

## UPOREDNA ANALIZA EFEKATA REGENERACIJE KORIŠĆENIH TRANSFORMATORSKIH ULJA PRIMENOM PRIRODNIH I SINTETIČKIH ADSORBENTA NA BAZI ALUMINO-SILIKATA

J.Lukić, K.Drakić, V.Radin, V.Ivančević  
*Elektrotehnički institut "Nikola Tesla", Beograd*

**Sadržaj:** U ovom radu izvršena je uporedna analiza procesa regeneracije korišćenog transformatorskog ulja primenom prirodnih i sintetičkih adsorbenata, na bazi alumo-silikata, u cilju utvrđivanja optimalnih procesnih parametra procesa i dobijanja regenerisanih ulja odgovarajućeg kvaliteta koja mogu biti ponovo upotrebljiva u električnoj opremi. Efikasnost procesa regeneracije ulja ispitana je uporednom analizom rezultata ispitivanja fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika i oksidacione stabilnosti regenerisanih ulja. Oksidaciona stabilnost regenerisanih ulja ispitana je u simulacionom testu veštačkog starenja prema IEC 61125 C, određivanjem: ukupnog sadržaja kiselina i taloga, ispitivanjem faktora dielektričnih gubitaka i određivanjem utroška inhibitora oksidacije – DBPC tokom testa oksidacije.

**Ključne reči:** transformatorsko ulje, regeneracija, adsorbcija, alumo-silikati, oksidaciona stabilnost

### 1. UVOD

Postupci regeneracije mineralnih transformatorskih ulja primenom adsorbicionih procesa široko su rasprostranjeni postupci poboljšanja karakteristika ulja u cilju ponovnog stavljanja regenerisanih ulja u upotrebu u električnoj opremi. Ova tema već dugi niz godina zaokuplja pažnju stručne i naučne javnosti i trendovi danas su fokusirani na istraživanje primenljivosti novih materijala (prirodnih i sintetičkih) koji imaju visoku moć reaktivacije i adsorpcije, dobru selektivnost i zadovoljavaju ekonomske i ekološke kriterijume. Efikasnost obrade ulja adsorbentima podrazumeva dobijanje kvalitetnog regenerisanog ulja koje mora zadovoljavati odgovarajuće standardom propisane kriterijume (IEC 60296, IEC 60422).

Na efikasnost regenerativnog postupka utiču hemijske i fizičke osobine adsorbenta, kao i parametri procesa kao što su temperatura, način strujanja fluida (transformatorskog ulja), tj. aktivna površina kontakta ulja i adsorbenta i vreme kontakta.

#### Uticaj poroznosti materijala, raspodele i veličine pora

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  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- adsorbente sa **prelaznom veličinom pora** 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  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  (1).
- adsorbente sa **najsitnijim porama** čiji je efektivni radijus pora od  $5-6 \times 10^{-10}$  m do  $13-14 \times 10^{-10}$  m, a specifična površina od 1400 do  $1640 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Poroznost prirodnih adsorbenata je jedna od najvažnijih fizičkih osobina koja karakteriše njihov kvalitet. Njihova primena u industriji je izuzetno značajna zbog velike specifične površine koju uslovljavaju mala zapreminska težina i velika poroznost, pri čemu je brzina adsorpcije upravo proporcionalna poroznosti.

### **Hemijski sastav**

Prirodni adsorbenti su mineralnog porekla i nastaju erozijom vulkanskih stena i njihovim razlaganjem pod dejstvom atmosferilija. Vulkanska šljaka, pepeo, tufovi se pod dejstvom spoljnih uticaja formiraju u različite strukture sa adsorpcionim osobinama.

Hemijski sastav prirodnih adsorbenata (alumino-silikata) je različit i uglavnom promenljiv u određenim granicama: silicijumoksida ( $\text{SiO}_2$ ), 40-72%, aluminijum oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 5-33%, oksida gvožđa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) od 1.25 -14%, kalcijum oksida ( $\text{CaO}$ ) 0.0-6.5%, magnezijum oksida ( $\text{MgO}$ ) od 0.0-8.3% i vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) od 4.3- 15% (1).

**Zeoliti** su sintetički porozni kristali aluminosilikata, uključuju najveću grupu aluminosilikata, sa strukturom preko 35 poznatih topologija i beskonačnim brojem kombinacija.

Struktura se sastoji od skupa  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}$  i drugim polarnim jedinjenjima), do mikroporoznog silicijuma, kao što je silikat koji je hidrofoban i adsorbuje n-parafine (2).

Osobine zeolita koje su povezane i objašnjene strukturom su sledeće:

- Visok stepen hidratacije
- Niska gustina i visoka zapremina šupljina
- Stabilnost kristalne strukture
- Katjon izmenjivačke osobine
- Adsorpcija gasova i para i
- Katalitičke osobine

Sintetički zeoliti kao materijali za adsorpciju mogu nastati primenom sledećih postupaka:

- Kristalizacijom vodenih hidrogelova ili
- Konverzijom aluminosilikata.

U regeneraciji transformatorskih ulja adsorbenti prirodni i modifikovani koriste se za uklanjanje produkata starenja ulja primenom fizičkog procesa adsorpcije bez hemijske reakcije. Različiti molekuli se adsorbuju zavisno od hidrofilno/hidrofobnog karaktera, dipolnog momenta i geometrije molekula.

Pri konstantnoj temperaturi sa povećanjem pritiska i koncentracije adsorbenta u rastvoru adsorpcija se povećava. Sa porastom temperature adsorpcija se smanjuje jer usled porasta energije toplotnog kretanja, sve veći broj molekula sorbata savlada sile na površini adsorbenta.

Zahtevi za adekvatnim adsorpcionim kapacitetom određuju izbor adsorbenta za praktičan separacioni proces. To mogu biti silika gelovi, aktivirani aluminijum ili nedavno razvijena upotreba kristalnih alumino-silikata, (zeolita).

Upotreba silika gelova je, na primer široko rasprostranjena za sušenje. Prisustvo OH – grupe određuje stepen polarnosti površine, tako da molekuli kao što su  $\text{H}_2\text{O}$ ,

alkoholi, fenoli, amini i nezasićeni ugljovodonici imaju prednost u adsorpciji u odnosu na nepolarne zasićene ugljovodonike (2).

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.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Uparedna analiza efekata regeneracije korišćenih izolacionih ulja u laboratorijskim uslovima izvršena je primenom perkolacionog postupka - «A» korišćenjem prirodnog adsorbenta i kontaktnog postupka - «B» korišćenjem sintetičkog adsorbenta. Procesi A i B izvedeni su u jednostepeno, dvostepeno i trostepeno, u cilju utvrđivanja optimalnih procesnih uslova. Različiti procesni parametri postupaka: vreme kontakta adsorbenta i ulja i temperatura su definisani razlikama u hemijskom i granulometrijskim sastavu adsorbenata i adsorbicijom moći prema određenim jedinjenjima i grupama jedinjenja više i manje polarnog karaktera (voda, karbonilna i karboksilna jedinjenja, aromati, polikondenzovani i monociklični,..).

POSTUPAK A: Regeneracija ulja primenom prekolacionog postupka izvršena je korišćenjem prirodnog alumo-silikata sa magnezijumom oksidom:  $Al_2O_3 \cdot x(SiO_2) \cdot yMgO$ , granulacije 800- 1000 $\mu m$ . Na temperaturi od 60 – 65°C izvršena je regeneracija ulja pri protoku ulja od 3 – 6 ml/min., kroz kolonu sa odnosom prečnika i dužine  $d/L = 0.27$ . Postupak je izveden u više ciklusa (dva i tri), pri čemu je vreme kontakta u svakom stepenu bilo od  $\tau = 60-90$  min.

Nakon regeneracije ulje je inhibirano sa približno 0.3 % diterc.butil-para krezola (DBPC).

POSTUPAK B: Regeneracija ulja primenom kontaktnog postupka korišćenjem sintetičkog adsorbenta na bazi “zeolita“ izvršena je na ambijentalnoj temperaturi u jednostepenom i dvostepenom postupku sa vremenom kontakta  $\tau = 1440$  min. (24 h) u svakom stepenu. Nakon svakog kontakta izvršeno je filtriranje ulja pod vakuumom na filterima poroznosti 4-10 $\mu m$  i pritisku oko 300 mBar. Filtrirani regenerati su inhibirani sa približno 0.3% DBPC-a.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Uparedna analiza efikasnosti procesa regeneracije ulja izvršena je ispitivanjem sledećih karakteristika ulja: kiselinski (neutralizacioni) broj, međupovršinski napon ulje-voda, faktor dielektričnih gubitaka, specifična električna otpornost i oksidaciona stabilnost prema metodi IEC 61125 C (3). Posebno je izvršena analiza utroška inhibitora oksidacije tokom testa oksidacione stabilnosti regenerisanih ulja, u cilju utvrđivanja kvaliteta regenerata i uporedne analize brzina oksidacije regenerisanih ulja. Brzina reakcije oksidacije ulja analizirana je preko promene koncentracije inhibitora oksidacije, DBPC. Određivanje kinetike reakcije oksidacije na osnovu izmerenih koncentracija DBPC tokom oksidacije je predmet daljeg istraživanja. U cilju analize ekonomskih efekata procesa, izvršeno je i određivanje gubitka mase tokom procesa A i B, tj. izračunat je prinos regenerisanih ulja.

Tabela 1. Karakteristike starog ulja, sirovine za regeneraciju

Naziv uzorka	Neutralizacioni broj (Nb), mg KOH/g	Inhibitor-DBPC, %m	Međufazni napon voda-ulje $\sigma$ , mN/m	Faktor dielektričnih gubitaka (tg $\delta$ ) * 1000	Specifična električna otpornost ulja ( $\rho$ ), G $\Omega$ m
Staro ulje	0.15	0.09	17	130	1.3

Tabela 1A. Fizičke, hemijske i električne karakteristike regenerisanih ulja – postupak A i B

Naziv uzorka	Broj operacija % adsorb./ulje	Inhibitor-DBPC kvant.% m	Nb, mg/g KOH/ulje	$\sigma$ mN/m	tg $\delta$ * 1000	$\rho$ G $\Omega$ m	gubitak mase, %m/m
A 20	2x10	0.28	0.02	31	19.6	23.8	13.9
A 24	3x8	0.27	0.01	34	17.0	83.05	13.6
B 20	2x10	0.29	0.01	26	52.3	9.55	10.7

Na osnovu rezultata ispitivanja fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika ulja prikazanih u tabeli 1 i 1A. može se zaključiti da su električne karakteristike i međupovršinski napon regenerisanih ulja primenom prirodnog alumo-silikata perkolacionim postupkom u znatno većoj meri poboljšane u odnosu na karakteristike regenerisanog ulja dobijenog primenom sintetičkog adsorbenta u kontaktnom postupku regeneracije. Adsorbciona moć prirodnog adsorbensa je veća od sintetičkog na šta ukazuje veći gubitak mase ulja u procesu regeneracije. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa boljim električnim karakteristikama regenerata dobijenih primenom prirodnih adsorbenata. Kiselinski broj regenerisanih ulja dobijeni primenom postupaka «A» i «B» su približno istih vrednosti, što zajedno sa postojećim iskustvom u ovoj oblasti navodi na zaključak da kiselinski (neutralizacioni) broj nije jedan od ključnih parametara kvaliteta regeneracije ulja. Veći efekti regeneracije ulja primenom prekolacionog postupka u odnosu na kontaktni su posledica viših primenjenih temperatura u perkolacionom postupku i razlike u hidrofilno/hidrofobnoj strukturi adsorbenata. Sintetički materijali imaju veći hidrofilno/hidrofobni odnos i samim tim bolje adsorbuju vodu i ostale visoko polarne organske molekule, dok veći broj organskih molekula sa dužim alkil grupama i ostalim ugljovodničnim zasićenim i nezasićenim strukturama bolje su adsorbovane na prirodnim alumo-silikatima.

#### OKSIDACIONA STABILNOST REGENERISANIH ULJA

Rezultati testa oksidacione stabilnosti – IEC 61125 C ukazuju da regenerisana ulja dobijena primenom postupka A sa prirodnim adsorbentom kod kojih je stepen uklanjanja produkata starenja veći (tabela 2) imaju bolju stabilnost u pogledu stvaranja kiselih produkata (niže vrednosti kiselinskog broja), dok su količina izdvojenog taloga i dielektrični gubici manji kod regenerisanih ulja dobijenih sa sintetičkim adsorbentom primenom postupka B. Ovakav interesantan zaključak posledica je primene povišene temperatura adsorbcije u postupku A pri čemu je najverovatnije došlo do adsorbcije aromatskih struktura u većoj meri, što je uticalo na lošiju stabilnost regenerata po pitanju stvaranja taloga i dielektričnih gubitaka (4). Pojedine aromatske strukture su veoma poželjna i oksidaciono stabilna jedinjenja (5). Stoga, «ekstremni» uslovi adsorbcije ne pogoduju stvaranju proizvoda sa visokom oksidacionom stabilnošću (4).

Dalje povećanje broja ciklusa (Tabela 2) pokazuje da su efektri po pitanju oksidacione stabilnosti još lošiji od prethodna dva dvostepena postupka (postupak A 20% i B 20%), jer su prirodni antioksidansi uklonjeni u većoj meri.

Ključna razlika u dinamici oksidacije regenerata «A» i «B» je u finalnoj fazi oksidacije nakon 4. dana – 96 h oksidacionog perioda, kada je došlo do naglog utroška inhibitora kod regenerata «A» i stvaranja visokomolekularnog polikondnezacionog taloga koji je uticao na znatno veći faktor dielektričnih gubitaka u odnosu na regenerat «B» nakon 164 h testa oksidacione stabilnosti (tabela 2.)

Tabela 2. Ukupan sadržaj kiselina, taloga i faktor dielektričnih gubitaka regenerisanih ulja nakon testa oksidacione stabilnosti – IEC 61125 C

Uzorak	TA, mg KOH/g	talog, %m	tgδ x 103
A 20% (10+10)	0,550	0,630	1009
B 20% (10+10)	0,675	0,505	473
A 24% (8+8+8)	0,625	0,760	844

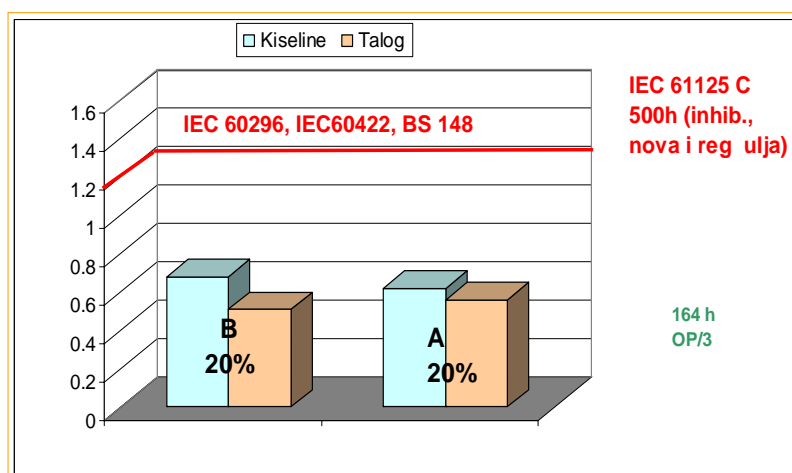
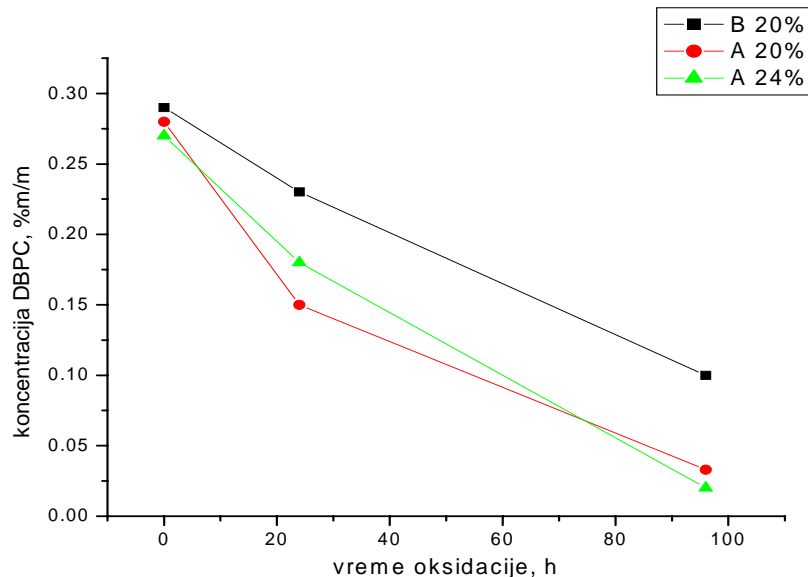


Tabela 4. Utrošak inhibitora oksidacije ulja – DBPC tokom testa oksidacije

Ime uzorka	Početna koncentracija DBPC	1. dan starenja	4. dan starenja	7. dan starenja
B 20%	0,29	0,23	0,100	ispod granice detekcije
A20%	0,28	0,15	0,033	ispod granice detekcije
A24%	0,27	0,18	0,020	ispod granice detekcije



#### 4. ZAKLJUČAK

Usporedna analiza regeneracije ulja primenom prirodnih i sintetičkih adsorbenata dala je rezultate koji mogu biti od značajne koristi u daljoj optimizaciji postojećih postupaka koji se izvode kod nas.

Primenom prirodnih adsorbenata na povišenim temperaturama (65°C) u većem broju ciklusa od 2, dobijaju se regenerati koji imaju najbolje vrednosti hemijskih, fizičkih i električnih karakteristika ulja, ali istovremeno najlošiju oksidacionu stabilnost. Upotreba sintetičkih adsorbenata u umerenim, blagim uslovima, na ambijentalnim temperaturama daje regenerante sa lošijim vrednostima fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika (FHE), ali boljom oksidacionom stabilnošću.

Povišene temperature pogoduju adsorbiciji aromatskih jedinjenja, što uslovljava bolje električne, fizičke i hemijske karakteristike regenerisanih ulja, ali sa druge strane adsorbicija aromatskih struktura u većoj meri pogoršava oksidacionu stabilnost ulja zbog sniženog sadržaja prirodnih antioksidanata na bazi aromatskih jedinjenja i pojedinih jedinjenja sumpora (7). Povećanje broja ciklusa na povišenim temperaturama ne daje dobre rezultate po pitanju kvaliteta ulja i ekonomskih parametara.

Postupak "A" je superiorniji kada se želi dobiti ulje čija eksploatacija nakon regeneracije zahteva izuzetno dobre fizičke, hemijske i električne karakteristike ulja, uzimajući u obzir kraći radni vek ulja, na osnovu veće dielektričnih gubitaka regenerisanih ulja tokom testa oksidacione stabilnosti.

Postupak "B" je u prednosti kada se želi dobiti ulje kod koga se ne zahtevaju izuzetne fizičke, hemijske i električne karakteristike, kod transformatora manjih snaga i naponskih nivoa, pri čemu je kod ovih ulja proces starenja u određenoj meri sporiji u odnosu na ulja dobijena perkolacionim postupkom sa prirodnim adsorbentom, što upućuje na procenjen relativno dug radni vek ulja regenerisanih primenom kontaktnog postupka sa sintetičkim adsorbentom. Ekstremni uslovi regeneracije (visoka

temperatura, veliki masni udeo adsorbenta) korišćenih mineralnih transformatorskih ulja nisu opravdani ni sa aspekta kvaliteta regenerata po pitanju oksidacione stabilnosti ulja ni po pitanju ekonomskih parametara uzimajući u obzir činjenicu da je prinos proizvoda u ovakvim uslovima manji. Jedni benefiti na ovaj način izvedenog procesa regeneracije ulja su najbolje vrednosti električnih karakteristika.

Smatramo da je neophodno nastaviti istraživanje u primeni drugih prirodnih alumo-silikata sa većom adsorpcionom moći i selektivnošću i rad na optimizaciji procesnih parametara: temperature, vremena kontakta i broja ciklusa. Rezultati oksidacione stabilnosti regenerisanih ulja ukazali su na potrebu da se vrše istraživanja u pravcu optimizacije procesa, pre svega definisanja optimalne temperature tokom procesa kao ključnog parametra kvaliteta regenerisanih ulja, izvođenjem regeneracije prirodnih adsorbentima na nižim temperaturama (40-50°C) i primenom sintetičkih adsorbentata na višim temperaturama (40-60°C). Optimizacija treba da se odnosi i na primenu kombinovanih prirodnih i sintetičkih adsorbentata u prekolacionom postupku na optimalnoj temperaturi kroz više ciklusa, u cilju dobijanja regenerisanog ulja sa najboljim karakteristikama.

#### LITERATURA

- [1] D.Nikolić, "Proučavanje potencijalnih domaćih mineralnih sirovina kao adsorbentata za hemijsku obradu i inhibiranje transformatorskih ulja", Studija, Beograd, 1984.
- [2] Douglas M. Ruthven, „Principles of adsorption and adsorption processes,“ University of New Brunswick, Fredericton- March 1984.
- [3] IEC 61125/1992 – Unused hydrocarbon-based liquids - Test methods for evaluating the oxidation stability.
- [4] J.Lukić, "Rerafinacija korišćenih mineralnih elektroizolacionih ulja ekstrakcijom sa *N*-metil-2-pirolidonom" Magistarska teza, Beograd 2004.
- [5] H.H. Abou el Naga, "Chemical Structure Bases for Oxidation Stability of Natural Base Oil, *ASLE Trans*, 30 (2) (1987) 261- 268.
- [6] H.Kopsch, "Oxidation behaviour of Heavy Petroleum Products and Kerogenes"; *Erdol und Kohle Erdgas Petrochemie*, 44 , 1991, 6.
- [7] LA.Ahmad, E.A.Eissa, "Stabilty of Lube Oil", *Erdol und Kohle – Erdgas Petrochemie*, 44, 1991, 151.

**Abstract:** In this paper a comparative study of adsorption effects of different natural and synthetic adsorbents on quality of reclaimed transformer oils were studied. Efficiencies of two different processes – percolation and contact process were compared by measurements of physical, electrical and chemical reclaimed oil characteristics. Special attention was drawn to oxidation stability test according to IEC 61125 C method. Key points in different chemical composition were pointed out due to different adsorbents, temperatures and type of fluid flow applied in two processes, in order to optimize process parameters.

**Key words:** *transformer oil, reclamation, adsorption, alumo-silicates, oxidation stability.*

**COMPARATIVE STUDY OF USED TRANSFORMER OIL RECLAMATION  
PROCESSES BASED ON USE OF NATURAL AND SYNTHETIC  
ADSORBENTS**

J.Lukić, K.Drakić, V.Radin, V.Ivančević