

SAŽETAK

U ovom doktorskom radu izrađeni su računski modeli za procjenu fizikalno-kemijskih svojstava mineralnih izolacijskih ulja iz podataka dobivenih tehnikama molekulske spektroskopije. Cilj disertacije je izrada visoko pouzdanih računskih modela za procjenu fizikalno-kemijskih svojstva ulja čime bi se iz molekulskih spektara dobio podatak o starenju ulja i prisutnim kemijskim onečišćenjima. Uz izradu modela, tijekom disertacije istraženi su međuodnosi fizikalno-kemijskih svojstava ulja kako bi se doprinijelo shvaćanju informacija koje se dobivaju njihovim ispitivanjem. Iz dobivenih molekulskih spektara provedene su analize značajnih područja spektara, određivanje signala koji se u spektrima mijenjaju s promjenama fizikalno-kemijskih svojstava, te identifikacija odgovornih kemijskih vrsta.

Pripremljen je velik broj uzoraka (1135 uzoraka) izolacijskih ulja u različitim fazama ostarjelosti. Dio uzoraka sačinjavala su potpuno nova ulja različitih kemijskih sastava, dio uzoraka pripremljen je iz novih ulja metodom ubrzanog starenja na povišenoj temperaturi u oksidacijskim uvjetima, a dio uzoraka sačinjavali su realni uzorci iz elektroenergetske opreme u pogonu. Svim uzorcima ulja ispitana su fizikalno-kemijska svojstva (boja, kiselost, granična površinska napetost na granici voda-ulje, gustoća, faktor dielektričnih gubitaka i električni otpor) te su izmjereni molekulski spektri određenih uzoraka (infracrveni, ultraljubičasto-vidljivi i Ramanovi spektri).

Pomoću izmjerenih fizikalno-kemijskih svojstava ulja izrađene su krivulje međusobne korelacije između različitih svojstava. Istražene su međuovisnosti svojstava koja su indikatori kemijskog sastava ulja, međuovisnosti svojstava koja su indikatori ostarjelosti ulja, te ovisnosti između svojstava koja opisuju kemijski sastav i ostarjelost ulja.

Pošto se molekulski spektri uzoraka sastoje od vrlo velikog broja podataka koje imaju različito značenje, a opisuju vibracije kemijskih veza i elektronske prijelaze u molekulama, određena je važnost dijelova spektara za procjenu svakog pojedinog fizikalno-kemijskog svojstva izolacijskih ulja pomoću metode koeficijenata važnosti varijabli u projekciji i metode omjera selektivnosti. Također, izrađeni su regresijski modeli za procjenu fizikalno-kemijskih svojstava ulja metodom parcijalnih najmanjih kvadrata i umjetnim neuronskim mrežama.

Iz infracrvenih spektara dobiveni su računski modeli koji s vrlo visokom pouzdanošću koja je unutar propisanih granica ponovljivosti mjerenja normiranim metodama procjenjuju boju,

kiselost, graničnu površinsku napetost na granici voda-ulje i gustoću mineralnih izolacijskih ulja. Iz visoke koreliranosti kiselosti, boje i granične površinske napetosti ulja s karbonilnom spektralnom vrpcom, zaključeno je kako su za promjenu svojstava izolacijskih ulja tijekom starenja najodgovorniji karbonilni spojevi, točnije karboksilne kiseline, aldehidi i ketoni. Za okom vidljivu promjenu boje izolacijskih ulja tijekom starenja najodgovorniji su kinoni, koji su ciklički nezasićeni ketoni. Gustoća, koja ponajprije ovisi o kemijskom sastavu ulja pokazuje najveću korelaciju s vibracijskim vrpcoma koje opisuju ugljikovodični sastav ulja, točnije s karakterističnim vibracijama alkana i alkena te intenzivnim vrpcoma C–H rastezanja pri višim valnim brojevima. Granična površinska napetost ulja jedino je svojstvo koje pokazuje visoku ovisnost i o kemijskom sastavu i o ostarjelosti ulja. Modeli procjene faktora dielektričnih gubitaka i električnog otpora ulja iz infracrvenih spektara nisu bili uspješni, a razlog tome pronađen je u nemogućnosti kvantifikacije kemijskih spojeva koji doprinose tim svojstvima (mikrometarske čestice metalne i polimerne prirode te čađa i voda) pomoću infracrvenih spektara.

Iz ultraljubičasto-vidljivih spektara dobiven je računski model koji s vrlo visokom pouzdanošću procjenjuje boju ulja. Boju ulja je moguće procijeniti radi obojenosti kinona koji nastaju tijekom starenja ulja te apsorbiraju i u infracrvenom i u ultraljubičasto-vidljivom spektru. Druga fizikalno-kemijska svojstva ulja nije bilo moguće pouzdano procijeniti iz ovih spektara radi nemogućnosti praćenja sadržaja karbonilnih spojeva i ugljikovodičnog sastava ulja u ultraljubičasto-vidljivim spektrima.

Ramanovi spektri pokazali su se neupotrebljivima za izradu računskih modela radi vrlo niskih signala, visoke razine šuma prilikom mjerenja, te pojave luminiscencije koja kod ostarjelih uzoraka prekriva signale. Moguće je kako bi korištenje Ramanovih spektrometara drugačije konfiguracije i različitih laserskih izvora dalo bolje podatke.

Rezultati prikazani u ovom doktorskom radu ukazuju na velike mogućnosti primjene spektroskopskih metoda procjene za dopunu postojećih laboratorijskih metoda mjerenja, kao i za izradu jednostavnijih mjernih uređaja koji bi na terenu ili tijekom rada opreme mogli pratiti fizikalno-kemijska svojstva i stanje izolacijskih ulja.

Ključne riječi: spektroskopija, fizikalno-kemijska svojstva, izolacijska ulja, procjena svojstava, izolacijske tekućine, starenje, strukturna analiza, regresijsko modeliranje, metoda parcijalnih najmanjih kvadrata, umjetne neuronske mreže



30.03.2023.