance, SAE Technical Papers Series 821236, 1982, 14-27.
- [13] G.H.Denison, Oxidation of Lubricating Oils-Mechanism of Sulfur Inhibition, Ind.Eng.Chem., 37 (1945) 1102-1108.
- [14] M.Dahlund, Effect of various sulphur compounds in IEC 62535, Communications to CIGRE WG A2.40, June 2011.

- [15] S.Kamishima, T.Ito, Y.Morishima, Change in Corrosivity of Insulating Oil Caused by Oxidative Deterioration of the Oil, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.19, No.2; April 2012.
- [16] IEC 60076-7: Loading guide for oil-immersed power transformers, 2005-12.
- [17] Radaković, Z., Sorgić, M. (2010): Basics of Detailed Thermal-Hydraulic Model for Thermal Design of Oil Power Transformers, IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 25, No. 4, 790-802.
- [18] Zoran Radaković, Dušan Jačić, Jelena Lukić, Srđan Milosavljević; Loading of transformers in conditions of controlled cooling system; European Transactions on Electrical Power; <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etep.1688/pdf>.
- [19] CIGRE Brochure 443: DGA in Non-Mineral Oils and Load Tap Changers and Improved DGA Diagnosis Criteria, December 2010.
- [20] FIST 3-30, Transformer Maintenance: acilities, Instructions, Standrads, Techniques, October 2000.
- [21] CIGRE TB 296: Recent Development in DGA Interpretation, June 2006.
- [22] CIGRE Brochure 378: Copper sulphide in transformer insulation, 2009.
- [23] J.Lukić, S.Teslić, S.Milosavljević Elektrotehnički institut Nikola Tesla, Srbija, V.Kaluđerović Kombinat Aluminijuma Podgorica, Crna Gora, Korozivni sumpor u transformatorskom ulju – rizici u eksploataciji i načini rešavanja problema, A2-12, 29.savetovanje CIGRE SRBIJA 2009, 30.05. -06.06.2009.
- [24] N. Rudranna, J. Sundara Rajan “Modeling of Copper Sulphide Migration in Paper Oil Insulation of Transformers”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electronic Insualtion – Vol 19 N° 5 – pagg 1642-1649 – October 2012.
- [25] H.P.Moser, V.Dahinden, Transformerboard, Second Edition 1999.
- [26] R.Alen, E.Kuoppala, P.Oesch, Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 36 (1996), 137 -148.
- [27] S. Soares, G.Camino, S.Levchik, Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper, Polymer Degradation and Stability 49 (1995) 275-283.

- [28] A.Schaut, S.Autru, S.Eeckhoudt, Applicability of Methanlo as a New Marker for Paper Degradation in Power Transformers, IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation, Vol.18, No.2; April 2011.
- [29] Stebbins, R.D.Myers, „Furanic compounds in Dielectric Liquid Samples: Review and Update of Diagnostic Interpretation and Estimation of Insulation Ageing“, Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003. Volume 3, 1-5 June 2003.
- [30] CIGRE Brochure 323: Ageing of cellulose in mineral oil insulated transformers, October 2007.
- [31] J.Lukić, V.Rajaković, K.Drakić Transformer Oil Furan Compound Analysis In Evaluation Of Power Transforemrs Age, 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, 22-27.08.2004.
- [32] Lundgaard et al., „Aging of Oil-Impreganted Paper in Power Transformers“, IEEE Trans.Pow.Del., vol 19, no.1, 2004.
- [33] CIGRE Brochure D1.01.TF 13: Furanic compounds for Diagnosis, 2010.
- [34] D.J.T.Hill, T.T.Le, M.Darveniza, T.Saha, A Study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformers, part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper, Polymer Degradation and Stability, 48 (1995) 79-87.
- [35] J.Lukić, D.Nikolić, V.Mandić, K.Drakić, S.Milosavljević, A.Orlović, Copper Sulphide Deposition in the Paper: Influence of Oxygen, Inhibitors and Paper Absorbed Metal Passivator, Invited Presentation D-2, EuroDoble, Manchester, October 15-17, 2012.
- [36] A.M.Emsley, The kinetics and mechanism of degradation of cellulosic insulation in power transformers, Polymer Degradation and Stability 44(1994) 343-349.
- [37] Hohlein-Atanasova, I., Rehorek, C., Hammer, T. „Gassing and Oxidation Behaviour of Insulating Oils under Thermal Stress“, 6th S.Africa Reg.Conf., CIGRE, 2009.
- [38] Trost, B.M.; Salzmann, T.N. New Synthetic Reactions. Sulfenylation-Dehydrosulfenylation as a Method for Introduction of Unsaturation. J. Am. Chem. Soc. 1973, 95:20, 6840.
- [39] GE. Cranton, Composition and Oxidation of Petroleum Fractions. Thermochem. Acta 14: (1976) 201.

- [40] T.Colclough, Role of Aditives and Transition Metals In Lubricating Oil Oxidation, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 26 (1987) 1888-1895.
- [41] Laila A.Ahmad, Stability of Lube Oil, *Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie*, 44, 4 (1991).
- [42] CIGRE A2.40: Copper Sulphide long-term mitigation and Risk Assessment, Interim Report , March 2013.
- [43] M.Levin, Interactions between insulating Paper and Transformer Oil: Bacterial Content and Transport of Sulfur and Nitrogen Compounds, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol.24, Issue4, pp 41-46, July-August 2008.
- [44] R.Maina, V.Tumiatti, M.Pompili, R.Bartnikas, Corrosive Sulfur Effects in Transformer Oils and Remedial Procedures, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 16, No.6, December 2009.
- [45] Toyama, S.; Tanimura, J.; Yamada, N.; Nagao E.; Amimoto, T. Highly Sensitive Detection Method of Dibenzyl Disulfide and the Elucidation of the Mechanism of Copper Sulfide Generation in Insulating Oil. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009, 16, 509.
- [46] A.Yamada, T.Amimoto, Influence of oxygen on copper sulfide formation in insulating oil for transformers, *Communications to CIGRE WG A2.40* , June 2011.
- [47] Amimoto, T.; Nagao, E.; Tanimura, J.; Toyama, S.; Fujita, Y.; Kawari H.; Yamada, N.; Identification of Affecting Factors of Copper Sulfide Deposition on Insulating Paper in Oil. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009,16, 265.
- [48] L.Lewand, The Role of Corrosive Sulfur in Transformers and Transformer Oil, 71 th Doble Client Conference , Boston 2002.
- [49] Plaza, S.; Mazurkiewicz, B.; Gruzinski, R. Thermal decomposition of dibenzyl disulphide and its load-carrying mechanism. *Wear* 1994, 174, 209.
- [50] Han, Q.; Zhu, J.; Zhu, W.; Jang, X.; Lu, L.; Wang, X. Spontaneous growth of Copper sulfide nanowires from elemental sulfur in carbon-coated Cu grids. *Mater. Lett.* 2009, 63, 2358.
- [51] Larsen, T.H.; Sigman, M.; Ghezelbash, A.; Doty, R.C.; Korgel, B.A. Solventless Synthesis of Copper Sulfide Nanorods by Thermolysis of a Single Source Thiolate-Derived Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 5638.

- [52] Witt, D.; Klajn, R.; Barski, P.; Grzybowski, B.A. Applications, Properties and Synthesis of ω -Functionalized n-Alkanethiols and Disulfides – the Building Blocks of Self-Assembled Monolayers. *Curr. Org. Chem.* 2004, 8, 1763.
- [53] Voronkov, M.G.; Panova, G.M.; Timokhina, L.V.; Gromkova, R.A. Thermal Reactions of Dibenzyl Disulfide and Dibenzyl Sulfide with Metals: A New Route to trans-stilbene and Dibenzyl. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004, 74(7), 1043.
- [54] T.B. Whitfield, J.E. Castle, C. Saracco, M. Ali, Transport of copper over paper in high-voltage electrical insulation, *Surface and Interface Analysis*, 2002; 34: 176-179.
- [55] Kalantar, A.; Levin, M. Factors affecting the dissolution of copper in transformer oils. *Lubr. Sci.* 2008, 20, 223.
- [56] Maina R., Ranking of corrosiveness of sulfur compounds, *Communications to CIGRE WG A2.40*, Venice, January 2011.
- [57] T.C.S.M. Gupta, Methods for detection of Copper Sulphide: Qualitative and Quantitative Methods for Copper Sulphide Estimation, *Communications to CIGRE WG A2.40*, Venice, January 2011.
- [58] R. Maina, V. Tumiatti, M.C. Bruzzone, R.M. De Carlo, J. Lukić, D. Naumović-Vuković Copper Dissolution and Deposition Tendency, 16th International Conference on Dielectric Liquids, paper 42, Trondheim 2011.
- [59] Wiklund, P.; Levin, M.; Pahlavanpour, B. Copper Dissolution and Metal Passivators in Insulating Oil. *IEEE Electrical Insulating Magazine* 2007, 23(4), 1.
- [60] G.A. Oweimreen, A.M.Y. Jaber, A.M. Abulkibash, The Depletion of Dibenzyl Disulfide from a Mineral Transformer Oil, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 19, Issue 6. pp.1962-1970, December 2012.
- [61] Jelena Lukić, Srđan Milosavljević, Aleksandar Orlović, Degradation of Insulating Systems of Power Transformers by Copper Sulfide Deposition: Influence of Oil Oxidation and Presence of Metal Passivators, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 9600-9608.
- [62] J.S. N'cicho, Fofana, Parameters Affecting the Formation of Corrosive Sulphide Deposition on Copper Conductors, XVII International Symposium on High Voltage Engineering, Hanover, August 22-26, 2011.

- [63] T.Murakami, H.Sakamoto, Effect of dissolved oxygen on lubricating performance of oils containing organic sulfides, *Tribology International* 32 (1999) 359 – 366.
- [64] C.F. Timberlake, Complex Formation between Copper and Some Organic Acids, Phenols, and Phenolic Acids occurring in Fruit, *J.Chem.Soc.*, 1959, 2795-2798.
- [65] J.Tanimura, T.Amimoto, Development of Diagnostics to Estimate the Risk of Copper Sulphide Formation in Transformers, Boston Doble client conference, March 2009.
- [66] F.Kato, T.Amimoto, J.Tanimura, S.Toyama, N.Hosokawa, E.Nagao, Investigation of Effect of Additive DBDS on Copper Sulfide Formation by Corrosive Sulfur Test, 77 th Doble Client Conference , Boston 2010.
- [67] P.Griffin, J.Lapworth and S.Ryder, Links between transformer design and sulphur corrosion”; *ISH Conference*, 2009.
- [68] E.Blanco Brisset, A.Vallejo Camarillo, R.Cruz Arrieta, G. Aguirre Rivadenyra and R.Huizar Diaz “Study of the failure of a 161kV, 50 MVA trifasic transformer by corrosive sulfur deposits, in Mexico”; *Doble Conference of Clients*; Boston MA, US, 2008.
- [69] G.Wilson, “The role of corrosive sulphur in the failure of a UK transmission transformer and the prevention of future failures”; *Euro TechCon*; Liverpool, UK, 2008.
- [70] G.Wilson, “Update on National Grid’s experience with sulphur in oil”; *Euro TechCon*, Stretton, UK, 2009.
- [71] IEC 62697: Test method for quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids – Part one: test method for quantitative determination of dybenzildisulfide (DBDS), Ed.1, 2012-08.
- [72] Sulfur Speciation in Insulating Oil. Final Report, *CIGRE A2-32-TF 03*, 2009.
- [73] M.Dahlund, et.al., Effects of on-line reclaiming on the corrosive sulphur content of transformer oil, *CIGRE 2010, GCC Regional Conference*.
- [74] H.F.A. Verhaart, G.P.Krikke, A.Sharma, New Insights into the Corrosive Sulphur issue with Transformers, 7 th GCC CIGRE International Conference, Kuwait, 22-24 November, 2011.

- [75] W. S. Zaengl, "Dielectric Spectroscopy in Time and Frequency Domain for HV Power Equipment" - Applications- IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 19, no. 6, Nov./Dec. 2003.
- [76] S.M. Gubanski (Chair), P. Boss, G. Csepes, V.D. Houhanessian, J. Filippini, P. Guuinic, U. Gäfvert, V. Karius, J. Lapworth, G. Urbani, P. Werelius and W.S. Zaengl - "Dielectric Response Methods for Diagnostics of Power Transformers", *Electra*, No. 202, 2002, pp 23-34.
- [77] J.Lukić, Đ.Jovanović, S.Milosavljević, Z.Radaković, Z.Božović, S.Spremić, „Post- Mortem Analysis and In Service Diagnostics of Three Different Case Studies of Transformers with Extreme Hydrogen Gassing“, CIGRE A2&D1 Colloquium, PS1-P-12, Kyoto 2011.
- [78] M.Dahlund, H.Lohmeyer, "Up-date on copper sulfide mitigation techniques", Transformer Life Management Symposium 2012, September 24 - 25, 2012, Halle (Saale), Germany.
- [79] Scatiggio, F.; Pompili, M.; Bratnikas, R. Oils with Presence of Corrosive Sulfur: Mitigation and Collateral Effects. Proceedings of IEEE Electrical Insulation Conference, Montreal, 2009; 478-481.
- [80] M.Dahlund, et.al., Understanding the Presence of Corrosive Sulfur in Previously Non-Corrosive Oils Following Regeneration, 77th Doble Client Conference , Boston 2010.
- [81] L.Lewand, S.Reed, Destruction of Dibenzyl Disulfide In Transformer Oil, 75 th Doble Client Conference , Boston 2008.
- [82] Wiklund, P. Chemical Stability of Benzotriazole Copper Surface Passivators in Insulating Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 3312.
- [83] Tsuchie, Miyamoto, Degradation of insulating oil and cupric corrosion caused by sulphur included in insulating oil, *T.IEE Japan*, Vol. 115-B, No. 4, 1995.
- [84] Amimoto, T.; Nagao, E.; Tanimura, J.; Toyama S.; Yamada N. Duration and Mechanism of Suppressive Effect of Triazole-based Passivators on Copper-sulfide Deposition on insulating paper. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009, 16, 257.

- [85] F.Scattiglio, M.Pompili, R.Bratnikas, Effects of Metal Deactivator Concentration upon the Gassing Characteristics of Transformer Oils, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 18, No.3, June 2011.
- [86] J.Rasco, Corrosive Sulfur form Crude – Stary Gassing, Communications to CIGRE A2.40 , January 25-26, 2012.
- [87] I.A.Hohlein, Stray Gassing after Passivation with Irgamet 39, Communications to CIGRE WG A2.40, January 25-26, 2012.
- [88] R.Maina, V.Tumiatti, F.Scattiglio, M.Pompili, R.Bartnikas Transformers Surveillance Following Corrosive Sulfur Remedial Procedures, IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 26, No.4, October 2011.
- [89] CIGRE Brochure 413: “Insulating Oil Regeneration and Dehalogenation”, April 2010.
- [90] V.Pejović, A.Bojković, “Poboljšanje kvaliteta transformatorskih ulja iz eksploatacije hemijskom obradom ”, Studija Instituta “Nikola Tesla”, Beograd, 1984.
- [91] Jelena Lukić, Ksenija Drakić, Vesna Radin, Vladimir Ivančević, Uperedna analiza efekata regeneracije korišćenih transformatorskih ulja primenom prirodnih i sintetičkih adsorbenata na bazi alumo-silikata, Zbornik radova Elektrotehničkog Instituta „Nikola Tesla“, UDK: 621.315.615; 661.183.4; 661.183.6, BIBLID: 0350-8528 (2005), 17.p. 45-52.
- [92] Douglas M. Ruthven, „Principles of adsorption and adsorption processes,“ University of New Brunswick, Fredericton- March 1984.
- [93] U.S. Patent 1,159,772.
- [94] A.Sequeira, MP Refining of Lubes, Hydrocarbon Processing, sept. 1979 155-160.
- [95] U.S. Patent 1,191,758.
- [96] J.Lukić, A.Orlović, M. Spittler, J.Jovanović, D. Skala »Rerefining of waste mineral insulating oil by extraction with N-methyl-2-pyrrolidone« Sep. Purif. Technol., vol. 51, # 2, (2006) 150.
- [97] U.S. Patent 3,661,772.
- [98] Jelena Lukić, “Rerafinacija korišćenih mineralnih elektroizolacionih ulja ekstrakcijom sa N-metil-2-pirolidonom” Magistarska teza, Beograd 2004.

- [99] SRPS EN 61125: Nekorišćene izolacione tečnosti na bazi ugljovodonika - Metode ispitivanja za procenu oksidacione stabilnosti, prvo izdanje, 2010-12.
- [100] IEC 62535: Insulating Liquids – Test method for detection of potentially corrosive sulfur in unused insulating oil, Ed.1, 2008-10.
- [101] DIN 51353: Prufung auf korrosiven Schwetel, December 1985.
- [102] IEC 60590: Determination of the aromatic hydrocarbon content of new mineral insulating oils, Ed.1, 1977-01.
- [103] SRPS EN 61198: Mineralna izolaciona ulja - Metode za određivanje 2-furfurala i derivata furana, prvo izdanje, 2010.
- [104] ASTM D 5185-02: Determination of Elements in insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emmission Spectrometry (ICP-AES).
- [105] IEC 60666: Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils, Ed.2.0, 2010-04.
- [106] IEC 60450: Measurement of the average visometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials, Ed. 2.1, 2007-07.
- [107] J.Lukic, D.Nikolic, V.Mandic, S.Milosavljevic, A.Orlovic, Phenomena of Copper Sulphide Deposition in the Paper: Influential Factors, Precursors and Metal Passivators, Tech Con Asia Pacific, Paper 06, April 2012.
- [108] J.Lukić, A.Orlović, V.Radin, M.Bokorov, A.Orlović, Refining of Corrosive Insulating Oils by Selective Liquid-liquid Extraction Process, 42th CIGRE Seession, A2-216, Paris 2008.
- [109] J.Lukić, D.Nikolić, V.Mandić, S.Glišić, D.Antonović, A.Orlović, Removal of Sulfur Compounds from Mineral Insulating Oils by Extractive Refining with N-Methyl-2-pyrrolidone, Ind.Eng.Chem.Res., 2012, 51, 4472-4477.
- [110] GE. Cranton, Composition and Oxidation of Petroleum Fractions. Thermochem. Acta 14: (1976) 201.
- [111] P.Wiklund, C.Karlson, M.Levin, Determination of Hydroperoxide Content in Complex Hydrocarbon Mixtures by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Analytical Sciences, vol.25., March 2009.
- [112] Plaza, S.; Comellas, L.R.; Straczewski, L. Tribochemical reactions of dibenzyl and diphenyl disulfides in boundary lubrication. Wear 1997, 205, 71.

- [113] Bajus, M.; Baxa, J.; Leciercq, P.A.; Rijks, J.A. Steam Cracking of Hydrocarbons. Effect of Dibenzyl Sulfide and Dibenzyl Disulfide on Reaction Kinetics and Coking. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983, 22, 335.
- [114] Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Organska kemija*, Zagreb, Sveučilišna naklada Liber, Podelka Koprivnica, 1979.
- [115] Han, Q.; Zhu, J.; Zhu, W.; Jang, X.; Lu, L.; Wang, X. Spontaneous growth of Copper sulfide nanowires from elemental sulfur in carbon-coated Cu grids. *Mater. Lett.* 2009, 63, 2358.
- [116] Larsen, T.H.; Sigman, M.; Ghezelbash, A.; Doty, R.C.; Korgel, B.A. Solventless Synthesis of Copper Sulfide Nanorods by Thermolysis of a Single Source Thiolate-Derived Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 5638.
- [117] Witt, D.; Klajn, R.; Barski, P.; Grzybowski, B.A. Applications, Properties and Synthesis of ω -Functionalized *n*-Alkanethiols and Disulfides – the Building Blocks of Self-Assembled Monolayers. *Curr. Org. Chem.* 2004, 8, 1763.
- [118] P.G.Cao, J.L.Yao, J.W.Zheng, R.A.Gu and Z.Q.Tian, “Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *Langmuir* vol. 18, no.1, pp.100-104, 2002.
- [119] F.Borges, et.al., Potentiometric studies on the complexation of copper (II) by phenolic acids as discrete ligand models of humic substances, *Talanta* 66 (2005) 670-673.
- [120] Kratzky, A.R.; Lan, X.; Yang, J.Z.; Denisko, O.V. Properties and Synthetic Utility of *N*- Substituted Benzotriazoles. *Chem. Rev.* 1998, 98, 409.
- [121] M. El-Fadel, R. Khoury (2001) Strategies for vehicle waste-oil management: a case study. *Resources, Conservation and Recycling* 33: 75-91.
- [122] E. Clonfero, B. Nardini, M. Maarchioro, A. Bordin, G. Gabbani (1996) Mutagenicity and contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in used and recycled motor oils. *Mutation Research* 368: 283-291.
- [123] O.Berg, K.Herdlevar, M.Dahlund, K.Renstrom, A.Danielsen, U.Thiess, Experiences from On-site Transformer Reclaiming, 37th CIGRe Session, 12-103, Paris, 2002.

PRILOG 1 Skraćenice i oznake:

BTA – benzo triazol

DBDS – dibenzil disulfid

DBPC – diterc.-butil parakrezol

DP – viskozimetrijski stepen polimerizacije papira

DPDS – difenil disulfid

EDX – eng., electron dispersive X ray diffraction – elektron disprezivna difrakcija X zraka

FDS – eng., frequency domain spectorscopy – spektroskopija u frekventnom domenu

IP – indukcioni period

IR 39 – Irgamet 39, metal pasivator, trgovačko ime za amino metil derivat toluil triazola (TTA)

NMP – N-metil-2-pirolidon

ODM - oktadecilmerkaptan

PAH – policiklični aromatski ugljovodonici

PDC- eng., polarization-depolarization currents – struje polarizacije i depolarizacije

RI – indeks prelamanja ulja

RVM – eng., recovery voltage meter – merenje povratnog napona

SEM – eng., scanning electron microscopy – skenirajuća elektronska mikroskopija

TOF-SIMS – masena spektrometrija vremena leta sekundarnih jona

TTA – metal pasivator, amino metil derivat toluil triazola (IR 39)

2-FAL – 2-furfural

2-FOL – 2-furfuril alkohol

2-ACF – 2 acetil furan

5 MEF – 5 metil furan

5 HMF – 5 hidroksi metil furan

BIOGRAFSKI PODACI O KANDIDATU

Jelena M. Lukić je rođena u Beogradu 1970 godine. Završila je III Beogradsku gimnaziju u Beogradu i diplomirala je na tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, sa srednjom ocenom 8.51, sa temom "Sulfatovanje jestivih ulja" na katedri za organsku hemijsku tehnologiju, mentor, Profesor Jovan Jovanović.

Od novembra 1996 godine zaposlena je u institutu Nikola Tesla na poslovima ispitivanja transformatorskih ulja i papirne izolacije. Aprila 2004 magistrirala je na tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na katedri za organsku hemijsku tehnologiju, sa ocenom 10, na temu "Rerafinacija otpadnih mineralnih elektroizolacionih ulja ekstrakcijom sa N-metil-2-pirolidonom", mentor, Profesor Dejan Skala. Dobitnik je nagrade privredne komore Beograda za magistarsku tezu za školsku 2003-2004 godinu.

Specijalizovana je u oblasti ispitivanja papirno-uljne izolacije i dijagnostici stanja energetskih i mernih transformatora, u proizvodnji, prenosu i distribuciji električne energije, primenom analitičkih metoda za ispitivanje mineralnih izolacionih ulja. Radi na uvođenju novih metoda za ispitivanje alternativnih izolacionih fluida na bazi biljnih ulja. Bavi se istraživanjem u oblasti fenomena i mehanizama starenja i raspodele produkata degradacije u papirno-uljnom izolacionom sistemu, kao i istraživanjima u oblasti fenomena i mehanizama stvaranja elektroprovodnih sulfida metala kao nusprodukata degradacije papirno-uljne izolacije. U oblasti istraživanja na pronalaženju novih tehnoloških postupaka prerade mineralnih izolacionih ulja radila je na razvoju sledećih postupaka:

- Know-how tehnoloških postupaka re-rafinacije otpadnih mineralnih izolacionih ulja
- Know-how tehnološkog postupka za re-rafinaciju ulja koja sadrže korozivni sumpor
- Know-how tehnološkog postupka sušenja papirne izolacije transformatora čiji sud ne izdržava vakuum
- Know-how tehnološkog postupka za PCB dekontaminaciju kontaminiranih transformatora.

Članstvo u domaćim i međunarodnim organizacijama

Jelena Lukić je predsednik komiteta KSN 10: Fluidi u elektroteničkoj primeni.

Kao delegat nacionalnog komiteta Srbije u međunarodnoj Internacionalnoj Elektrotehničkoj Komisiji, tehnički komitet 10 – Fluidi u Elektrotehnici (IEC TC 10) aktivno učestvuje u radu sedam IEC TC 10 radnih grupa.

U međunarodnom udruženju velikih električnih mreža – CIGRE Jelena Lukić je aktivan član u nekoliko radnih grupa CIGRE A2 (transformatori) A2.32. i CIGRE D1 (materijali i savremene tehnologije). Takođe u internacionalnoj elektrotehničkoj komisiji – IEC TC 10 Fluidi u Elektrotehnici aktivno učestvuje u više radnih grupa koje rade na reviziji ili izradi novih standardnih metoda ispitivanja izolacionih ulja.

Maja 2009 godine, Jelena Lukić postaje medijator (eng. convenor) radne grupe CIGRE A2.40: „Copper sulphide long-term mitigation and risk assessment“. Jelena Lukić je član međunarodne CIGRE savetodavne grupe, CIGRE SC A2 komiteta od 2009 godine. Septembra 2011 godine postaje član za vezu (eng. “liaison officer”) međunarodne elektrotehničke komisije - IEC TC 10 i CIGRE SC A2 (Transformatori).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јелена М. Лукић

број индекса _____

Изјављујем

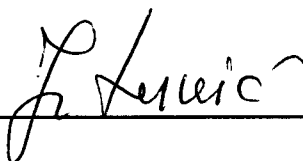
да је докторска дисертација под насловом

**ПРОЦЕСИ ДЕГРАДАЦИЈЕ ПАПИРНО-УЉНЕ ИЗОЛАЦИЈЕ ЕНЕРГЕТСКИХ
ТРАНСФОРМАТОРА И РАФИНАЦИЈА ДЕГРАДИРАНИХ МИНЕРАЛНИХ
ИЗОЛАЦИОНИХ УЉА ЕКСТРАКЦИЈОМ ТЕЧНО-ТЕЧНО СА Н-МЕТИЛ-2-
ПИРОЛИДОНОМ**

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

Потпис докторанда

У Београду, __26.06.2013._____



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора ____ Јелена М. Лукић _____

Број индекса _____

Студијски програм _докторска дисертација_____

Наслов рада __ ПРОЦЕСИ ДЕГРАДАЦИЈЕ ПАПИРНО-УЉНЕ ИЗОЛАЦИЈЕ
ЕНЕРГЕТСКИХ ТРАНСФОРМАТОРА И РАФИНАЦИЈА ДЕГРАДИРАНИХ
МИНЕРАЛНИХ ИЗОЛАЦИОНИХ УЉА ЕКСТРАКЦИЈОМ ТЕЧНО-ТЕЧНО СА
Н-МЕТИЛ-2-ПИРОЛИДОНОМ

Ментор __ проф.Др. Душан Антоновић _____

Потписани/а ____ Јелена М. Лукић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, _26.06.2013._____



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

ПРОЦЕСИ ДЕГРАДАЦИЈЕ ПАПИРНО-УЉНЕ ИЗОЛАЦИЈЕ ЕНЕРГЕТСКИХ
ТРАНСФОРМАТОРА И РАФИНАЦИЈА ДЕГРАДИРАНИХ МИНЕРАЛНИХ
ИЗОЛАЦИОНИХ УЉА ЕКСТРАКЦИЈОМ ТЕЧНО-ТЕЧНО СА Н-МЕТИЛ-2-
ПИРОЛИДОНОМ

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, __26.06.2013._____

