

Kinetika reakcije elementarnog sumpora i srebra u sintetskim estrima i poređenje sa mineralnim uljima

Milica Đukić¹, Jelena Lukić¹, Jelena Janković¹, Dejan Kolarski¹

¹ Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički institut Nikola Tesla, Koste Glavinića 8a,
11000 Beograd, Srbija

milica.djukic@ieent.org

Kratak sadržaj: Decenijama unazad, smatralo se da je problem korozivnog sumpora isključivo vezan za mineralna ulja. No, najnoviji slučajevi iz industrije opovrgli su ovu pretpostavku. Prisustvo elementarnog sumpora u izolacionom ulju izaziva koroziju srebrnih kontakata i posledično rezultuje havarijom energetskih transformatora. Cilj rada je utvrđivanje kinetike reakcije elementarnog sumpora i srebra u sintetskom estru u temperaturnom opsegu 120-180°C. Rezultati pokazuju da kinetika reakcije srebra i elementarnog sumpora sledi zakon prvog reda. Uporedna analiza posmatrane reakcije u sintetskom estru i u mineralnom ulju, u definisanom opsegu temperatura, pokazuje da se reakcija brže odigrava u sintetskom estru, zbog čega je i primena odgovarajućih mera vremenski ograničena.

Ključne reči: elementarni sumpor, korozija srebra, sintetski estri, energetski transformatori

1. Uvod

Primena sintetskih estara kao izolacionih tečnosti u energetskim transformatorima beleži ekspanziju usled uticaja Zelene agende i Direktive o industrijskim emisijama. Sintetski estri predstavljaju prvi izbor u uslovima kada je bezbednost od požara od ključnog značaja [1]. Zbog relativno kratkog istorijata, brojna svojstva i ponašanja sintetskih estara su nedovoljno istražena. Premda je problem korozivnog sumpora bio svojstven za mineralna ulja, nedavno je detektovano prisustvo elementarnog sumpora u mnogim transformatorima punjenim sintetskim estrima. Dugogodišnja istraživanja korozivnosti izolacionih tečnosti pokazala su da je elementarni sumpor izrazito reaktivan prema srebrnim komponentama transformatora [2]. Putevi kontaminacije sintetskih estara elementarnim sumporom još uvek nisu u potpunosti rasvetljeni. Procesi regeneracije uz upotrebu reaktivirajućih

adsorbenata, unakrsna kontaminacija u cisternama i rezervoarima, te retrofilovanje transformatorskih jedinica samo su neki od mogućih izvora [3].

Većina ispitanih uzoraka pokazala se korozivnim prema ASTM D1275-15 testu, što je potvrđeno i detektovanim nivoima elementarnog sumpora u ulju [4,5]. Prijavljeni slučajevi havarija energetskih transformatora izazvanih korozijom srebrnih teretnih regulacionih preklopki ukazali su da čak i niske koncentracije elementarnog sumpora mogu dovesti do formiranja naslaga srebro-sulfida [6]. Ovaj fenomen se može objasniti višestruko većom masom ulja u odnosu na dostupnu površinu srebrnih komponenti, što je posebno izraženo kod visokonaponskih transformatora. Kako bi se sprečila, korozija srebrnih komponenti, neophodno je sprovesti odgovarajuće mere [7]. Ipak, pokazano je da metal pasivatori, koji uspešno inhibiraju koroziju bakra, nemaju isto dejstvo u slučaju srebra [8].

Progresivno formiranje korozivnih naslaga srebro sulfida čak i na niskim radnim temperaturama, podstaklo je detaljnije istraživanje kauzalnih odnosa i faktora koji kontrolišu ovaj proces. Opasnost po performanse transformatora leži u mogućnosti da se fragmenti sulfidnih naslaga otkinu i difunduju do zona električnog naprežanja. Budući da naslage srebro-sulfida pokazuju poluprovodna svojstva, oni mogu izazvati električna pražnjenja i posledično dovesti do električnog proboja. Mehanizam reakcije elementarnog sumpora i srebra u mineralnom ulju je već istražen [9-12], dok mehanizam iste reakcije u sintetskom estru nije ispitan. Rad se bavi analizom kinetike reakcije elementarnog sumpora i srebra u sintetskom estru kao izolacionom fluidu u cilju boljeg razumevanja uslova pod kojima dolazi do nastajanja provodnih korozivnih naslaga. Izlaganje srebrne pločice sintetskom estru koji sadrži elementarni sumpor u laboratorijskim uslovima sprovedeno je radi simulacije makroskopskog procesa degradacije srebrnih komponenti u transformatoru.

2. Rezultati

2.1. Metode i materijali

U eksperimentalnom radu, korišćeni su sledeći materijali i reagensi: Elementarni sumpor u prahu kompanije Sigma Aldrich (St. Louis, MO, SAD), srebrne pločice (99,9% čistoće), difenil-disulfid (DPDS, 99%, Merck, Nemačka), uzorci sintetskog estra iz eksploatacije kojima je dodat elementarni sumpor u koncentraciji od oko 5 ppm. U metodi za određivanje sadržaja elementarnog sumpora upotrebljen je toluen kao rastvarač.

Uzorak sintetskog estra sa početnom koncentracijom S_8 od oko 5 ppm dobijen je dodavanjem tačno određene količine sumpora u prahu u odgovarajuću zapreminu sintetskog estra. Pre eksperimenta, srebrne pločice su polirane karbidnom pastom, isprane heksanom i osušene. Tako pripremljene pločice, dimenzija $25 \times 6 \times 0.5$ mm, uronjene su u ASTM D1275 boce sa 220 ml sintetskog estra sa oko 5 ppm S_8 , (Slika 1), nakon čega su uzorci inertizovani azotom 5 minuta i stavljeni u peć na starenje. Eksperimenti su izvođeni na temperaturama 120°C, 140°C, 150°C, 165°C i

180°C. Kontinualnim uvođenjem azota u peć sprečen je prodor kiseonika u eksperimentalno okruženje [9,10].

Uzorkovanje je vršeno u tačno određenim vremenskim intervalima kako bi se zabeležio utrošak elementarnog sumpora u sintetskom estru tokom testa. Po završetku eksperimenta, pločice su izvađene, odmašćene petrol-etrom i osušene.

Tačne koncentracije elementarnog sumpora u sintetskom estru određene su pomoću gasnog hromatografa sa detektorom zahvata elektrona (GC-ECD, Agilent 7890B, Agilent Technologies, Inc., Wilmington, DE, USA), u skladu sa standardom IEC TR 62697 – 3. Limit detekcije (LOD) metode za određivanje sadržaja elementarnog sumpora u sintetskom estru je 0.05 ppm. Hemijski sastav i morfologija srebrnih pločica pre i nakon eksperimenata su proučavani pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM, JEOL JSM-6610LV, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) sa Oxford X-Max spektrometrom sa energijskom disperzijom (EDS).



Slika 1. Eksperimentalni sistem

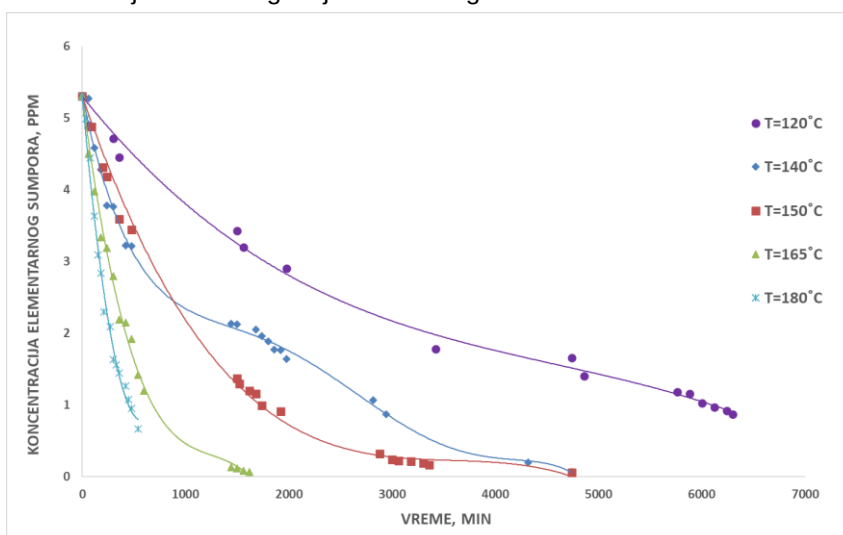
2.2. Reakcija elementarnog sumpora i srebra

Iako je fenomen korozije bakarnih komponenti u transformatorima temeljno izučavan na primeru mineralnih ulja, prekursori korozije srebrnih komponenti i dalje predstavljaju nepoznanicu. Radi utvrđivanja mehanizma koji dovodi do pojave korozivnih naslaga, neophodno je poći od kinetike reakcije između elementarnog sumpora i srebra. Poznavanje kinetike reakcije pruža uvid u ponašanje reagujućih supstanci pod različitim operativnim uslovima, što ima poseban značaj u slučaju strateških transformatora u mreži, kada neposredna inspekcija regulatora napona nije izvodljiva. Sledeća stehiometrijska jednačina ilustruje posmatranu hemijsku reakciju:



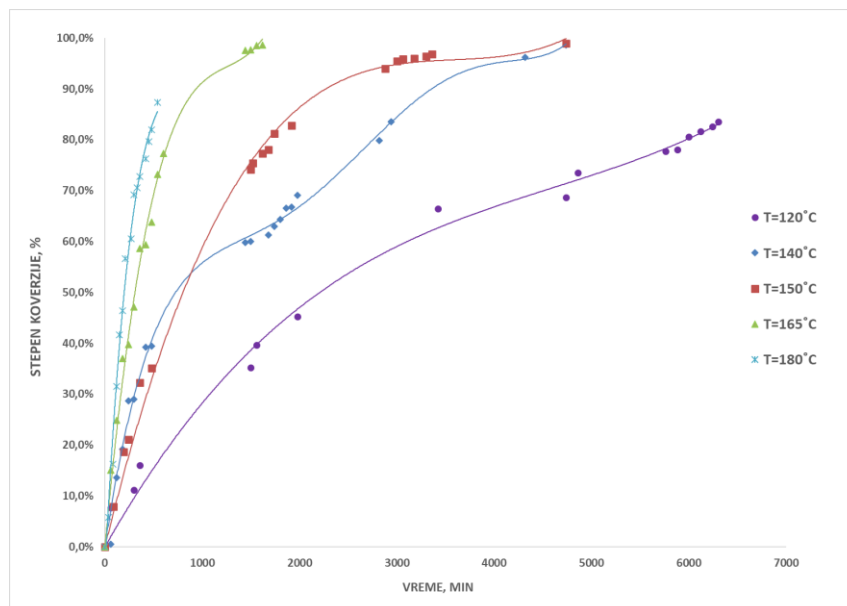
Jednačina (1) pokazuje da je za reagovanje 16 atoma srebra dovoljan samo jedan atom sumpora za formiranje srebro-sulfida, čime se reflektuje jaz u potrebnim količinama reagujućih vrsta.

Sledeći korak je ispitivanje vremenske zavisnosti koncentracije reaktanata i proizvoda reakcije. Reakcija između srebra i elementarnog sumpora praćena je na temperaturama od 120, 140, 150, 165 i 180 °C, u vremenskom periodu dovoljnom da više od 90 % sumpora iz ulja izreaguje. Tokom eksperimenta, uzorkovanje je vršeno u određenim vremenskim intervalima, u cilju praćenja sadržaja elementarnog sumpora. Kontinualni pad koncentracije elementarnog sumpora u estru je prikazan na Slici 2. Svega 27h na 165°C je bilo potrebno da koncentracija S_8 opadne do nivoa limita detekcije, dok je nešto oštiri pad zabeležen na 180°C. Nakon 105h na 120°C celokupna količina elementarnog sumpora u estru se utrošila što se direktno odrazilo na debljinu nastalog sloja korozivnog srebro sulfida.



Slika 2. Koncentracioni profil utroška elementarnog sumpora u temperaturnom opsegu 120-180°C

Na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka izvršen je proračun stepena konverzije, ilustrovan na Slici 3. Analiza stepena konverzije, tj. utroška elementarnog sumpora tokom trajanja testa pokazuje da reakcija dostiže najveću brzinu na 180 °C, što ukazuje na njen endotermni karakter. Kako temperatura eksperimentalnog sistema opada istovremeno se smanjuje i brzina odigravanja posmatrane oksido-redukcione reakcije.



Slika 3. Stepen konverzije S8 u Ag₂S u temperaturnom opsegu 120-180°C

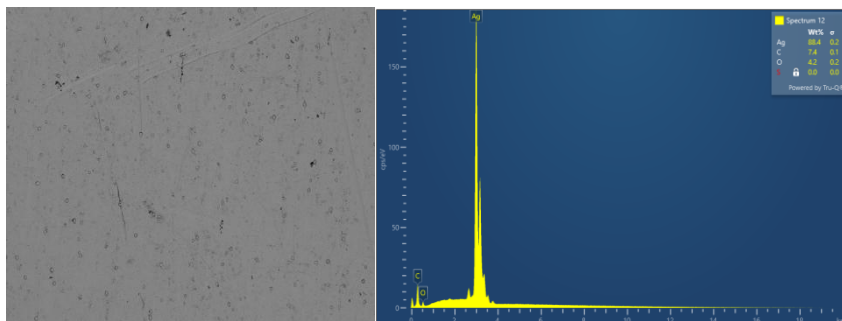
2.3. SEM-EDS analiza

Srebrne pločice pre i nakon eksperimenta na 150°C su prikazane na Slici 4. Posmatranjem se može uočiti da je pločica nakon 79 sati na 150 °C intenzivno korodirala, tj. sadrži značajne količine depozita srebro-sulfida.



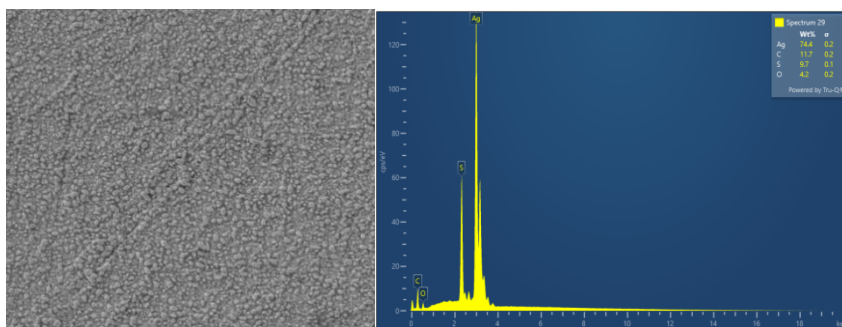
Slika 4. Srebrna pločica pre i nakon eksperimenta na 150°C

Primenjena je metoda skenirajuće-elektronske mikroskopije radi utvrđivanja prisustva sumpora u nastalom korozivnom sloju. Na Slici 4. su prikazani SEM-EDS snimci čiste srebrne pločice.

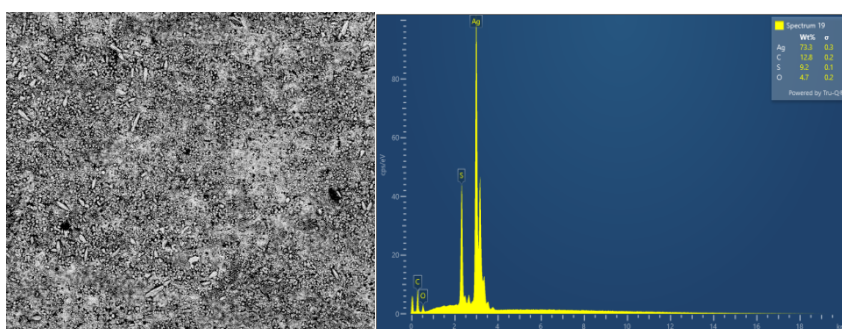


Slika 4. SEM mikrograf i EDS spektar čiste srebrne pločice

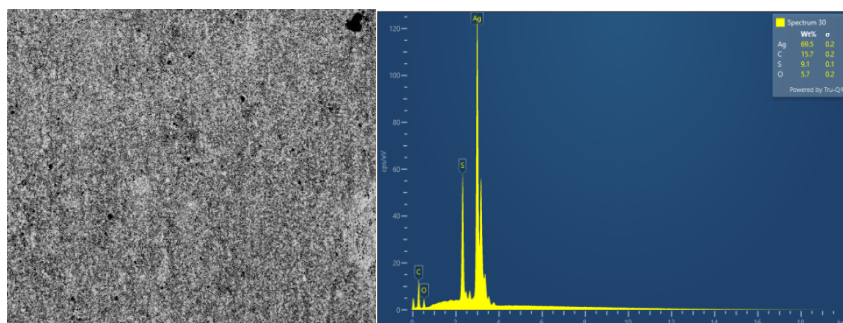
Na snimicima pločica nakon eksperimenata se može uočiti pojava granularnog sloja sa sitnim aglomeratima. Površina se odlikuje heterogenom strukturom, sa mikroporama i lokalnim zadebljanima, prikazano na Slikama 5 - 9, levo.



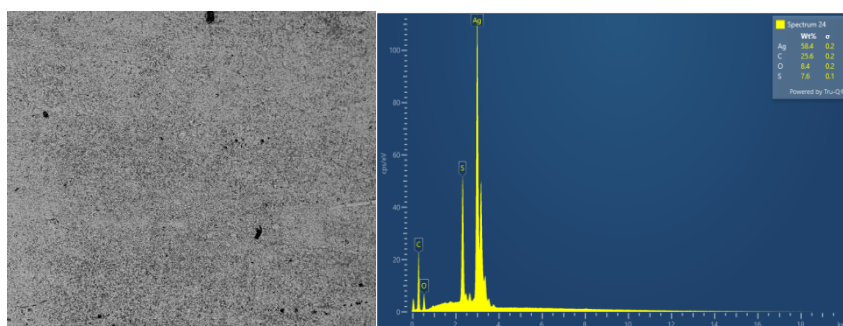
Slika 5. SEM mikrograf i EDS spektar srebrne pločice nakon 105h eksperimenta na 120°C



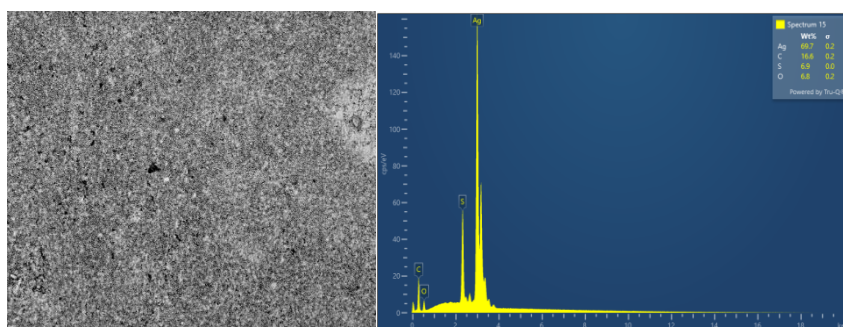
Slika 6. SEM mikrograf i EDS spektar srebrne pločice nakon 79h eksperimenta na 140°C



Slika 7. SEM mikrograf i EDS spektar srebrne pločice nakon 69h eksperimenta na 150°C



Slika 8. SEM mikrograf i EDS spektar srebrne pločice nakon 27h eksperimenta na 165°C



Slika 9. SEM mikrograf i EDS spektar srebrne pločice nakon 9h eksperimenta na 180°C

Tabela 1. Elementarni sastav površine srebrne pločice nakon eksperimenata

srebrna pločica nakon eksperimenta na temperaturi T, °C	sadržaj elemenata, mas. %			
	Ag	C	S	O
120	74,4	11,7	9,7	4,2
140	73,3	12,8	9,2	4,7
150	69,5	15,7	9,1	5,7
165	58,4	25,6	7,6	8,4
180	69,7	16,6	6,9	6,8

U Tabeli 1. je prikazan elementarni sastav površine srebrnih pločica nakon eksperimenata. Premda je svaki eksperiment otpočinjao sa istom količinom elementarnog sumpora, različito trajanje reakcije odrazilo se na varijacije u detektovanom procentu sumpora na pločici. U eksperimentima sprovedenim na 120 °C, 140 °C i 150 °C, koji su trajali duže (69–105 h), zabeležen je nešto veći sadržaj sumpora na površini pločice (9,7; 9,2 i 9,1 mas%), u poređenju sa eksperimentima na 165 °C i 180 °C sa kraćim vremenom trajanja (27h i 9h), gde je sadržaj sumpora bio u opsegu od 6,9 do 7,6 mas%. Porast udela C i O na EDS spektrima je posledica odigravanja procesa hidrolize i oksidacije sintetskih estara na datim eksperimentalnim temperaturama. Na kraju eksperimenta na 120°C detektovani maseni udeo sumpora na pločici je 9.7 %, dok je istovremeno koncentracija elementarnog sumpora u estru ispod limita detekcije, što sugeriše da je 5.3 ppm-a S₈ sa početka u potpunosti utrošeno na generisanje sulfidnih depozita.

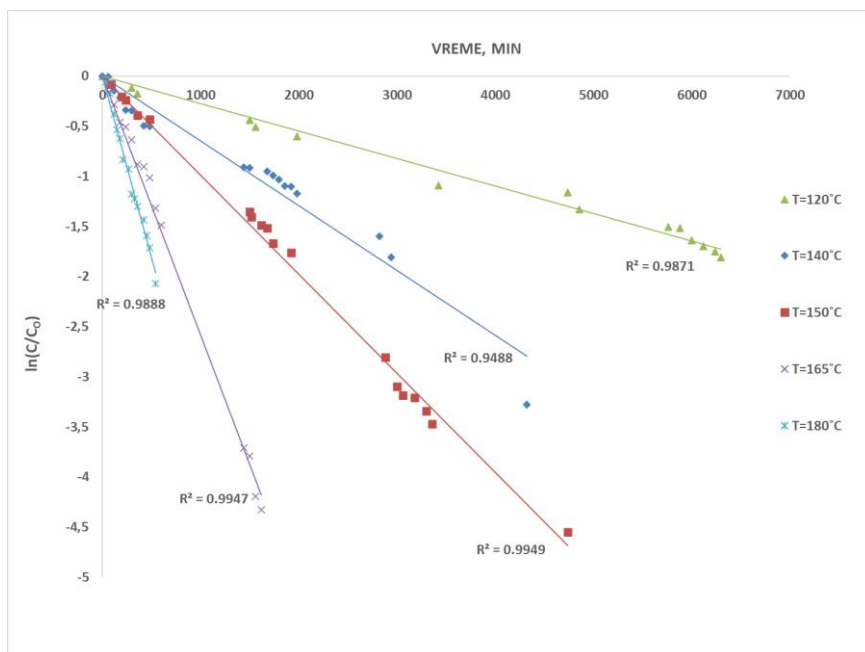
2.4. Kinetika reakcije

Određivanje reda reakcije predstavlja veoma važan korak u proučavanju kinetike, jer povezuje brzinu reakcije sa koncentracijom reaktanata. U nastavku je prikazano poređenje eksperimentalnih rezultata sa modelima za zakon I i II reda.

2.5. Zakon I reda

Sledeća jednačina predstavlja zakon prvog reda gde Co označava početnu koncentraciju elementarnog sumpora u reakcionoj smeši, ppm, dok se k odnosi na konstantu brzine reakcije, 1/min. Oznaka t simbolizuje vreme, min.

$$-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = k \cdot t \quad (2)$$



Slika 10. Grafički prikaz zakona prvog reda za reakciju između srebra i elementarnog sumpora u sintetskom estru

Zapaženo je odlično slaganje eksperimentalnih podataka sa modelom zakona prvog reda, predstavljeno na Slici 10. Najnovija studija o mehanizmima korozije srebra u mineralnom ulju otkriva da reakcija između Ag i S₈ sledi zakon prvog reda [9,10]. Isti trend je primećen i u sintetskom estru kao izolacionom medijumu.

Tabela 2. Konstanta brzine i koeficijent determinacije za zakon prvog reda

T, °C	k, min ⁻¹	R ²
120	0,0003	0,9871
140	0,0007	0,9488
150	0,001	0,9949
165	0,0026	0,9947
180	0,0036	0,9888

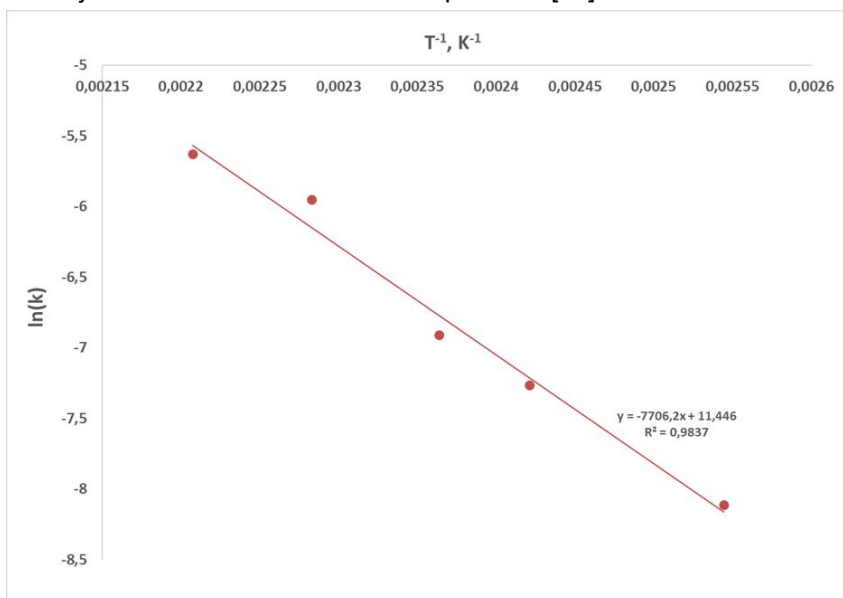
Vrednosti koeficijenta determinacije predstavljaju statističku meru koja pokazuje koliko se dobro eksperimentalni podaci uklapaju u model. Vrednosti R-kvadrata prikazane u Tabeli 2. bliske su jedinici, što potvrđuje pretpostavku da reakcija između S_8 i srebra prati zakon prvog reda. Sa porastom temperature raste i vrednost konstante brzine reakcije što dalje rezultuje ubrzanom potrošnjom S_8 u izolacionom medijumu.

2.6. Uticaj temperature na brzinu reakcije za zakon I reda

Temperatura je jedan od glavnih faktora koji utiču na odigravanje hemijske reakcije. Porast temperature će posledično usloviti povećanje učestalosti molekulskih sudara. Arenijusova jednačina opisuje kauzalnu vezu između temperature i brzine reakcije, prema izrazu:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (3)$$

Konstanta brzine reakcije je označena sa k (min^{-1}), E_a je energija aktivacije (kJ/mol), R je univerzalna gasna konstanta (8.314 J/mol/K), T je apsolutna temperatura (K) i A je Arenijusova konstanta. Energija aktivacije predstavlja minimalnu količinu energije potrebnu za iniciranje reakcije između reaktanata. U slučaju zakona I reda konstanta brzine ne zavisi od koncentracije reaktanata već samo od temperature [15].



Slika 11. Uticaj temperature na brzinu reakcije za kinetiku prvog reda

Analiziranjem Tabele 2. može se uočiti porast konstante brzine sa temperaturom, tako da brzina dostiže svoj maksimum na 180°C , kada je vreme trajanja reakcije redukovano na samo 9h. Mali skok temperature sa 140°C na 150°C će uzrokovati porast reakcione brzine sa $0,0007 \text{ min}^{-1}$ na $0,001 \text{ min}^{-1}$. Energija aktivacije se može izračunati na osnovu nagiba krive sa Slike 11, dok odsečak daje uvid u frekventnost sudara između molekula.

Vrednosti energije aktivacije i Arenijusove konstante su prikazani u Tabeli 3. Promene u konstanti brzine neposredno reflektuju osetljivost reakcije na promene temperature.

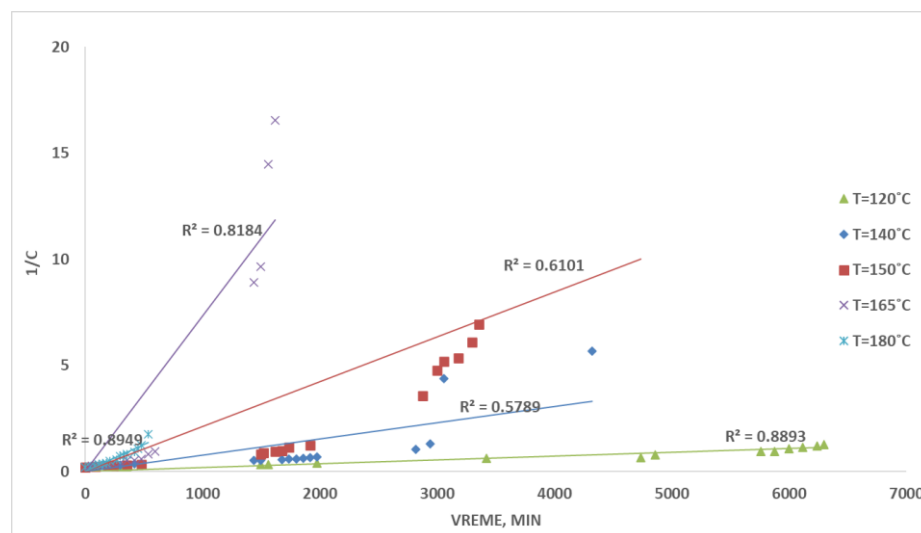
Tabela 3. Energija aktivacije i Arenijusova konstanta za kinetiku I reda

T, °C	k, min ⁻¹	A, min ⁻¹	Ea, kJ/mol	R ²
120	3,00E-04	93526,49	64,07	0,9837
140	7,00E-04			
150	1,00E-03			
165	2,60E-03			
180	3,60E-03			

2.7. Zakon II reda

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t \quad (4)$$

Jednačina ilustruje zakon II reda, gde Co predstavlja inicijalnu koncentraciju elementarnog sumpora u reakcionoj smeši, ppm, dok se k odnosi na konstantu brzine, m³/(g·min) [15].



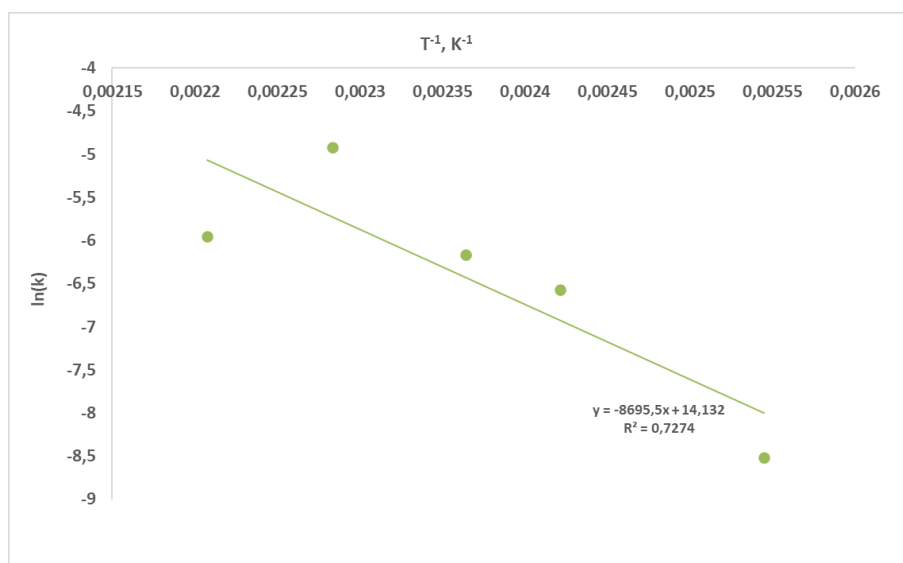
Slika 12. Grafički prikaz zakona II reda za reakciju između srebra i elementarnog sumpora u sintetskom estru

Tabela 4. Konstanta brzine i koeficijent determinacije za zakon drugog reda

T, °C	k, m ³ /(g*min)	R ²
120	0,0002	0,8893
140	0,0014	0,5789
150	0,0021	0,6101
165	0,0073	0,8184
180	0,0026	0,8949

Na Slici 12. se jasno uočava odstupanje eksperimentalnih podataka od modela II reda reakcije. Vrednosti koeficijenta determinacije su značajno udaljene od 1 reflektujući nepodudarnost sa zakonom II reda, prikazano u Tabeli 4.

2.8. Uticaj temperature na brzinu reakcije za zakon II reda



Slika 13. Uticaj temperature na brzinu reakcije za kinetiku drugog reda

Arenijusova jednačina za kinetiku drugog reda ilustrovana na Slici 13 pokazuje neslaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Na osnovu dobijenih rezultata model II reda se može oceniti kao neprikladan za opisivanje reakcije između srebra i elementarnog sumpora u sintetskom estru kao izolacionom medijumu.

2.9. Mehanizam reakcije

Naime, više uzastopnih koraka se podrazumevaju pod mehanizmom posmatrane reakcije. Prvi korak je difuzija elementarnog sumpora kroz sintetski estar do površine srebrne pločice gde se reakcija odigrava. Ranije studije sprovedene u mineralnim uljima ističu dinamiku ovog stupnja kao ključnu za ukupnu brzinu reakcije [11,12]. Drugi korak predstavlja adsorpcija sumpora na srebrnoj pločici. Ovaj korak se obično odvija brzo, ukoliko u sistemu nisu prisutne druge vrste koje se lako adsorbuju na površini. Treći korak podrazumeva difuziju kroz formirani sulfidni sloj.

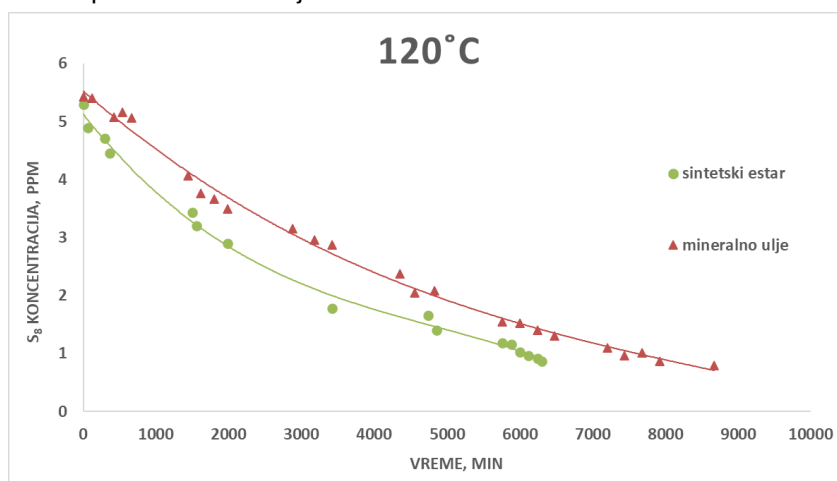
Identifikacija faktora koji utiču na reakciju od suštinskog je značaja za dublje razumevanje procesa, a time i za efikasniju primenu postupaka prevencije degradacije.

2.10. Poređenje reakcije u sintetskom estru i mineralnom ulju

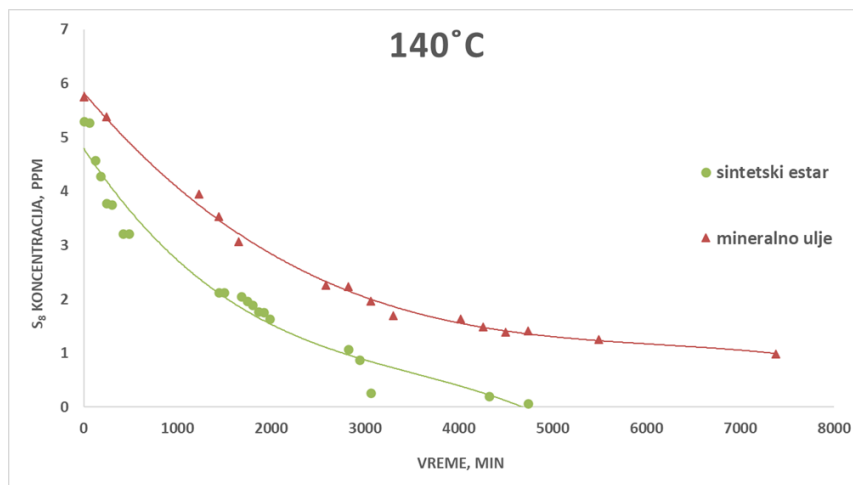
Priroda sintetskih estara i mineralnih ulja se umnogome razlikuje, što može rezultovati i različitom dinamikom reakcije Ag i S_8 u ovim izolacionim tečnostima. Polarnost sintetskih estara, u poređenju s nepolarnim karakterom mineralnih ulja, neposredno se odražava i na kinetiku posmatrane reakcije.

2.10.1. Poređenje vremena trajanja reakcije u sintetskom estru i u mineralnom ulju

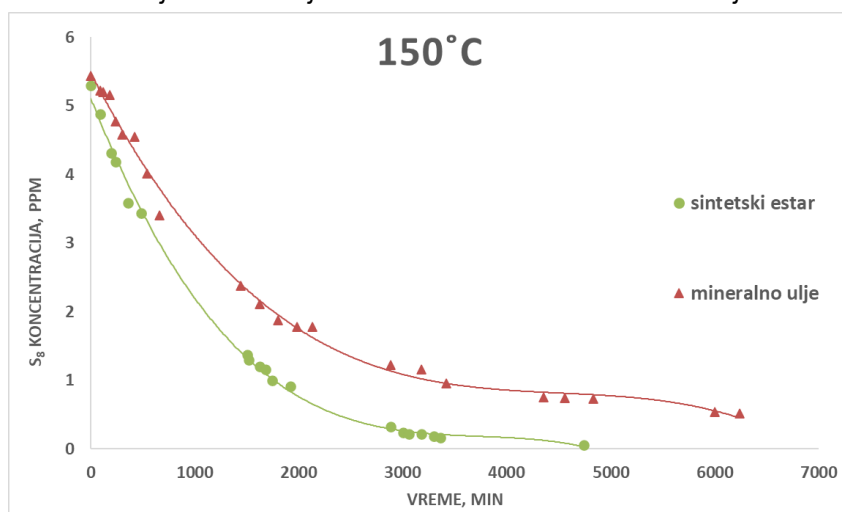
Reakcija između elementarnog sumpora i srebra je već izučavana u mineralnom ulju kao izolacionom medijumu [9,10]. U nastavku sledi poređenje vremena trajanja reakcije preko koncentracije elementarnog sumpora u sintetskom estru i u mineralnom ulju pri istim eksperimentalnim temperaturama. Iako je početna koncentracija elementarnog sumpora bila oko 5 ppm u oba izolaciona fluida, razlikuje se potrebno vreme da koncentracija S_8 padne ispod limita detekcije.



Slika 14. Poređenje koncentracije S_8 u sintetskom estru i mineralnom ulju na 120°C

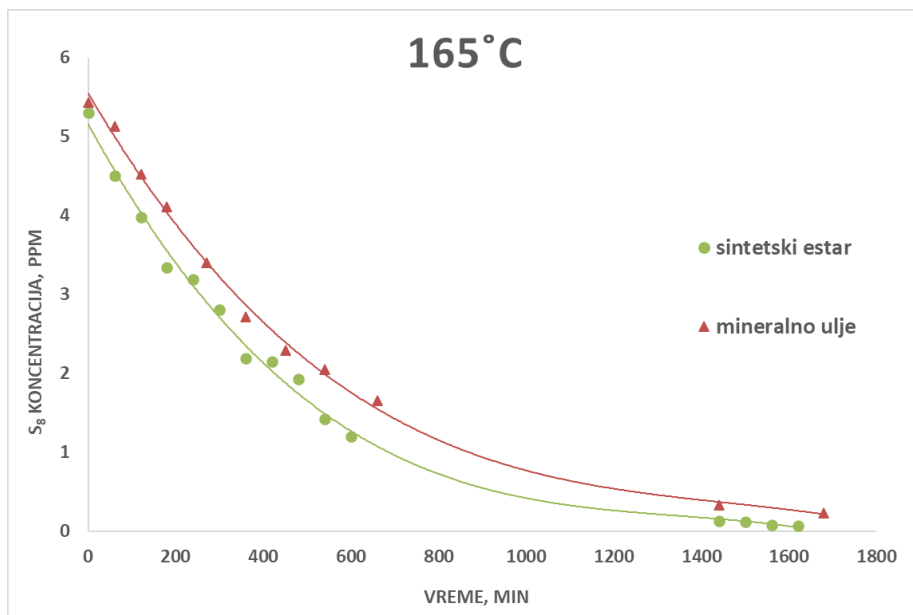


Slika 15. Poređenje koncentracije S_8 u sintetskom estru i mineralnom ulju na 140°C



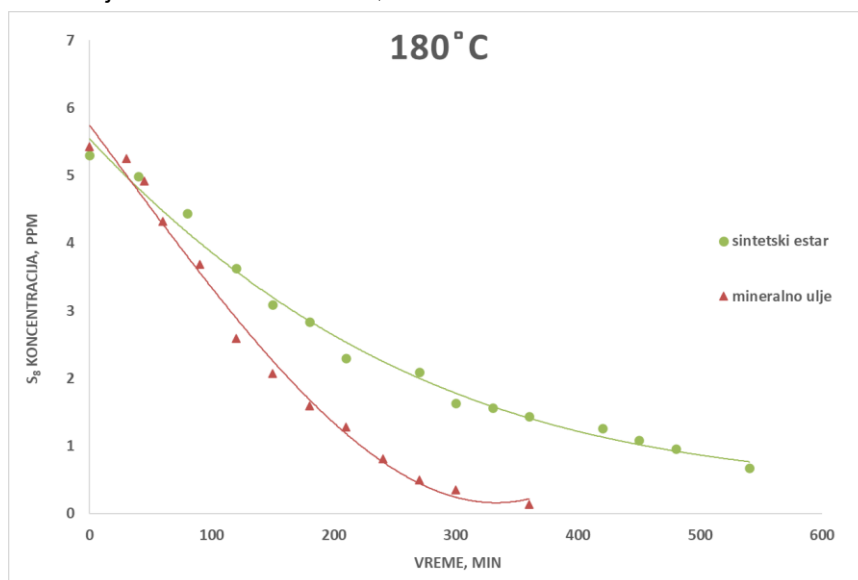
Slika 16. Poređenje koncentracije S_8 u sintetskom estru i mineralnom ulju na 150°C

Za opseg temperature 120-150°C može se zaključiti da se reakcija znatno brže odigrava u sintetskom estru, što se ogleda u strmijem nagibu krive. Početna koncentracija elementarnog sumpora u oba izolaciona fluida je bila u istom opsegu. Nakon 79h na 140°C potrošena je ukupna količina elementarnog sumpora u estru, dok je za iste reakcione uslove u mineralnom ulju bilo potrebno 123h. Ovakvo ponašanje se može objasniti činjenicom da su sintetski estri termički stabilniji od mineralnih ulja. Zahvaljujući nešto većoj termičkoj provodljivosti, fenomen prenosa toplote u reakcionoj zoni je izraženiji u sintetskim estrima. Imajući u vidu da je uzorak izolacione tečnosti samo refleksija trenutnog stanja, detektovana koncentracija elementarnog sumpora u ulju može biti niska jer je određena količina S_8 već proreagovala i formirala korozivne naslage na srebrnim kontaktima.



Slika 17. Poređenje koncentracije S_8 u sintetskom estru i mineralnom ulju na 165°C

Na 165°C krive potrošnje elementarnog sumpora u mineralnom ulju i sintetskom estru su veoma bliske, što ukazuje na malu razliku u brzini odigravanja reakcije između ova dva izolaciona fluida. Koncentracija S_8 u sintetskom estru pada ispod limita detekcije nakon 12h, dok je u slučaju mineralnih ulja to vreme nešto duže, 15h.



Slika 18. Poređenje koncentracije S_8 u sintetskom estru i mineralnom ulju na 180°C

Eksperiment na 180°C pokazuje nagli pad koncentracije elementarnog sumpora u mineralnom ulju, za razliku od sintetskog estra gde je zapažen blaži nagib krive za iste reakcione uslove. Novije studije iz ove oblasti ukazuju na promenu mehanizma posmatrane reakcije u mineralnom ulju na povišenim temperaturama, iznad 150°C. Time se može objasniti brže odvijanje reakcije u mineralnom ulju na 180°C u odnosu na prethodno ustanovljeni trend na nižim temperaturama [9,10].

2.11. Poređenje brzine reakcije u sintetskom estru i mineralnom ulju za zakon I reda

Istraživanja reakcije srebra i elementarnog sumpora pokazala su dosledno slaganje sa zakonom prvog reda u sintetskim estrima i mineralnim uljima, zbog čega će se i poređenje konstanti brzine vršiti isključivo za kinetiku prvog reda, prikazano u Tabeli 5.

Tabela 5. Konstanta brzine reakcije elementarnog sumpora i srebra u sintetskom estru i mineralnom ulju za zakon I reda

T, °C	k, min ⁻¹ SE	k, min ⁻¹ MU
120	3,00E-04	2,18E-04
140	7,00E-04	3,16E-04
150	1,00E-03	4,16E-04
165	2,60E-03	1,89E-03
180	3,60E-03	8,53E-03

Tabela 5. prikazuje poređenje brzine reakcije u sintetskim estrima i mineralnim uljima prema modelu reakcije prvog reda, pri čemu oznaka SE označava sintetski estar, a MU mineralno ulje. Rezulati pokazuju da je konstanta brzine reakcije viša u sintetskom estru kao izolacionom medijumu. Ova zapažanja su u skladu sa primerima iz prakse gde su transformatori napunjeni sintetskim estrima znatno brže zahvaćeni korozijom srebrnih komponenti. Izuzetak od ovog trenda jeste eksperiment na 180°C, gde je konstanta brzine veća u mineralnom ulju. Skokovit porast reakcione konstante u mineralnom ulju ukazuje na promenu mehanizma reakcije iznad 150°C, što je takođe potvrđeno i nedavnim studijama [9,10].

2.12. Poređenje energije aktivacije i pre-eksponencijalnog faktora u sintetskim estrima i mineralnim uljima za zakon I reda

Vrednosti energije aktivacije i pre-eksponencijalnog faktora za reakciju između srebra i elementarnog sumpora u mineralnom ulju su nedavno proračunate u novijim studijama u temperaturnom opsegu 120-150°C [9]. Radi verodostojnijeg poređenja, i u ovom radu su izračunate vrednosti energije aktivacije i pre-eksponencijalnog faktora za navedeni temperaturni opseg, prikazano u Tabeli 6.

Tabela 6. Poređenje energije aktivacije i pre-eksponencijalnog faktora za reakciju elementarnog sumpora i srebra sintetskom estru i u mineralnom ulju za 120-150°C

T, °C	A, min ⁻¹ SE	A, min ⁻¹ MU	Ea,kJ/mol SE	Ea,kJ/mol MU
120	7707,89	1,21	55,74	29
140				
150				

Energija aktivacije za reakciju između srebra i S₈ u sintetskim estrima kao reakcionom okruženju, značajno je viša u poređenju sa energijom aktivacije za istu reakciju u mineralnom ulju. Viša energija aktivacije u sintetskim estrima ukazuje na to da srebro i elementarni sumpor zahtevaju više energije da bi prevazišli energetska barijeru i formirali korozivni srebro-sulfid. Reaktivnost sumpornih vrsta može biti blago izmenjena u sintetskom estru. Rezultati prikazani u Tabelama 5 i 6 pokazuju da povećanje temperature dovodi do izraženijeg porasta konstante brzine reakcije u sintetskom estru u odnosu na mineralno ulje, što je posledica više energije aktivacije.

Više vrednosti pre-eksponencijalnog faktora znače da je učestalost sudara između srebra i S₈ veća u sintetskim estrima, uprkos višoj energiji aktivacije. Polarna priroda sintetskih estra može doprineti stabilizaciji S²⁻ jona, čime se olakšava njihova reakcija sa srebrom i formiranje Ag₂S. Takođe, uočavanje viših vrednosti pre-eksponencijalnog faktora saglasno je sa većim vrednostima konstanti brzine u sintetskim estrima, što implicira da, kada se prag energije aktivacije dostigne, reakcija teče brže u sintetskom estru usled povoljnije dinamike sudara.

Na 180 °C se reakcija odigrava brže u mineralnom ulju, što se može objasniti promenom mehanizma reakcije koja nastupa iznad 150 °C u ovom izolacionom medijumu [10].

Izrazito različite vrednosti energije aktivacije i pre-eksponencijalnog faktora reakcije u sintetskim estrima u poređenju sa mineralnim uljem ukazuju na potrebu za dodatnim istraživanjem mehanizma reakcije. Očigledno, bolja rastvorljivost elementarnog sumpora u sintetskim estrima poboljšava dinamiku sudara i pristupačnost reaktanata, utičući na brzinu reakcije. Sintetski estri, kao reakcioni medijum, mogu dovesti do složenijeg mehanizma reakcije, u kojem su uključeni dodatni koraci ili intermedijeri, što rezultuje višom energijom aktivacije u opsegu 120-150°C.

3. Zaključak

Rad je usmeren na istraživanje faktora koji utiču na pojavu korozije srebrnih kontakata i nastajanje sulfidnih depozita u energetskim transformatorima punjenim sintetskim estrima.

Temperaturna zavisnost, brzina reakcije i mogući reakcioni mehanizmi su predstavljeni u ovoj studiji. Pokazano je da zakon I reda najbolje opisuje reakciju između elementarnog sumpora i srebra u sintetskom estru kao reakcionom okruženju, sa vrednostima koeficijenta determinacije bliskim jedinici. Porast temperature utiče na povećanje brzine reakcije.

Poređenje sa rezultatima reakcije elementarnog sumpora i srebra u mineralnom ulju pri istim eksperimentalnim uslovima otkriva da se reakcija odigrava brže u sintetskom estru, u temperaturnom opsegu od 120-165°C, što je potvrđeno i višim vrednostima konstante brzine reakcije. Sveukupan proces je prevashodno uslovljen kinetikom reakcije, nego što je ograničen difuzijom.

Prijavljeni slučajevi korozije srebrnih komponenti u transformatorima punjenim sintetskim estrima pokazali su neobičan i neočekivan trend, budući da su detektovane koncentracije elementarnog sumpora bile veoma niske. Shodno tome, ukoliko je elementarni sumpor, prekursor korozije srebra, prisutan u ulju, tretman ili zamena ulja mora se sprovesti bez odlaganja.

Istraživanjem korozije srebra u transformatorima, ova studija imala je za cilj da doprinese boljem razumevanju kinetike reakcije između S_8 i srebra u sintetskom estru.

Reference

- [1] P. Rozga, A. Beroual, P. Przybylek, M. Jaroszewski, and K. Strzelecki, "A review on synthetic ester liquids for transformer applications," *Energies*, vol. 13, no. 23, p. 6429, Dec. 4, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13236429>
- [2] M. Dahlund et al., "Understanding the presence of corrosive sulfur in previously non-corrosive oils following regeneration," in *Proc. 77th Doble Client Conf.*, Boston, MA, USA, p. IM-5, 2010.
- [3] S. Samarasinghe, C. Ekanayake, H. Ma, T. Saha, J. Baniya, D. Allan, and G. Russell, "A risk assessment for utilities to prevent transformer OLTC failures caused by silver sulphide corrosion," *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 37, pp. 2394–2402, 2022. <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2021.3128623>
- [4] Testing of Insulating Oils—Detection of Corrosive Sulfur, Silver Strip Test, Standard 51353, 1985.
- [5] *Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Liquids*, Standard D1275-15, ASTM, 2015.
- [6] J. M. Lukic, S. B. Milosavljevic, and A. M. Orlovic, "Degradation of the insulating system of power transformers by copper sulfide deposition: Influence of oil oxidation and presence of metal passivator," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 20, pp. 9600–9608, Oct. 2010.

- [7] J. Jankovic, J. Lukic, D. Kolarski, D. Veljović, Ž. Radovanović, and S. Dimitrijević, "Isotherm, thermodynamic and kinetic studies of elemental sulfur removal from mineral insulating oils using highly selective adsorbent," *Materials*, vol. 16, no. 9, p. 3522, May 4, 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16093522>
- [8] M. Facciotti et al., "Passivators, corrosive sulphur and surface chemistry tools for the investigation of effective protection," in *Proc. Conf., MyTransfo Italy*, pp. 27–35, 2014.
- [9] J. Lukic, J. Janković, D. Kolarski, D. Mihajović, S. Glišić, and A. Orlović, "Silver corrosion testing and mitigation," *Materials and Emerging Test Techniques*, CIGRE Paris, p. 10893, 2024.
- [10] D. Kolarski, J. Lukić, J. Janković, and S. Glišić, "Kinetic Analysis of the Reaction of Silver with Elemental Sulfur in Mineral Insulating Oil," *Materials*, vol. 18, no. 16, p. 3771, Aug. 2025. <https://doi.org/10.3390/ma18163771>
- [11] R. Foley, M. Bolton, and W. Morrill, "The reaction of silver alloys with sulfur in mineral oil," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, no. 12, pp. 538–548, 1953. <https://dx.doi.org/10.1149/1.2780894>
- [12] R. Foley, W. Worrill, and S. Winslow, "The mechanism of the reaction between silver and sulfur in mineral oil," *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 54, no. 9, pp. 1281–1292, 1950.

Abstract. For decades, the problem of corrosive sulfur was considered to be exclusively associated with mineral oils. However, recent cases from industry have disproved this assumption. The presence of elemental sulfur in insulating oil causes corrosion of silver contacts and consequently leads to power transformer failures. The aim of this study is to determine the kinetics of the reaction between elemental sulfur and silver in synthetic ester within the temperature range of 120–180 °C. The elemental sulfur content in the oil during the reaction is determined using gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD). The results show that the reaction between silver and elemental sulfur follows the first-order law. A comparative analysis of the examined reaction in synthetic ester and mineral oil shows that the reaction proceeds faster in synthetic ester.

Keywords: elemental sulfur, silver corrosion, synthetic esters, power transformers

Kinetics of the Reaction between Elemental Sulfur and Silver in Synthetic Esters and Comparison with Mineral Oils

Milica Đukić¹, Jelena Lukić¹, Jelena Janković¹, Dejan Kolarski¹

Rad primljen u uredništvo: 18.12.2025. godine.

Rad prihvaćen: 28.12.2025. godine.