

Rešavanje problema eksploatacije transformatora sa korozivnim sumporom desulfurizacijom ulja primenom jake neorganske baze i organskog rastvarača

Dejan Kolarski¹, Jelena Janković¹, Draginja Mihajlović¹, Neda Kovačević¹, Jelena Lukić¹

¹ Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički institut 'Nikola Tesla', Koste Glavinića 8a,

11000 Beograd, Srbija

dejan.kolarski@ieent.org

Kratak sadržaj: Jedan od značajnih rizika havarije energetskih transformatorima je prisustvo korozivnih sumpornih jedinjenja u mineralnom izolacionom ulju od kojih je dibenzil-disulfid (DBDS) najpoznatije i najrasprostranjenije korozivno jedinjenje sumpora. Havarije transformatora usled prisutnih korozivnih jedinjenja sumpora u ulju i to najčešće dibenzil disulfide jedinjenja koje ima izražen afinitet za stvaranje elektro-provodnih bakar (I) sulfida (Cu_2S) bile su manifestovane u najvećem broju slučajeva kao međuzavojni proboj čvrste izolacije, električna pražnjenja i proboj kroz ulje. Nastali bakar (I) sulfid je jedinjenje koje se ne rastvara u ulju, provodi električnu energiju i može da se taloži na papirnoj izolaciji transformatora pri čemu nastaju elektroprovodne staze između navojaka namotaja i dolazi do proboja čvrste izolacije namotaja, odnosno havarije transformatora. Za rešavanje problema korozivnosti ulja razvijeno je nekoliko tehnoloških postupaka obrade korozivnog ulja. Primenom tehnologije desulfurizacije koju je razvio Elektrotehnički institut 'Nikola Tesla' omogućeno je efikasno uklanjanje DBDS-a i produkata starenja iz mineralnog izolacionog ulja.

Cljučne reči: korozivni sumpor, DBDS, korozija, desulfurizacija, mineralno izolaciono ulje, energetski transformatori, izolacioni fluidi

1. Uvod

Eksploatacija mineralnih izolacionih ulja koja u svom sastavu sadrže korozivna sumporna jedinjenja je visoko rizična. Ulja koja sadrže korozivna i reaktivna sumporna jedinjenja, mogu reagovati sa bakrom i srebrom (namotaji, kontakti regulatora napona) pri čemu dolazi do taloženja elektroprovodnih sulfida metala.

U zavisnosti od porekla i sastava sirove nafte od koje se dobija izolaciono ulje, kao i procesa rafinacije ulja, u ulju može biti prisutno i nekoliko stotina različitih sumpornih jedinjenja različite reaktivnosti (tabela 1).

U zavisnosti od hemijske strukture sumpornih jedinjenja prisutnih u sirovoj nafti, jedinjenja sumpora se mogu podeliti u pet grupa. Iz tabele 1 se uočava da su elementarni sumpor i merkaptani najreaktivnija sumporna jedinjenja prisutna u mineralnom izolacionom ulju, nakon čega ih prate disulfidi i sulfidi dok se tiofeni smatraju najstabilnijim sumpornim jedinjenjima.

Tabela 1. Klasifikacija sumpornih jedinjenja prisutnih u sirovoj nafti [3]

Naziv	Reaktivnost
Elementarni sumpor	Veoma reaktivan
Merkaptani	Veoma reaktivan
Disulfidi	Reaktivan
Sulfidi	Reaktivan
Tiofen	Stabilan

U nekorišćenim uljima nove generacije nakon rafinacije nisu prisutna korozivna (veoma reaktivna) jedinjenja, ali su prisutni sulfidi i tiofeni najčešće u veoma niskim koncentracijama (do 30 mg/kg). Međutim, ulja koja su bila proizvedena pre devedesetih godina prošlog veka nisu bila dubinski rafinisana kao ulja nove generacije, što znači da su u svom sastavu imala veći sadržaj sumpornih jedinjenja, uz prisustvo i nekih vrsta disulfida. Visoko reaktivna-korozivna jedinjenja mogu nastati degradacijom gore pomenutih reaktivnih jedinjenja, tokom eksploatacije ili primenom postupka regeneracije ulja sa reaktivirajućim adsorbentima. Visoko reaktivni merkaptani i elementarni sumpor mogu izazvati koroziju metala na nižim temperaturama. [3]

Elementarni sumpor, S_8 , i merkaptani su korozivni prema bakru i srebru na nižim temperaturama, posebno prema srebru, dok ostala sumporna jedinjenja su potencijalno korozivna tj. reaguju tek na povišenim temperaturama u određenim uslovima.

Reaktivni disulfidi se mogu detektovati u uljima koja se nalaze u eksploataciji, prema standardu IEC 62535 i ASTM D 1275-15. Od 2012 godine nova ulja ne mogu da sadrže reaktivne disulfide uključujući i DBDS, jer su uvedene nove metode ispitivanja korozivnosti ulja.

Utvrđeno je da mnoga ulja koja pokazuju korozivne karakteristike u svom sastavu sadrže značajne koncentracije DBDS-a, jedinjenje koje ima izraženu

reaktivnost za stvaranje Cu_2S na površini bakarnog provodnika ili na površini papirne izolacije.

Prema modelu koji opisuje formiranje bakar (I) sulfida, pretpostavka je da bakar (I) sulfid nastaje konsekutivnom reakcijom. U prvom koraku dolazi do formiranja kompleksa bakra sa jedinjenjima u ulju, apsorpcijom tog kompleksa u papirnoj izolaciji u drugom koraku dolazi do dekompozicije kompleksa pri čemu se formira bakar (I) sulfid. [8]

Drugi mehanizam podrazumeva direktnu reakciju između sumpora i metala (solid state reaction), pri čemu sumpor može biti elementarni ili sumpor oslobođen nakon kidanja disulfidne ili neke druge veze sumpora u ugljovodonicima.

Za bolje razumevanje mehanizma formiranja bakar sulfida u papiru neophodno je imati više informacija o afinitetu ulja da rastvara bakar i gradi uljno-rastvorne komplekse. Rastvaranje bakra u ulju predstavlja neophodan korak u reakciji formiranja bakar sulfida u papiru, stoga je afinitet ulja prema bakru za stvaranje kompleksnih jedinjenja veoma važno pitanje [9]. Sa druge strane važno je i poznavanje afiniteta različitih tipova sumpornih jedinjenja prema metalima i mogućih reakcija sumpora na površinama metala. U praksi se pored taloženja bakar sulfida u papiru pokazalo kao veoma važno pitanje i taloženje srebro sulfida na površini posrebnih kontakata regulatora napona. Ova reakcije se odvija po drugom, gore navedenom mehanizmu.

S obzirom da je DBDS bilo najzastupljenije korozivno jedinjenje sumpora u uljima energetskih transformatora koji su bili havarisani, međunarodni standardi su revidirani uvođenjem novih metoda za ispitivanje korozivnosti ulja.

U skladu sa međunarodnim standardima, sadržaj DBDS-a u novim uljima je limitiran na 5 mg/kg (revidirana specifikacija za nova mineralna izolaciona ulja, IEC 60296 u koju je uveden novi test korozivnosti ulja IEC 62535 i metoda za kvantifikaciju DBDS, IEC 62697-1).

2. Rešavanje problema eksploatacije korozivnih ulja

Tehnike za rešavanje problema eksploatacije transformatora sa korozivnim uljem se mogu podeliti na privremene i trajne.

Dodatak metal pasivatora je privremena mera rešavanja problema eksploatacije transformatora sa korozivnim uljem. Naime, metal pasivatori su jedinjenja koja imaju za cilj da "pasiviraju bakar" i tako onemoguće reakciju bakra sa korozivnim jedinjenjima sumpora. Međutim dodatak ovih jedinjenja ne predstavlja trajno rešenje jer se njihova koncentracija u ulju vremenom smanjuje. U transformatorima koji imaju problem pregrevanja ova tehnika je vrlo ograničenog dometa i efikasnosti usled degradacije metal pasivatora.

Tehnike za trajno rešavanje problema korozivnog sumpora u izolacionom ulju su: zamena korozivnog ulja ili tretman korozivnog ulja. Tretmani korozivnih ulja, kojima se korozivna sumporna jedinjenja trajno uklanjaju iz

ulja su se pokazali ekonomski opravdani u odnosu na zamenu ulja. Tehnike za trajno rešavanje korozivnog sumpora mogu se podeliti u dve grupe:

- Tehnološki postupci zasnovani na uklanjanju korozivnih sumpornih jedinjenja
- Postupci zasnovani na konverziji jedinjenja sumpora
- Moguće su i njihove kombinacije

Jedna od tehnika uklanjanja korozivnih sumpornih jedinjenja iz mineralnih izolacionih ulja je tretman korozivnog ulja adsorbentima. Prednosti ovog postupka je mogućnost izvođenja on-line, dok je transformator u radu međutim ovi procesi su često dugotrajni što predstavlja značajan nedostatak.

Tretman sa jakom neorganskom bazom i organskim rastvaračem je tehnika koja pripada tehnološkoim postupcima zasnovanim na konverziji sumpornih jedinjenja a obično se primenjuje za uklanjanje polihlorovanih bifenila (PCB-a) iz transformatorskih ulja, ali je potvrđena kao visoko efikasna u uklanjanju korozivnih disulfida, pre svega DBDS.

Reaktivni disulfidi uključujući i DBDS mogu se uspešno ukloniti primenom postupka desulfurizacije koji uključuje primenu jake neorganske baze (KOH) rastvorene u organskom rastvaraču, polietilen glikolu (PEG-u).

3. Primena tehnologije desulfurizacije korozivnih mineralnih izolacionih ulja sa KOH i PEG u mobilnom postrojenju na terenu

Postupak desulfurizacije korozivnog mineralnog izolacionog ulja sa jakom neorganskom bazom (KOH) i organskim rastvaračem (PEG) koji je razvijen u Elektrotehničkom institutu 'Nikola Tesla' pokazao se veoma efikasnim za uklanjanje reaktivnih disulfida uključujući i DBDS.

Tokom tretmana vrši se i regeneracija ulja čime su poboljšane fizičko-hemijske i električne karakteristike izolacionog ulja. Mobilno postrojenje za desulfurizaciju korozivnih mineralnih izolacionih ulja sastoji se iz tri osnovne jedinice:

- Reaktorska sekcija
- Sekcija za regeneraciju ulja i
- Sekcija za filtriranje, sušenje u degazaciju ulja

Pre tretmana korozivnog ulja kompleks KOH/PEG je neophodno pripremiti, a priprema ovog kompleksa se sastoji mešanjem KOH-a sa PEG-om na povišenoj temperaturi, iznad 100°C tokom 6h.

KOH-PEG kompleks predstavlja viskoznu tamnu tečnost koja je nerastvorljiva u mineralnom izolacionom ulju sa znatno većom gustinom od ulja. Nakon spajanja ulja i reagensa, reagens se izdvaja na dnu suda, dok ulje ostaje na površini, da bi došlo do hemijske reakcije i uklanjanja korozivnih

sumpornih jedinjenja neophodno je vršiti intenzivno mešanje ulja i reagensa, na temperaturama od 120-130 °C.

3.1 Desulfurizacija primenom KOH/PEG u mobilnom postrojenju za desulfurizaciju korozivnih mineralnih izolacionih ulja

U mobilnom postrojenju za desulfurizaciju korozivnih izolacionih ulja od 2016. godine do 2021. godine uspešno je uklonjen korozivan sumpor iz 46 energetskih transformatora različitog naponskog nivoa, ukupna količina obrađenog ulja iznosila je oko 260 tona. Kod svih 46 transformatora efikasno je uklonjen DBDS, što je i potvrđeno rezultatima ispitivanja korozivnosti ulja nakon primenjenog postupka, prema IEC 62535 standardu, na osnovu čega su sva ulja ocenjena kao "nekorozivna".

Pored testa korozivnosti ulja, kod 7 energetskih transformatora izvršena je kvantifikacija DBDS-a pre i nakon postupka (tabela 2), čime je potvrđena visoka efikasnost procesa u uklanjanju DBDS-a.

Tabela 2. Kvantifikacija DBDS pre i nakon desulfurizacije

Transformator br.	DBDS, [mg/kg] pre desulfurizacije	DBDS, [mg/kg] nakon desulfurizacije
1	74.3	n.d.
2	36.0	n.d.
3	37.8	n.d.
4	25.0	n.d.
5	32.0	n.d.
6	62.0	n.d.
7	16.0	n.d.

n.d. – nije detektovano

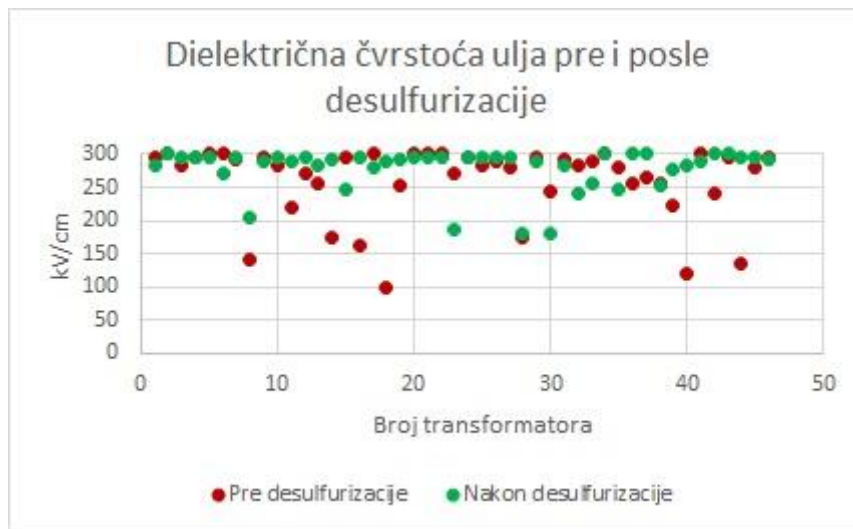
Radi potvrde efikasnosti primenjene tehnologije desulfurizacije, provere da li dolazi do resorpcije DBDS-a iz papirne izolacije i konačne provere pogonskog stanja ulja i transformatora vrši se provera sadržaja DBDS u ulju.

Kod 2 energetska transformatora izvršena je kvantifikacija DBDS i nakon dužeg vremena od izvršene obrade, i rezultati ukazuju da je koncentracija DBDS-a (tabela 3), kod oba energetska transformatora ispod dozvoljene granične vrednosti propisane standardom za nova ulja prema IEC 60296 (ispod 5 ppm).

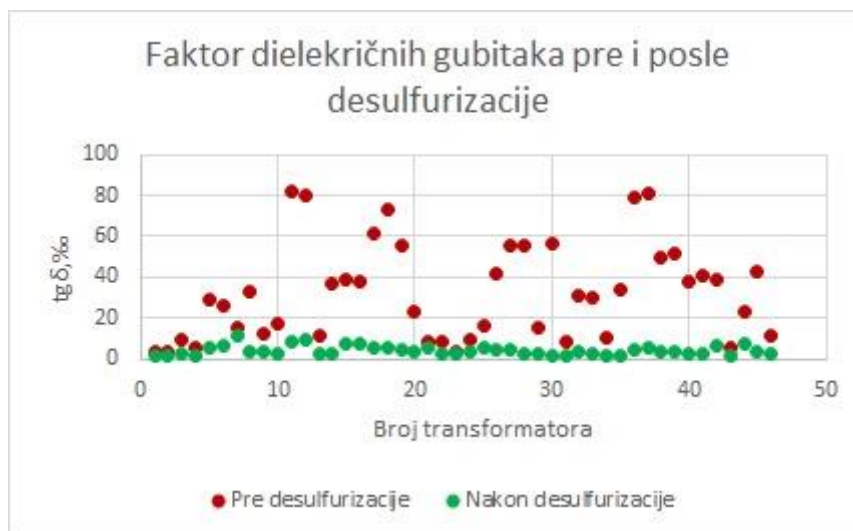
Tabela 3. Kvantifikacija DBDS-a nakon dužeg vremena od izvršene obrade ulja

DBDS, [mg/kg]	Transformator 1	Transformator 2
Pre	129.1	39.7
Nakon 8 meseci	4.95	1.47
Nakon 15 meseci	4.27	1.88
Nakon 19 meseci	4.48	1.41
Nakon 2.5 godine	4.11	1.4
Nakon 4 godine	4.9	1.46

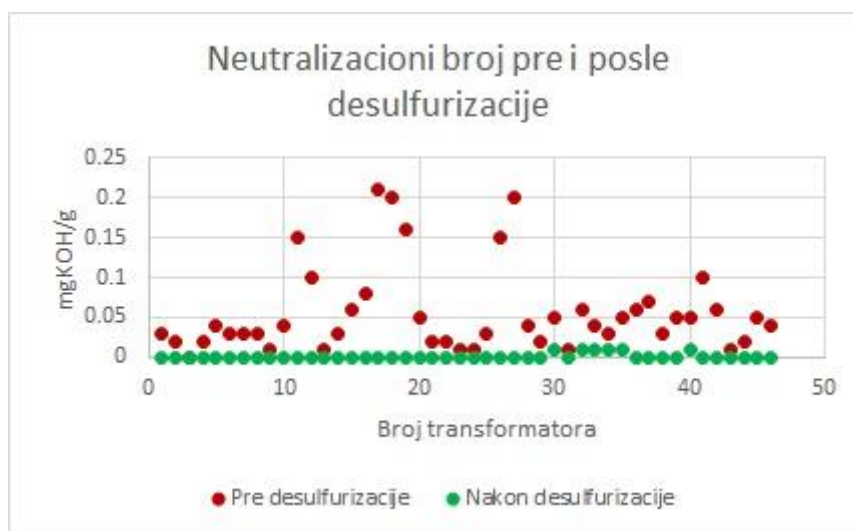
Rezultati ispitivanja karakteristika ulja pre i nakon procesa ukazali su na visoku efikasnost procesa u uklanjanju produkata starenja iz ulja. Nakon procesa, uočava se poboljšanje svih karakteristika ulja (dielektrične čvrstoće, faktora dielektričnih gubitaka, sadržaj kiselina i međupovršinskog napona) što ukazuje na to, da se primenjenim procesom postiže visok stepen rafinacije ulja kao i da se transformatori vraćaju u pogon sa poboljšanim izolacionim karakteristikama ulja (grafici 1,2, 3 i 4).



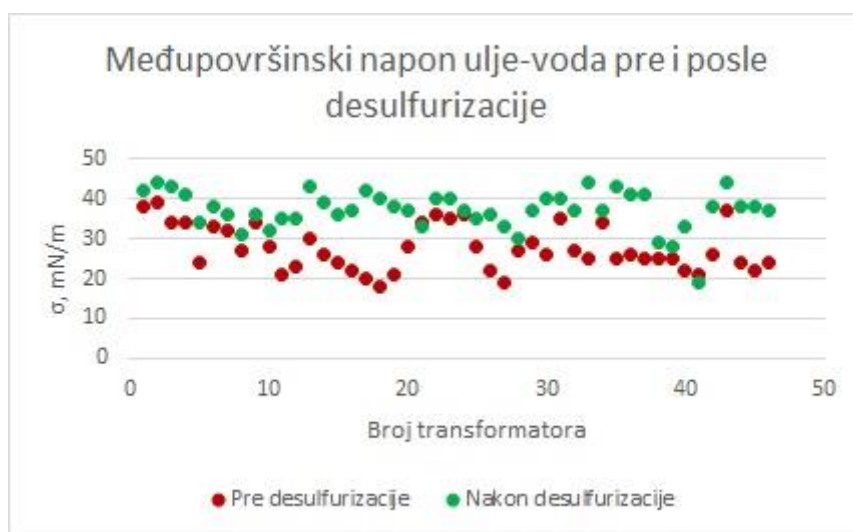
Slika 1. Dielektrična čvrstoća ulja pre i nakon desulfurizacije



Slika 2. Faktor dielektričnih gubitaka pre i nakon desulfurizacije



Slika 3. Neutralizacioni broj ulja pre i nakon desulfurizacije



Slika 4. Međupovršinski napon ulje-voda pre i nakon desulfurizacije

3.2 Desulfurizacija korozivnog ulja na temperaturama ispod 100°C

U cilju optimizacije procesa i istraživanja mogućnosti rada na nižim temperaturama i kraćim vremenom tretmana, urađeni su postupci desulfurizacije ulja sa približno jednakom početnom koncentracijom DBDS-a na sledećim temperaturama, 48°C, 70°C i 95°C u mobilnom postrojenju Instituta 'Nikola Tesla'.

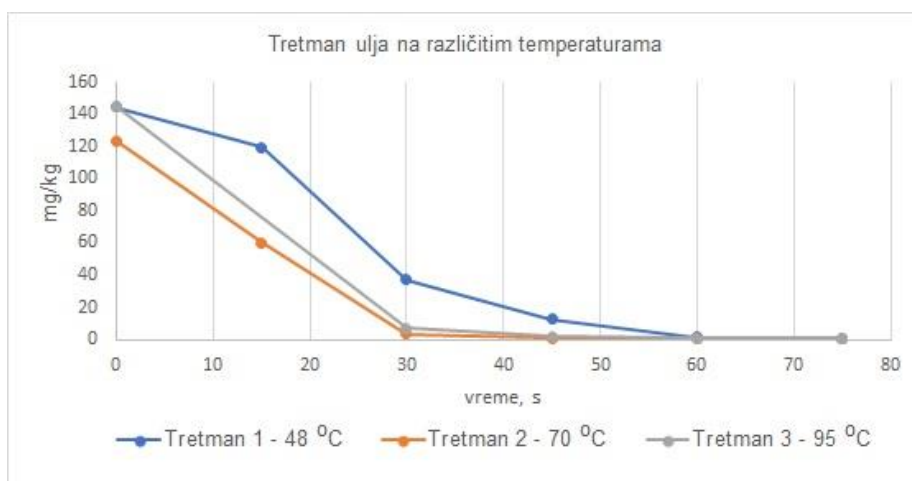
Vreme trajanja svakog tretmana iznosilo je 30 min. Uzorci su uzimani u sledećim periodama: početni uzorak, 15s, 30s, 45s, 60s 75s i 5 min. Koncentracije DBDS-a su kvantifikovane prema metodi IEC 62697-1 a dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4 i na slici 5. [5]

Tabela 4. Pregled rezultata desulfurizacije izolacionog ulja u mobilnom postrojenju na različitim temperaturama [5]

Vreme	Tretman br. 1 T=48°C, DBDS, [mg/kg]	Tretman br. 2 T=70 °C, DBDS, [mg/kg]	Tretman br. 3 T=95 °C, DBDS, [mg/kg]
početno	144.6	123.6	144.9
15s	119.4	60.2	/
30s	36.9	3.6	7.1
45s	12.5	0.84	1.79
60s	1.48	1.06	0.98
75s	0.96	0.7	0.99
5 min	0.85	0.5	0.99

Na osnovu tabele 4 i slike 5 uočava se da je nakon samo 60s od početka reakcije koncentracija DBDS-a sa oko 120 – 140 mg/kg pala na ispod 2 mg/kg, dok je na višim temperaturama taj pad i brži. [5]

Kod tretmana 2, početna koncentracija je niža za oko 20 mg/kg što je verovatno uticalo da rezultat nakon 30s od početka reakcije bude bolji u odnosu tretmane br. 1 i 3. [5]



Slika 5. Poređenje rezultata desulfurizacije ulja na različitim temperaturama

Prikazani rezultati ukazuju na visoku efikasnost primenjenog postupka čak i na temperaturi reakcije ispod 100°C u veoma kratkom vremenu, što daje značajne mogućnosti za optimizaciju procesa u narednom radu.

4. Zaključak

Mnoge havarije u energetskim transformatorima su povezane sa prisustvom korozivnih sumpornih jedinjenja u mineralnom izolacionom ulju od kojih je dibenzil-disulfid (DBDS) najpoznatije i najrasprostranjenije sumporno jedinjenje.

Na osnovu prikazanih rezultata pre i nakon desulfurizacije i nalivanja transformatora može se konstatovati da se primenom tehnologije desulfurizacije korozivnih izolacionih ulja koju je razvio Elektrotehnički institut 'Nikola Tesla' dobija nekorozivno ulje sa poboljšanim fizičko-hemijskim i električnim karakteristikama, koje se može dalje upotrebljavati u električnoj opremi. Time se postiže smanjenje rizika eksploatacije i produženje životnog veka transformatora.

Literatura

- [1] Velinka Pejović Hemija u elektroenergetici - transformatorska ulja, Elektrotehnički institut 'Nikola Tesla' maj 2005.
- [2] Studija za Elektroprivredu Srbije, "Sprečavanje posledica udesnih situacija u transformatorskim postrojenjima javno preduzeće EPS i regeneracija za ponovno korišćenje mineralnih transformatorskih ulja primenom domaćeg sorbenta i tehnologije", Elektrotehnički institut 'Nikola Tesla', 2015.
- [3] L. Lewand, S. Red, "Destruction of dibenzyl disulfide in transformer oil", 2008 Doble Engineering Company - *75th Annual International Doble Client Conference*
- [4] J. Lukić, J. Jankovic, J. Radomirovic, D. Mihajlovic, V. Ivancevic, S. Milosavljevic, "Silver Corrosion Mitigation – Solutions for Extension of Transformer Life", *Tech Con SE Asia*, Kuala Lumpur, Malasya, 10. - 11. Apr, 2017.
- [5] D. Kolarski, "Desulfurizacija mineralnih izolacionih ulja primenom kalijumhidroksida i polietilenglikola" – završni ispit, Tehnološko-metalurški fakultet Univerzitet u Beogradu, završni ispit Septembar 2021.
- [6] L. Lewand, "The role of corrosive sulfur in transformers and transformer oil", *Proceedings of the Sixty-Ninth Annual International Conference of Doble Clients*, Boston, MA, Insulating Materials Session, 2002
- [7] *Copper Sulphide Long-term Mitigation and Risk Assessment*, CIGRE TB 625, July 2015. <https://e-cigre.org/publication/625-copper-sulphide-long-term-mitigation-and-risk-assessment>
- [8] *Copper sulphide in Transformer Insulation*, CIGRE TB 378, April 2009. <https://e-cigre.org/publication/378-copper-sulphide-in-transformer-insulation>
- [9] J.Lukic, D.Nikolic, V.Mandic, S.Milosavljevic, A.Orlovic, "Phenomenon of copper sulphide deposition in the paper: influential factors, precursors and metal passivators", *Tech-Con Asia Pacific*, Sidnej, Australija, April 2012.

Abstract. Most power transformer failures are associated with the presence of corrosive sulfur compounds in mineral insulating oil, of which dibenzyl disulfide (DBDS) is the best known and most widespread corrosive sulfur compound. The oil of failed transformers usually contained DBDS, a compound with a pronounced affinity for the formation of copper (I) sulfide (Cu₂S). Copper (I) sulfide is a compound that does not dissolve in oil, conducts electricity, and can be deposited on the paper insulation or copper conductor of the transformer. Created conductive paths between the windings can initiate turn-to-turn breakdown and failure of the transformer. Several technological procedures have been developed as a solution to oil corrosivity. The application of desulfurization technology developed by the Electrical Engineering Institute 'Nikola Tesla' enables the efficient removal of DBDS and aging products from mineral insulation oils.

Keywords: corrosive sulfur, DBDS, corrosion, desulfurization, mineral insulating oil, power transformers, insulating fluids.

Solving the Problem of Exploitation of Transformers with Corrosive Sulfur by Oil Desulfurization Using a Strong Inorganic Base and Organic Solvent

Dejan Kolarski, Jelena Janković, Draginja Mihajlović, Neda Kovačević, Jelena Lukić

Rad primljen u uredništvo: 01.11.2021. godine.

Rad prihvaćen: 03.12.2021. godine.

