

Primena patentirane tehnologije za rešavanje problema PCB kontaminacije i korozivnog sumpora u energetskim transformatorima

Jelena Janković¹, Draginja Mihajlović¹, Neda Kovačević¹, Valentina Vasović¹, Jelena Lukić¹

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

jelena.jankovic@ieent.org

Kratak sadržaj: Eksploatacija energetskih transformatora koji sadrže PCB i korozivni sumpor je visoko rizična, zbog ugrožavanja životne sredine sa jedne strane i povećanih rizika od pojave kvara i havarije, sa druge. Zakonska regulativa kroz pravilnike definiše postupanje sa uređajima koji sadrže PCB, a preporuke međunarodnog CIGRE komiteta i Internacionalni standardi (CIGRE TB 378, CIGRE TB 625, IEC 60296, IEC 60422) definišu kriterijume za korozivna ulja. U radu je dat kratak pregled problematike PCB-a i korozivnog sumpora u odnosu na postojeću zakonsku regulativu i najnovija saznanja u datim oblastima. Potom je opisan patentiran tehnološki proces dehlorinacije, desulfurizacije i regeneracije ulja, razvijen u Institutu „Nikola Tesla”. Zbirni prikaz rezultata dekontaminacije 310 PCB kontaminiranih energetskih transformatora različitih snaga i naponskih nivoa i obrade 29 transformatora sa korozivnim uljem ukazuje da se primenjenom tehnologijom uspešno uklanja PCB i korozivni sumpor iz ulja i istovremeno vrši uklanjanje produkata starenja.

Ključne reči: energetski transformator, polihlorovani bifenili (PCB), korozivni sumpor, dibenzil disulfid (DBDS), dehlorinacija, desulfurizacija, regeneracija

1. Uvod

Kontaminacija mineralnih ulja piralenom je posledica neadekvatne zamene piralenskih ulja mineralnim uljima, nakon prestanka njihove upotrebe zbog opasnosti po ljude i okolinu [1]. Opasan karakter piralena potiče od

atoma hlora. Osnovne osobine piralena koje ga čine nepoželjnim u okolini su što nije biorazgradiv i što je bioakumulativan.

Zakoni Republike Srbije usklađeni su sa međunarodnim propisima o polihlorovanim bifenilima (PCB) i dati su kroz Stokholmsku konvenciju koja reguliše merenje, eliminaciju ili smanjenje oslobađanja dugotrajnih organskih zagađujućih supstanci (POPs), među kojima je i PCB. Ključne tačke zakona koje se odnose na rokove za trajno zbrinjavanje ili dekontaminaciju PCB kontaminirane opreme su:

- Odlaganje, odnosno dekontaminacija uređaja koji sadrže PCB više od 500 ppm, treba da se izvrši najkasnije do 31. decembra 2019. godine,
- Oprema kontaminirana PCB-om u opsegu 50 ppm do 500 ppm može se upotrebljavati do kraja radnog veka ako je adekvatno identifikovana i obeležena, ako je ispravna i ne curi, a poželjno je da se trajno zbrine ili dekontaminira do 2025 godine.

Eksploatacija PCB kontaminiranih transformatora postaje visoko rizična ukoliko je transformator neispravan, ima loše karakteristike izolacionog sistema i curi, jer tada je povećan rizik od zagađenja okolnih medijuma (zemljišta, vode, živog sveta), havarije transformatora i ekološkog akcidenta. Pored problema pregrevanja izolacije (termički kvarovi u bakarnim namotajima, na kontaktima regulatora napona, u magnetnom kolu...), gubitka izolacionih svojstava papirno-uljnog dielektrika usled povišene ovlaženosti, visok rizik eksploatacije nosi rad transformatora sa korozivnim uljem, tj. uljem koje sadrži korozivna jedinjenja sumpora. U uslovima povišenih temperatura u transformatoru korozivna jedinjenja sumpora će stvarati sulfide bakra i srebra koji kao elektro-provodna jedinjenja ugrožavaju dielektrična svojstva izolacionog sistema i mogu biti inicijatori proboja i havarije transformatora [1], [2]. Zamena ili obrada ulja su tehnike koje se smatraju trajnim rešenjem problema korozivnog sumpora, dok smanjenje stepena opterećenja i poboljšanje hlađenja su mere sa ograničenim dejstvom.

Rešavanje problema eksploatacije transformatora sa PCB kontaminiranim i korozivnim uljem se efikasno može izvesti primenom postupaka dehlorinacije i desulfurizacije ulja, pri čemu se simultano vrši PCB dekontaminacija i uklanjanje korozivnog sumpora iz ulja. Tehnološki postupak obrade ulja mora biti projektovan tako da omogući obradu ulja u najkraćem mogućem vremenskom periodu, tokom perioda isključenja transformatora, visoku efikasnost, tj. visok stepen konverzije nepoželjnih jedinjenja i dobijanje regenerisanog ulja sa poboljšanim izolacionim karakteristikama. Pored toga, primenjena tehnologija mora biti opravdana sa ekološke strane, tj. otpad koji se generiše nakon procesa ne sme predstavljati opasan otpad.

2. Postupak dehlorinacije, desulfurizacije i regeneracije ulja

Tehnološki proces dehlorinacije, desulfurizacije i regeneracije ulja razvijen je u Institutu „Nikola Tesla” i zaštićen patentom u Republici Srbiji [3], koji je u skladu sa najboljom raspoloživom tehnologijom (eng. Best Available Technology – BAT) i najboljom ekološkom praksom (eng. Best Environmental Practice – BEP). Proces je zasnovan na hemijskoj konverziji-degradaciji molekula polihlorovanih bifenila (PCB), reaktivnih jedinjenja sumpora (prevažadno dibenzil disulfida - DBDS) i kiselih produkata starenja primenom neorganske baze dispergovan u organskom rastvaraču. Funkcija jake neorganske baze je da raskine vezu između atoma hlora i ugljenika iz bifenila i između atoma ugljenika i sumpora i time izvrši destrukciju PCB i DBDS molekula. Minimalno vreme reakcije je jednako vremenu potrebnom za destrukciju PCB-a i zavisi od početne koncentracije i udela pojedinih PCB kongenera u njihovoj smeši a može da varira od 30 do 120 minuta. Izlazna koncentracija PCB u ulju kreće se od 0.5 do 10 ppm, zavisno od zahteva za daljom primenom. Vreme destrukcije dibenzil disulfida je kraće i iznosi oko 15 minuta.

Ovakav tehnološki postupak je multifunkcionalan i predstavlja istovremenu dehlorinaciju, desulfurizaciju i regeneraciju ulja tj. istovremeno uklanjanje polihlorovanih bifenila, korozivnog sumpora i polarnih produkata starenja. Otpad koji se generiše iz procesa (istrošeni reagens i zauljeni adsorbent) ne sadrži PCB i ne predstavlja opasan otpad, a činjenica da se primenjenom tehnologijom omogućava ponovna upotreba ulja u električnoj opremi, umesto alternativne metode zamene ulja i generisanja nove količine otpadnog ulja, čini da je ova tehnologija u skladu sa principima najbolje ekološke prakse, eng. „BEP – Best Environmental Practice“. Razvijena tehnologija ima sve elemente najbolje raspoložive tehnologije, eng. „BAT - Best Available Technology“, jer se njenom primenom efikasno mogu tretirati ulja sa sadržajem PCB do 2000 ppm, manjeg i većeg stepena ostarelosti, sa i bez inhibitora oksidacije, korozivna ulja koja sadrže veoma reaktivno jedinjenje, dibenzil disulfid (DBDS), u svim opsezima koncentracija koja su bila zastupljena u novim i korišćenim uljima (najveće koncentracije do 300 ppm). Nakon primenjenog procesa dobija se ulje koje nije PCB kontaminirano, ne sadrži DBDS i nije korozivno a transformatori mogu biti vraćeni u pogon, sa poboljšanim karakteristikama ulja [3], [4].

Postupak rerafinacije ulja odvija se kroz nekoliko sukcesivnih faza, a to su:

1. Faza 1: Dehlorinacija i/ili desulfurizacija - hemijska razgradnja molekula PCB i/ili DBDS
2. Faza 2: Prečišćavanje obrađenog (rerafinisanog) ulja adsorbentima - uklanjanje zaostalog reagensa
3. Faza 3: Završna obrada ulja – sušenje, degazacija i filtriranje ulja

Nakon završenog procesa ulju se dodaje inhibitor oksidacije (di terc. butil para-krezol, DBPC) u količini od 0,30 do 0,35%, kako bi ulje imalo što duži eksploatacioni vek.

2.1 Kontrola procesa

Kontrola efikasnosti primenjenog postupka rerafinacije ulja vrši se na terenu i u laboratoriji Instituta „Nikola Tesla“ kontinualnim merenjima i to:

1. tokom obrade ulja na terenu,
2. nakon završenog procesa obrade ulja (pre i nakon nalivanja ulja u transformator), na terenu i u laboratoriji Instituta, i
3. 3 meseca nakon primenjenog procesa, u laboratoriji Instituta.

Kontrolna merenja su neophodna i izuzetno važna u praćenju kvaliteta procesa sa jedne strane i optimizacije procesnih parametara (vreme reakcije, količina reagensa, temperatura, itd.), sa druge. Otpad koji se generiše iz procesa predstavlja istrošeni reagens i zauljeni adsorbent, koji ne sadrži PCB. Optimizacijom procesnih parametara postiže se smanjenje količine otpada koji se generiše iz procesa i njegova procenjena ukupna količina kreće se od 4-8%, u odnosu na količinu obrađenog ulja.

3. Rezultati primene postupka dehlorinacije, desulfurizacije i regeneracije ulja

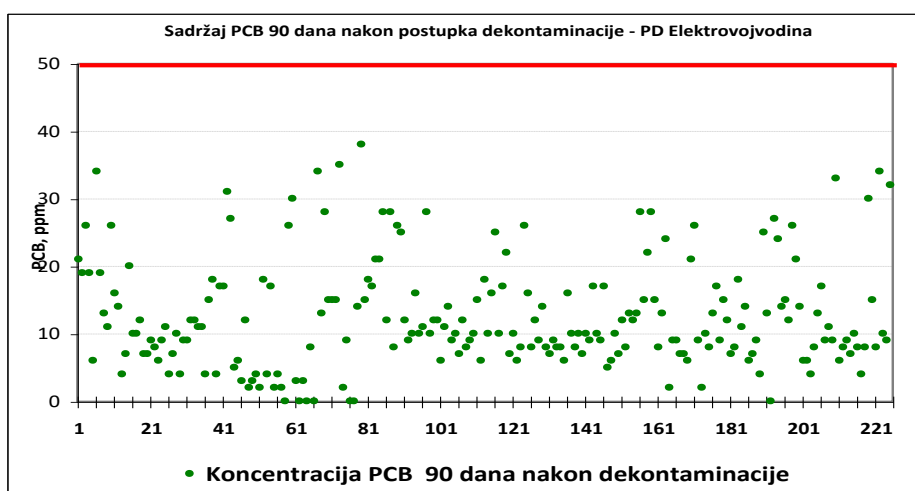
U periodu od 2015. - 2017. godine, u mobilnom postrojenju Instituta „Nikola Tesla“ uspešno je dekontaminirano oko 400 tona PCB kontaminiranog ulja iz 310 energetska transformatora malih, srednjih i velikih snaga i naponskih nivoa, u opsezima koncentracije PCB u ulju od 50 do 1339 ppm. Od ukupnog navedenog broja, iz 225 transformatora u PD Elektrovojvodina, naponskog nivoa 20/0.4 kV, efikasno je uklonjen PCB i transformatori su uspešno dekontaminirani. PCB dekontaminacija preostalih 85 transformatora, naponskog nivoa ≥ 35 kV, izvršena u JP EPS, od čega je 29 transformatora sadržalo istovremeno piralen i korozivni sumpor (ukupna količina ulja oko 110 t), te je primenjenim procesom efikasno izvršena PCB dekontaminacija i desulfurizacija.

Prikazani su rezultati sadržaja PCB, 3 meseca nakon primenjenog postupka, kod 225 energetska transformatora u PD Elektrovojvodina, gde je potvrđen sadržaj PCB u ulju ispod 50 ppm, a time i visoka efikasnost procesa.

Kod 85 transformatora u JP EPS, prikazani su rezultati sadržaja PCB, nakon i 3 meseca nakon procesa, pri čemu su, za 29 transformatora sa PCB kontaminiranim, korozivnim uljem, dodatno prikazani rezultati korozivnosti ulja, pre i nakon procesa.

3.1 Rezultati sadržaja PCB u ulju 3 meseca nakon dekontaminacije transformatora u PD Elektrovojvodina

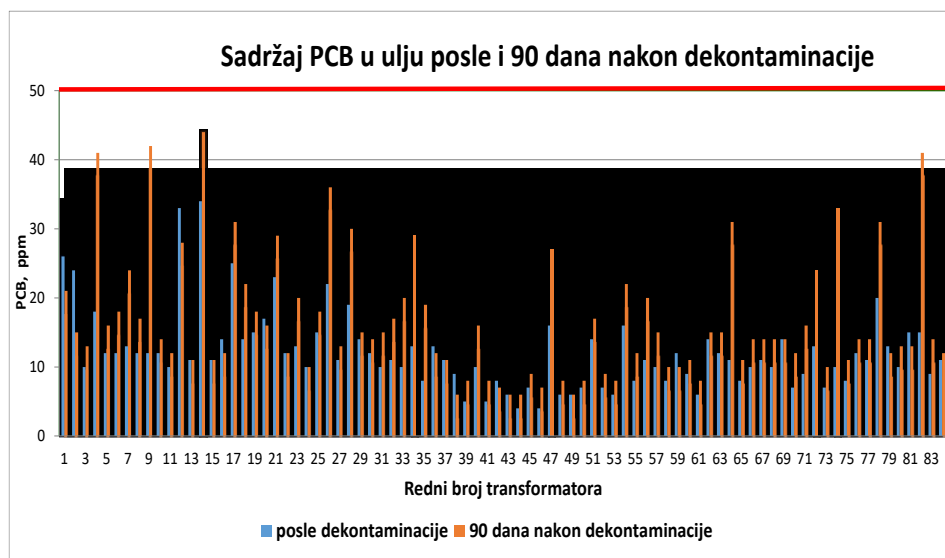
U PD Elektrovojvodina izvršena je dekontaminacija 225 transformatora naponskog nivoa 20/0,4 kV, početnih koncentracija od 50 ppm do 1067 ppm PCB. Svi transformatori su uspešno dekontaminirani, do niskih koncentracija PCB u ulju. Kod svih transformatora izvršena je verifikacija primenjenog postupka ispitivanjem sadržaja PCB 3 meseca nakon procesa (slika 1.), pri čemu je izmeren sadržaj PCB u ulju bio ispod granične vrednosti od 50 ppm, čime je potvrđena visoka efikasnost procesa.



Slika 1. Sadržaj PCB u ulju tri meseca nakon PCB dekontaminacije

3.2 Rezultati sadržaja PCB u ulju, nakon i 3 meseca nakon dekontaminacije transformatora u JP EPS

Rezultati ispitivanja sadržaja PCB u ulju, nakon primenjenog procesa dekontaminacije ulja iz 85 transformatora u JP EPS (slika 2.), naponskog nivoa ≥ 35 kV, potvrdili su visoku efikasnost procesa u uklanjanju PCB, u širokom opsegu početnih koncentracija, od 50 do 1339 ppm. Na slici 2. prikazani su i rezultati sadržaja PCB, 3 meseca nakon izvršenog procesa čime je potvrđen sadržaj PCB u ulju ispod 50 ppm, kod svih dekontaminiranih transformatora.



Slika 2. Sadržaj PCB u ulju posle i 90 dana nakon dekontaminacije

Imajući u vidu da se PCB absorbuje u celuloznim materijalima i na metalima u transformatoru, postoji efekat „povratnog curenja PCB” u dekontaminirano ulje, stoga je i blagi porast sadržaja PCB u ulju nekoliko meseci nakon dekontaminacije, očekivan. Ovaj efekat je veći kod visokih početnih koncentracija PCB-a (slika 2). Najveći problem predstavljaju transformatori specifičnih konstrukcija, koji zbog nemogućnosti potpunog pražnjenja suda i postojanja tzv. „mrtve zapremine” PCB kontaminiranog ulja, imaju veći porast sadržaja PCB u ulju nakon dekontaminacije, usled mešanja PCB kontaminiranog ulja sa dekontaminiranim uljem. U tabeli 1. prikazani su rezultati sadržaja PCB pre i nekoliko meseci nakon dekontaminacije, kod dekontaminiranih transformatora koji su u pogonu.

Tabela 1. Sadržaj PCB u ulju kod dekontaminiranih transformatora, tokom pogona

Merenja	PCB pre, ppm	PCB nakon, ppm	PCB nakon 3 meseca, ppm	PCB tokom pogona, ppm
Transformator 1	772	18	41	39*
Transformator 2	64	14	12	16**
Transformator 3	62	11	11	13**
Transformator 4	56	11	11	13**

*24 meseca nakon dekontaminacije, ** 18 meseci nakon dekontaminacije

3.3 Rezultati ispitivanja korozivnosti ulja pre i nakon dekontaminacije i desulfurizacije transformatora u JP EPS

U tabeli 2. prikazani su rezultati ispitivanja korozivnosti ulja, pre i nakon procesa za 29 transformatora u JP EPS, koja su istovremeno sadržala PCB i korozivna jedinjenja sumpora (kao npr. dibenzil disulfid, DBDS). Rezultati IEC 62535 testa korozije kod pomenutih transformatora, pre procesa, su bili pozitivni, što dokazuje da ulja nisu sadržala metal pasivator, koji ima za cilj da „pasivira bakar” i tako onemogući reakciju sa sumporom i stvaranje naslaga bakar (II) sulfida (Cu_2S). Nakon procesa, obrađenim uljima je dodat samo inhibitor oksidacije (DBPC). Korozivnost ulja svih transformatora podvrgnutih tretmanu u INT mobilnom postrojenju je uklonjena, čime su smanjeni rizici eksploatacije i produžen radni vek ulja i transformatora.

Tabela 2. Rezultati korozivnosti ulja pre i nakon rerafinacije ulja

Br.	Napon, kV	Snaga MVA	Masa ulja kg	Korozivni sumpor IEC 62535 pre obrade	Korozivni sumpor IEC 62535 posle obrade	Br.	Napon, kV	Snaga MVA	Masa ulja kg	Korozivni sumpor IEC 62535 pre obrade	Korozivni sumpor IEC 62535 posle obrade
1	10.5/6.3	16	9400	pozitivno	negativno	16	35/10	8	4900	pozitivno	negativno
2	110/6.3	25	16500	pozitivno	negativno	17	35	8	4,900	pozitivno	negativno
3	35/6.3	8	4800	pozitivno	negativno	18	35/10	4	2,600	pozitivno	negativno
4	6/0.525	2	1080	pozitivno	negativno	19	35	8	4,900	pozitivno	negativno
5	6/0.4	0.25	375	pozitivno	negativno	20	35	8	5,000	pozitivno	negativno
6	35/6.3	8	4800	pozitivno	negativno	21	35/10	4	2600	pozitivno	negativno
7	35/6.3	4	2600	pozitivno	negativno	22	35/10	8	4800	pozitivno	negativno
8	6/1.026	1	680	pozitivno	negativno	23	35/10	4	3100	pozitivno	negativno
9	6/1.026	1	680	pozitivno	negativno	24	/	0.63	480	pozitivno	negativno
10	35/10	4	2600	pozitivno	negativno	25	35/10	4	1900	pozitivno	negativno
11	35/10	1.6	1110	pozitivno	negativno	26	35	8	3070	pozitivno	negativno
12	6/0.4	0.1	120	pozitivno	negativno	27	35/10	1.6	1370	pozitivno	negativno
13	35/6.3	4	2,600	pozitivno	negativno	28	110/8.8	20	15500	pozitivno	negativno
14	35/10	1.6	1670	pozitivno	negativno	29	35/10	8	3070	pozitivno	negativno
15	35/10	1.6	1670	pozitivno	negativno						

Efikasnost procesa desulfurizacije u uklanjanju korozivnih jedinjenja sumpora, dodatno je potvrđena kvantitativnim merenjem sadržaja DBDS, pre i 3 meseca nakon procesa, što je prikazano na uljima dva transformatora sa PCB kontaminiranim i korozivnim uljem (tabela 3).

Tabela 3. Sadržaj PCB i DBDS u ulju iz transformatora, pre i 3 meseca nakon procesa

Merenja	Transformator 1, pre obrade	Transformator 1, nakon obrade	Transformator 2, pre obrade	Transformator 2, nakon obrade
PCB, ppm	64	12	62	11
DBDS, ppm	129.1	4.95	39.7	1.47

Rezultati ispitivanja fizičkih, hemijskih i električnih karakteristika ulja, prikazani na primeru nekoliko transformatora kod kojih je izvršena istovremena dehlorinacija, desulfurizacija i regeneracija ulja, ukazuju da ulja

nakon procesa imaju poboljšane karakteristike, čime je omogućena njihova dalja upotreba u električnoj opremi (tabela 4).

Tabela 4. Karakteristike ulja iz transformatora pre i nakon obrade

Br. tranf.	Dielektrična čvrstoća, kV/cm		DBPC, % m		Nb, mgKOH/g		σ mN/m		tg δ , ‰		ρ G Ω m	
	pre	posle	pre	posle	pre	posle	pre	posle	pre	posle	pre	posle
1	296	284	0.25	0.33	0.03	<0.01	38	42	3.9	1.9	68.4	204.4
2	300	300	0.3	0.42	0.02	<0.01	39	44	3.1	1.4	101.2	307.1
3	300	272	0.22	0.3	0.03	<0.01	33	38	26.4	6	12.2	40.6
4	224	276	0.09	0.29	0.05	<0.01	25	28	51.3	3.2	3.5	79.8
5	120	284	nema	0.28	0.05	0.01	22	33	38.1	2.1	4.9	135.9
6	284	296	0.25	0.39	0.04	<0.01	28	32	17.2	2.7	14.2	105.6
7	292	296	0.18	0.31	0.03	<0.01	32	36	15.6	11.3	14.7	30.7
8	256	300	0.15	0.33	0.06	<0.01	26	41	79	4.6	2.8	55.3
9	264	300	0.14	0.33	0.07	<0.01	25	41	81.2	5.1	2.6	51.4
10	140	264	0.13	0.28	0.03	<0.01	27	31	32.9	3.2	6.2	73.4
11	296	288	0.31	0.3	0.01	<0.01	34	36	12.2	3.1	22.6	110.8
12	256	252	0.2	0.28	0.03	<0.01	25	29	49.7	3.8	4.4	70.9

4. Zaključak

Transformatori koji sadrže istovremeno piralen i korozivni sumpor se smatraju jedinicama sa najvećim rizikom eksploatacije zbog moguće havarije i posledičnog ekološkog akcidenta, te se korektivne mere kod ovakvih jedinica moraju naći na vrhu liste prioriteta. Zakonska regulativa definiše rokove za zbrinjavanje PCB opreme i uklanjanje PCB-a iz kontaminirane opreme, a preporuke međunarodne CIGRE i IEC standardi su restriktivni za primenu korozivnih ulja. Rezultati primene procesa simultane dehlorinacije, desulfurizacije i rerafinacije na terenu u mobilnom postrojenju prema patentiranoj tehnologiji instituta ukazuju na visoku efikasnost datog procesa u uklanjanju PCB, korozivnog sumpora i produkata starenja iz ulja, čime se postiže smanjenje rizika eksploatacije i produženje životnog veka transformatora. U odnosu na druga alternativna rešenja, kao što je zamena ulja, koja bi za posledicu imala stvaranje nove količine otpada (PCB kontaminirano ulje i transformator), prikazana tehnologija omogućava ponovnu upotrebu ulja u električnoj opremi i produžen radni vek uređaja, čime se smanjuje količina generisanog otpada, a time i poboljšava očuvanje životne sredine.

Zahvalnica

Rezultati prikazani u ovom radu podržani su od strane projekta broj 45019 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Literatura

- [1] J. Lukić, V. Vasović, D. Mihajlović, J. Janković, N. Kovačević, V. Ivančević, S. Milosavljević, „PCB dekontaminacija energetskih transformatora i trajno rešavanje problema korozivnog sumpora primenom patentirane tehnologije dehlorinacije i desulfurizacije ulja“, *V savetovanje, CG CO CIGRE*, 09.–12.05.2017.
- [2] *Copper sulphide long-term mitigation and Risk Assessment* CIGRE TB 625:, July 2015.
- [3] Jelena M. Lukić, „Proces za simultano uklanjanje tragova polihlorovanih bifenila, antikoroziivnu desulfurizaciju i regeneraciju mineralnih izolacionih ulja“, Patentni registracioni broj 53510, rešenje o priznanju patenta broj 4/452 od 17.04.2014, GIS 2015/1, strana 64.
- [4] *Priručnik za identifikaciju, vođenje evidencije i sigurno rukovanje PCB opremom/uređajima i otpadom*, Ministarstvo životne sredine i prostornog planiranja Republike Srbije, februar 2010.
- [5] *Fluids for electrotechnical applications. Standard for the inventory control, management, decontamination and/or disposal of electrical equipment and insulating liquids containing PCBs*. BS EN 50503. Godina? „
- [6] *Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography* IEC 61619:1997:

Abstract. The exploitation of PCB contaminated power transformers and those which contain corrosive sulphur is related to the greatest risks to the environment, due to possible environmental accidents and faults and failures of transformers. The equipment contaminated with PCB require special attention, more frequent testing of transformer condition and control of oil leaking, while for corrosive oils standards and requirements defined in CIGRE TB 378, CIGRE TB 625, IEC 60296 and IEC 60422 are restrictive for the use of corrosive oils. Overview of the problems with PCB contaminated equipment and corrosive sulphur is provided in accordance to the latest knowledge in these areas. PCB decontamination, desulfurization and oil regeneration process is described by the application of patented technology developed in the “Nikola Tesla” Institute. Summarized results of decontamination process of 310 PCB contaminated power transformers with different voltage levels and power and removal of corrosive sulphur from 29 transformers show the efficiency of this process for simultaneous removal of PCB, corrosive sulphur and oil ageing products.

Keywords: power transformer, polychlorinated biphenyl's (PCB), corrosive sulphur, dibenzyl disulphide (DBDS), dechlorination, desulphurization, regeneration

Application of Patented Technology for Solving the Problem of PCB Contamination and Corrosive Sulfur in Power Transformers

Jelena Janković, Draginja Mihajlović, Neda Kovačević, Valentina
Vasović, Jelena Lukić

Rad primljen u uredništvo: 20.11.2018. godine.

Rad prihvaćen: 18.12.2018. godine.