

Politechnika Opolska



Rozprawa doktorska

Badanie rozpuszczania nanocząstek w oleju elektroizolacyjnym

Autor: mgr inż. Piotr Kalus

Promotor: dr hab. inż. Dariusz Zmarzły, prof. PO

OPOLE 2012

*Mojej żonie
i córkom.*

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi
dr hab. inż. Dariuszowi Zmarzłemu, prof. PO,
za cierpliwość, życzliwość, cenne rady,
pomoc, wsparcie i czas, który mi poświęcił.*

Piotr Kalus

*Pragnę również złożyć podziękowania dr Andrzejowi Kozdrasiowi
za pomoc w wykonaniu badań spektrometrycznych.*

| | |
|---|----|
| 1. Wstęp..... | 7 |
| 2. Cel, zakres i teza pracy..... | 9 |
| 2.1. Motywacja..... | 9 |
| 2.2. Cel pracy | 9 |
| 2.3. Teza pracy | 9 |
| 2.4. Zakres pracy | 10 |
| 3. Metody pomiaru rozpuszczalności..... | 11 |
| 3.1. Pomiar rozpuszczalności | 11 |
| 3.2. Pomiar widm transmisji oleju transformatorowego z fulerenami C ₆₀ | 13 |
| 3.3. Koncepcja pomiaru transmisji..... | 18 |
| 3.4. Fotodioda i przedwzmacniacz pomiarowy..... | 21 |
| 4. Opis sprzętu badawczego | 23 |
| 4.1. Mieszarka magnetyczna | 23 |
| 4.2. Rejestrator transmisji..... | 25 |
| 4.3. Mieszarka ultradźwiękowa..... | 28 |
| 4.3.1. Opis zasilacza mieszarki ultradźwiękowej | 28 |
| 4.3.2. Generator i wzmacniacz mieszarki ultradźwiękowej | 31 |
| 5. Przegląd modeli stosowanych w analizie rozpuszczania | 34 |
| 5.1. Przegląd modeli opisujących proces rozpuszczania..... | 34 |
| 5.1.1. Model First-Order | 36 |
| 5.1.2. Model Weibulla | 37 |
| 5.1.3. Model Korsmeyera-Peppasa | 38 |
| 5.1.4. Model Hopfenberga | 39 |
| 5.1.5. Model Makoida-Banakara | 40 |
| 5.1.6. Model Peppasa-Sahlina..... | 41 |
| 5.1.7. Model Quadratic | 42 |
| 5.1.8. Model Gompertz'a..... | 43 |
| 5.1.9. Model Probit | 44 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.10. Model logistyczny..... | 45 |
| 5.1.11. Model Chapmana..... | 46 |
| 5.1.12. Model Double Exponential..... | 47 |
| 5.2. Wybór modeli..... | 48 |
| 6. Badania wpływu prędkości wirowania mieszadła na rozpuszczanie fulerenów..... | 50 |
| 6.1. Skrócenie czasu rozpuszczania poprzez mieszanie..... | 50 |
| 6.2. Procedura przygotowania badań rozpuszczalności C ₆₀ | 51 |
| 6.3. Analiza wpływu prędkości wirowania mieszadła na rozpuszczanie fulerenów C ₆₀ | 53 |
| 6.4. Dopasowanie modelu First-Order..... | 55 |
| 6.5. Interpretacja wyników modelu First-Order..... | 60 |
| 6.6. Dopasowanie modelu Weibulla..... | 64 |
| 6.7. Analiza czasu rozpuszczania fulerenów C ₆₀ w oleju transformatorowym..... | 71 |
| 6.8. Badanie rozpuszczania fulerenów C ₇₀ w oleju transformatorowym..... | 78 |
| 6.9. Analiza czasu rozpuszczania fulerenów C ₇₀ w oleju transformatorowym..... | 84 |
| 7. Badania wpływu temperatury na rozpuszczanie fulerenów..... | 87 |
| 7.1. Wpływ temperatury na rozpuszczanie fulerenów..... | 87 |
| 7.2. Analiza transmisji w podwyższonej temperaturze..... | 87 |
| 7.3. Dopasowanie modelu First-Order..... | 89 |
| 7.4. Dopasowanie modelu Weibulla..... | 95 |
| 7.5. Analiza czasu rozpuszczania fulerenów C ₆₀ w oleju transformatorowym..... | 99 |
| 7.6. Wyznaczenie modelu czasu rozpuszczania fulerenów C ₆₀ w oleju transformatorowym zależnego od prędkości obrotowej i temperatury..... | 103 |
| 8. Rozpuszczanie fulerenów za pomocą ultradźwięków..... | 105 |
| 8.1. Mieszanie ultradźwiękami..... | 105 |
| 8.2. Analiza rozpuszczania fulerenów C ₆₀ mieszanych ultradźwiękami..... | 106 |
| 9. Dyskusja błędów..... | 109 |
| 9.1. Błędy aparaturowe..... | 109 |
| 9.2. Błędy metody pomiaru transmisji (absorbancji)..... | 110 |
| 9.3. Błędy pomiaru masy fulerenów..... | 111 |

| | |
|--|-----|
| 9.4. Błędy przy rozpuszczaniu naturalnym. | 111 |
| 9.5. Odchyłka od monochromatyczności. | 111 |
| 10. Podsumowanie | 112 |
| 11. Problemy otwarte | 113 |
| Bibliografia..... | 114 |

1. Wstęp

Transformatory wykorzystywane w przemyśle energetycznym wymagają odpowiedniego chłodzenia ze względu na znaczne moce tracone w postaci ciepła. Chłodzenie olejowe z wymuszonym przepływem skutecznie realizuje swoje zadanie. Odbiór ciepła można regulować zwiększając przepływ oleju transformatorowego. Jednak w końcu lat 70-tych XX w. japońscy naukowcy zauważyli niekorzystne zjawisko elektryzacji strumieniowej oleju. Swoje spostrzeżenia zaprezentowali na konferencji CIGRE (Conference Internationale des Grands Reseaux Electriques) w 1978 r. [73]. Pod wpływem ruchu olej elektryzuje się [52,53]. Im większa prędkość przepływu oleju, tym większa elektryzacja statyczna. Naładowane jony nagromadzone lokalnie mogą utworzyć na tyle duży potencjał by spowodować wyładowania niezupełne, które uszkadzają izolację uzwojeń transformatora [18,19,31,41,56,63]. Przegląd awarii został dokonany w pracy [40].

Zjawisko elektryzacji strumieniowej stało się przedmiotem wielu badań [6,9-12,39,49,52,53,69,75,78,84]. Pod nadzorem CIGRE był prowadzony międzynarodowy program badawczy [3,43,50,67].

Aby zmniejszyć niekorzystny wpływ elektryzacji należy zmniejszyć prędkość przepływu oleju. Wiąże się to jednak z rozbudowanym układem chłodzenia.

Innym rozwiązaniem jest zastosowanie domieszek do oleju transformatorowego, które zmniejszają tendencję do elektryzacji przepływającego oleju. W Japonii i Australii do redukcji elektryzacji strumieniowej w transformatorach stosowano 1,2,3-benzotriazol (BTA) [55,77]. Po czasie wyniknęły niekorzystne zjawiska stosowania BTA w postaci szybszego starzenia i zmniejszonej wytrzymałości elektrycznej oleju [40,76].

W Instytucie Elektroenergetyki Politechniki Opolskiej zaproponowano domieszkowanie fulerenami C_{60} . Przebadano m.in. elektryzację toluenu domieszkowanego fulerenami C_{60} [2,83], a następnie elektryzację oleju transformatorowego. Wyniki przeprowadzonych badań pokazują, że domieszkowanie fulerenami zmniejsza tendencję oleju do elektryzacji, a olej transformatorowy nie zmienia wytrzymałości elektrycznej. Dodatkowo fulereny C_{60} wpływają korzystnie na inny parametr oleju - zawartość wilgoci [22]. Stosowanie fulerenów C_{60} niesie za sobą kilka dodatkowych problemów, które należałoby rozwiązać zanim domieszkowanie C_{60} mogłoby być stosowane na skalę przemysłową. Jednym z tych problemów jest rozpuszczanie fulerenów C_{60} w oleju transformatorowym. Zasadniczo fulereny należą do związków trudno rozpuszczalnych. Należy więc dokładnie poznać proces

rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym, gdyż trudno określić jakie skutki wywoła w transformatorze obecność fulerenów nierozpuszczonych w oleju.

Praca składa się z 11 rozdziałów, z których pierwszy jest wprowadzeniem do podjętej tematyki. Rozdział drugi obejmuje motywację do podjęcia badań, cel, zakres i tezę pracy. Rozdział trzeci opisuje metody pomiaru stopnia rozpuszczania oraz zaproponowaną metodę pomiaru, jak również wyniki pomiarów widm absorpcji oleju transformatorowego z rozpuszczonymi fulerenami. W rozdziale tym zawarto również wnioski z badań rozpoznawczych. Rozdział czwarty opisuje aparaturę pomiarową wykorzystaną w badaniach rozpuszczalności fulerenów. Rozdział piąty zawiera przegląd modeli wykorzystywanych w pomiarach rozpuszczalności oraz wybór modeli wykorzystanych w dalszej pracy. Następne trzy rozdziały prezentują wyniki badań rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym. Rozdział szósty prezentuje wyniki analizy wpływu prędkości wirowania mieszadła na rozpuszczania fulerenów C_{60} i C_{70} . Opisuje dopasowanie modelu First-Order i modelu Weibulla do krzywych transmisji, jak również w jaki sposób wyznaczono modele czasu rozpuszczania fulerenów. Rozdział siódmy prezentuje wyniki analizy wpływu temperatury na rozpuszczanie fulerenów C_{60} oraz opisuje modele czasu rozpuszczania zależne od temperatury. W ostatniej części tego rozdziału zaproponowano dwuwymiarowy model czasu rozpuszczania fulerenów zależny od prędkości obrotowej mieszadła i od temperatury. Rozdział ósmy przedstawia wyniki badań rozpuszczalności fulerenów mieszanych ultradźwiękami oraz problemy wynikające z zastosowanej metody mieszania. W rozdziale dziewiątym zawarto opis błędów i niedokładności pomiarów wynikające z zastosowanego sprzętu pomiarowego i metod pomiarowych. Rozdział dziesiąty zawiera podsumowanie wyników i wnioski z przeprowadzonych prac naukowo-badawczych. W rozdziale jedenastym przedstawiono problemy otwarte, wynikłe podczas badań, które nie zostały rozwiązane w niniejszej rozprawie, a które wymagają wyjaśnienia zanim domieszkowanie oleju transformatorowego fulerenami stanie się uznaną metodą stosowaną w przemyśle.

2. Cel, zakres i teza pracy

2.1. Motywacja

Motywacją do badania rozpuszczalności fulerenów były badania wpływu fulerenów na właściwości oleju transformatorowego, przeprowadzane w Instytucie Elektroenergetyki Politechniki Opolskiej. W ramach tych badań powstała m.in. praca doktorska Pawła Aksamita pt. „Analiza wpływu fulerenów C₆₀ na elektryzację mineralnego oleju transformatorowego” [1]. Wyniki badań są bardzo obiecujące, jednak zostało do rozwiązania wiele problemów. Jednym z nich jest fakt, iż fulereny należą do związków trudno rozpuszczalnych. Czas rozpuszczania „naturalnego” wynosił od dwóch do czterech tygodni, w zależności od stężenia fulerenów. Należy tu dodać, że podczas rozpuszczania raz dziennie pojemnik z olejem i fulerenami był wstrząsany, by zapobiec sedymentacji.

W warunkach przemysłowych, rozpuszczenie fulerenów w oleju transformatorowym będzie wymagało opracowania metod przyspieszenia rozpuszczania, jak również opracowania metod pomiaru, który dostarczy informację o zakończeniu procesu rozpuszczania.

2.2. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest badanie rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym oraz wpływ wymuszenia w postaci mieszania i temperatury na czas całkowitego rozpuszczenia. Wyniki badań prezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej mają na celu zapoznać z tymi problemami.

2.3. Teza pracy

W pracy przyjęto następującą tezę:

Możliwe jest skrócenie czasu rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym wykorzystywanych do poprawienia właściwości elektroizolacyjnych, poprzez wymuszenie ruchu tych nanocząstek oraz podwyższenie temperatury w granicach nie powodujących utleniania użytego oleju.

2.4. Zakres pracy

Zakres niniejszej pracy obejmuje badania rozpuszczania fulerenów C₆₀ i C₇₀ w oleju transformatorowym. Realizacja badań wymagała rozwiązania następujących problemów:

- Opracowania metody pomiaru stopnia rozpuszczenia fulerenów w oleju transformatorowym. Pomiar powinien być w miarę szybki i możliwy do wykonania w trakcie trwania procesu rozpuszczania.
- Wykonania wstępnych badań rozpuszczania za pomocą opracowanej metody.
- Wykonania aparatury badawczej umożliwiającej pomiary stopnia rozpuszczania oraz pozwalającej przyspieszyć proces rozpuszczania.
- Opracowania narzędzi w postaci skryptów Matlaba do analizy wyników badań.
- Wykonania szeregu badań rozpuszczania fulerenów.
- Opracowania modelu rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym.
- Analizy wyników badań.

3. Metody pomiaru rozpuszczalności

3.1. Pomiar rozpuszczalności

Do pomiaru stopnia rozpuszczania stosuje się wiele metod. Jednak tylko część z nich nadaje się do pomiaru związków trudno rozpuszczalnych. Dodatkową trudność stanowi stężenie fulerenów rozpuszczanych w oleju wynoszące od kilku do kilkuset miligramów na litr. Takie niskie stężenie dyskwalifikuje metody bazujące na pomiarze gęstości czy lepkości roztworu. Metody pomiaru przewodnictwa elektrycznego czy pomiaru siły elektromotorycznej odpowiednich ogniw również nie będą przydatne ze względu na izolacyjne właściwości oleju transformatorowego. Poza tym metody te są uciążliwe i skomplikowane. Z kolei metoda wykorzystująca znaczniki promieniotwórcze przypuszczalnie dawałaby zadowalające dokładności, lecz wymaga skomplikowanej aparatury i również jest uciążliwa w zastosowaniu.

Większość znanych metod pomiaru rozpuszczalności ma małą dokładność. Na przykład metoda wymywania z kolumny ma powtarzalność 30 %, a dla metody z kolbą – 15 %. Dodatkowo metody te mają skomplikowaną procedurę pomiarową i są czasochłonne.

Właściwości powyższych metod skłaniają do poszukiwań metod bezpośrednich, w których pomiar stopnia rozpuszczenia byłby możliwy od razu w sposób ciągły.

Warunki te spełniają metody spektrometryczne. Polegają one na badaniu właściwości próbki pobudzonej promieniowaniem elektromagnetycznym i obserwacji skutków pobudzenia [64].

Spośród kilku metod pomiaru najbardziej obiecująca wydawała się spektrofotometria absorpcyjna UV-Vis. Metoda ta wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. W spektrometrii absorpcyjnej próbka znajduje się między źródłem promieniowania a detektorem. Zależność natężenia promieniowania padającego na detektor wyrażona jest wzorem:

$$I = I_0 \cdot e^{-dc\mu} \quad (3.1)$$

gdzie:

I_0 – natężenie promieniowania padającego na próbkę,
 I – natężenia promieniowania padającego na detektor,
 d – grubość warstwy próbki,

μ – współczynnik absorpcji specyficzny dla materiału próbki i długości promieniowania,
 c – stężenie analizowanego składnika.

Należy dodać, że zależność ta jest prawdziwa dla ściśle monochromatycznej wiązki promieniowania elektromagnetycznego.

Transmitancja (lub transmisja) wskazuje jaka część promieniowania zostaje przepuszczona przez próbkę roztworu. Czasami transmitancję nazywa się przepuszczalnością. W niniejszej pracy przyjęto określenie transmisja.

Transmisja wyrażona jest wzorem:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

Transmisję często wyraża się w procentach. Wtedy wzór (3.2) przybiera postać:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Logarytm dziesiętny odwrotności transmisji nazywany jest absorbancją.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (3.4)$$

lub

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

Dla transmisji wyrażonej w procentach

$$A = \log_{10} \frac{100}{\%T} \quad (3.6)$$

lub

$$A = 2 - \log_{10} \%T \quad (3.7)$$

Transmisją częściej posługuje się, gdy interesuje nas promieniowanie przepuszczone a mniej właściwości chemiczne roztworu. Natomiast absorbancja jest bardziej przydatna, gdy określa się stopień absorpcji i analizuje skład chemiczny.

W tabeli 3.1 przedstawiono przykładowe liczbowe zależności między absorbancją a transmisją.

Tabela 3.1. Zależności liczbowe między absorbancją a transmisją

| Absorbancja | Transmisja [%] | Transmisja |
|-------------|----------------|------------|
| 0 | 100 | 1 |
| 0,1 | 79 | 0,79 |
| 0,25 | 56 | 0,56 |
| 0,5 | 32 | 0,32 |
| 0,75 | 18 | 0,18 |
| 0,9 | 13 | 0,13 |
| 1 | 10 | 0,1 |
| 2 | 1 | 0,01 |
| 3 | 0,1 | 0,001 |

Absorbancja zgodnie z prawem Lamberta-Beera jest proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej promieniowanie oraz grubości warstwy roztworu (w większości przypadków).

$$A = abc \quad (3.8)$$

gdzie:

a – współczynnik absorpcji,

c – stężenie w [g/cm³],

b – grubość warstwy absorbującej.

3.2. Pomiar widm transmisji oleju transformatorowego z fulerenami C₆₀

Pomiaru widma absorpcji fulerenów C₆₀ rozpuszczonych m.in. w toluenie podjęto się już w pracy [80]. W celu określenia użytecznego zakresu długości promieniowania dla oleju transformatorowego, dokonano serii pomiarów widm transmisji oleju z rozpuszczonymi fulerenami C₆₀. Pomiarów dokonano z użyciem spektrometru UV-Vis Lambda 35 firmy PerkinElmer. Spektrometru użył Instytut Fizyki Politechniki Opolskiej.



Rys. 3.1. Spektrometr Lambda 35 firmy PerkinElmer

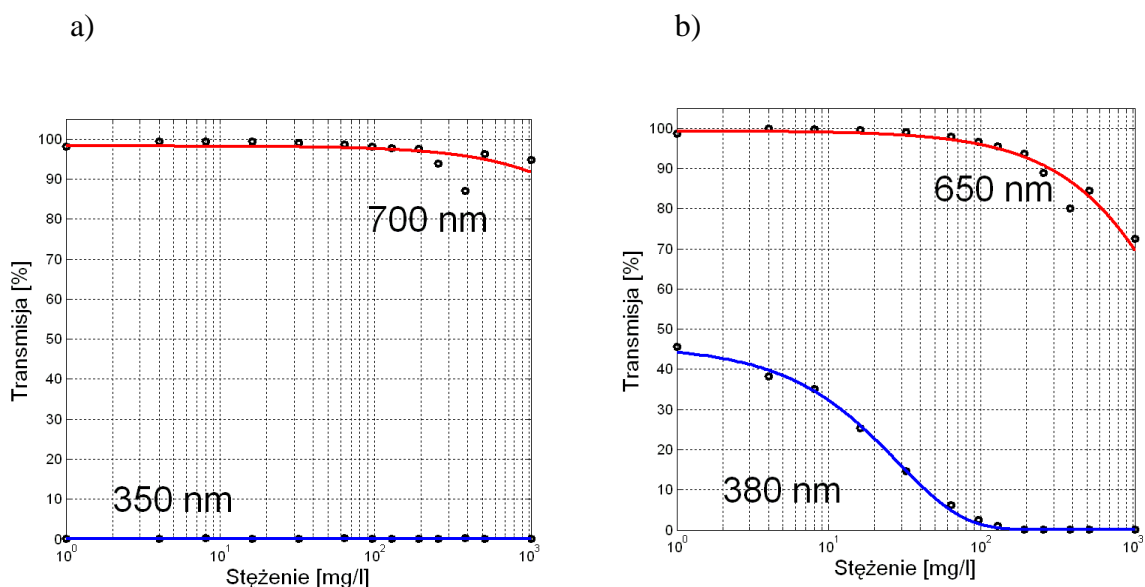
Celem tego badania było znalezienie długości promieniowania dającego największe zmiany transmisji [36]. Im większe będą te zmiany, tym dokładniej można je zmierzyć i ograniczyć wpływ zakłóceń. W praktyce dla małych zmian sygnału pomiarowego należałoby zastosować wzmacniacz pomiarowy o bardzo dużym wzmacnieniu, lecz wtedy zakłócenia też będą bardziej wzmacniane.

Dla pomiaru widm przygotowano 13 próbek oleju transformatorowego z rozpuszczonymi fulerenami o stężeniu od 1- 1024 mg C₆₀ na litr oleju. Tabela 3.2 przedstawia wykorzystane próbki i ich stężenia.

Tabela 3.2. Próbki oleju transformatorowego do pomiaru widm transmisji

| Nr próbki | Stężenie C₆₀ [mg/l] | Udział masowy C₆₀ [ppm] |
|------------------|---|---|
| 1 | 1 | 1,1 |
| 2 | 4 | 4,5 |
| 3 | 8 | 9,0 |
| 4 | 16 | 18,1 |
| 5 | 32 | 36,2 |
| 6 | 64 | 72,3 |
| 7 | 96 | 108,5 |
| 8 | 128 | 144,6 |
| 9 | 192 | 216,9 |
| 10 | 256 | 289,3 |
| 11 | 384 | 433,9 |
| 12 | 512 | 578,5 |
| 13 | 1024 | 1157,1 |

Na rys. 3.2 przedstawiono transmisje dla długości 350 nm i 700 nm. Dla promieniowania czerwonego (pow. 700 nm) promieniowanie nie jest w ogóle absorbowane niezależnie od stężenia fulerenów C₆₀ w oleju. Odwrotna sytuacja występuje przy promieniowaniu poniżej 350 nm (UV). Promieniowanie zostaje całkowicie pochłonięte.

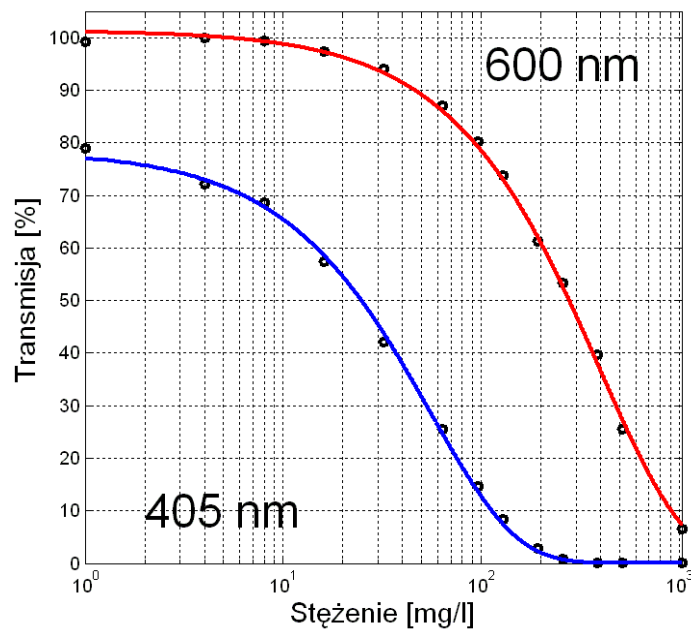


Rys. 3.2. Transmisje dla długości promieniowania 350 i 700 nm oraz 380 i 650 nm

Na rys. 3.2b przedstawiono transmisje dla długości 380 nm i 650 nm. Z wykresu widać, że przy długości promieniowania 650 nm zmiany w transmisji widoczne będą dopiero po rozpuszczeniu około 100 mg w litrze oleju transformatorowego. Wybór tej długości uniemożliwiłby śledzenie początku rozpuszczania, a do tego zakres zmian w transmisji jest mały i wynosi ok. 30 % dla stężenia 1000 mg/l. Z kolei długość promieniowania 380 nm nadaje się do pomiaru transmisji do stężenia ok. 100 mg/l. Zmiany transmisji byłyby widoczne już w momencie wrzucenia fulerenów do oleju. Niekorzystny jest jednak zakres zmian transmisji wynoszący tylko ok. 45%.

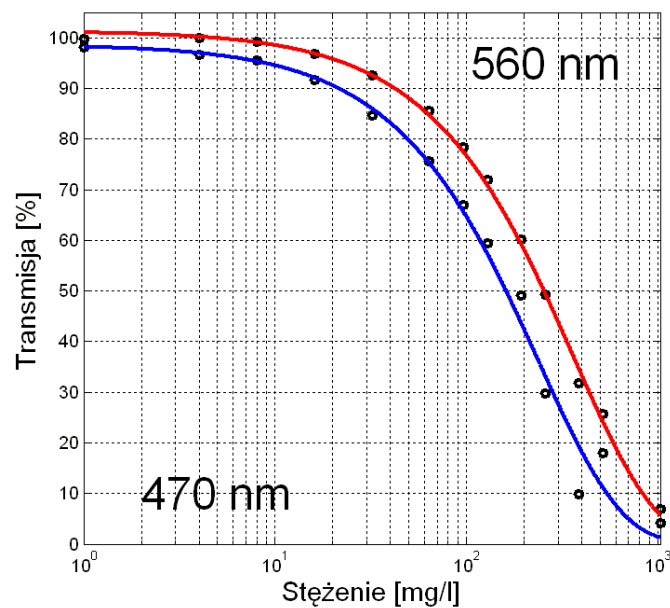
Rys. 3.3 przedstawia zmiany transmisji dla długości promieniowania 405 nm i 600 nm. W obu przypadkach wykorzystana jest większość zakresu zmian transmisji. Można przyjąć, że użyteczne pasmo promieniowania do pomiaru transmisji mieści się od 400 nm do 600 nm. Dla 600 nm nadal będą niewielkie zmiany transmisji dla małych stężeń, co utrudniałoby obserwację początku procesu rozpuszczania. Promieniowanie o długości od 380 do 405 nm (bliski ultrafiolet) nadaje się do pomiarów niewielkich stężeń, gdyż po przekroczeniu ok. 200 mg/l promieniowanie będzie całkowicie pochłaniane. Wykorzystanie tego zakresu w

pomiarach ma swoją zaletę: ogranicza wpływ zakłóceń promieniowania tła. Urządzenie pomiarowe jest wtedy mniej czułe na zmiany oświetlenia zewnętrznego.



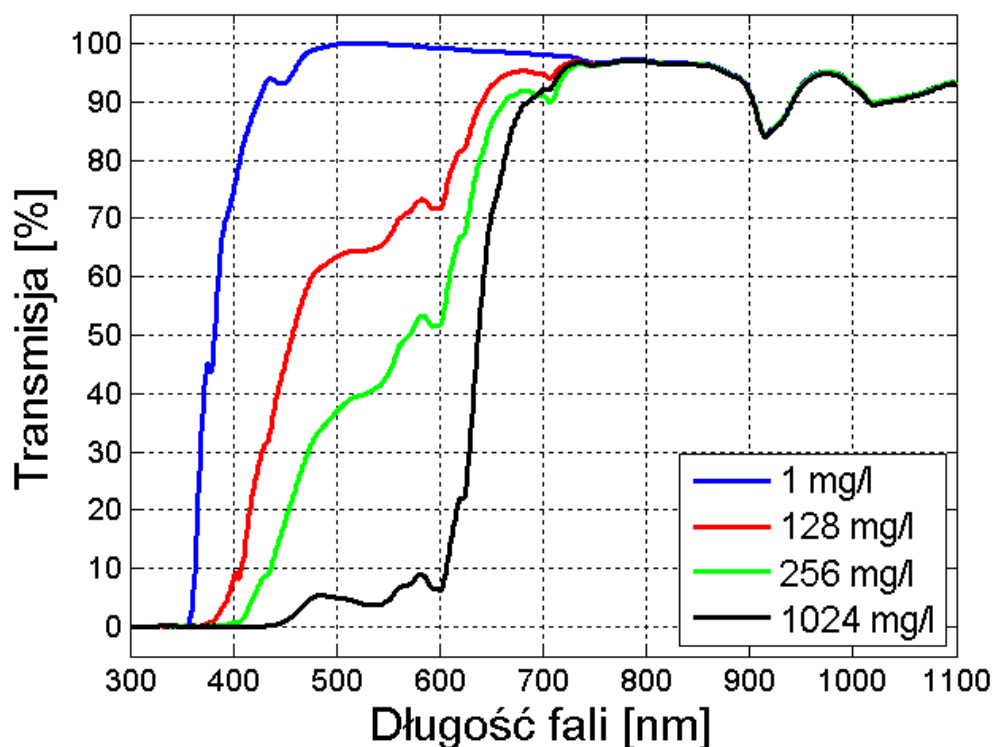
Rys. 3.3. Transmisje dla długości promieniowania 405 i 600 nm

Kolejny rys. 3.4 przedstawia transmisje dla długości 470 nm (promieniowanie o kolorze niebieskim) i 560 nm (promieniowanie o kolorze żółto-zielonym). W tym paśmie wykorzystuje się maksymalną zmianę transmisji przy rozpuszczaniu fulerenów do stężenia 1000 mg/l.



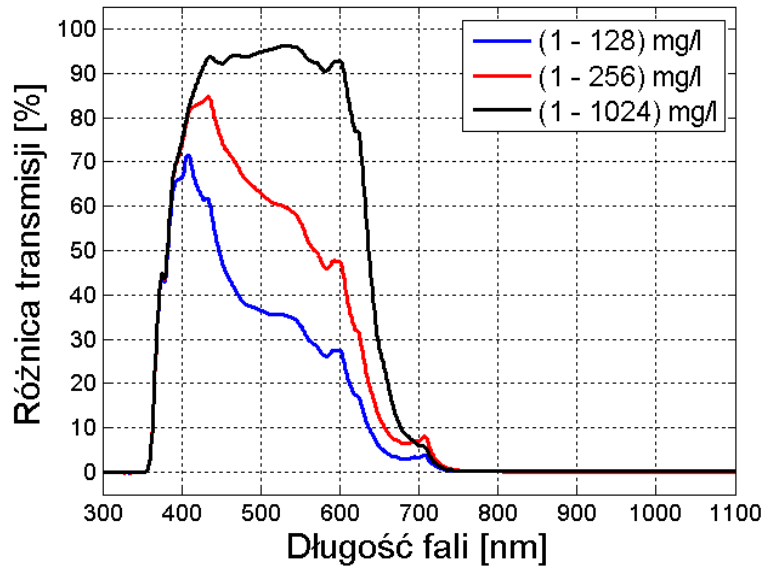
Rys. 3.4. Transmisje dla długości promieniowania 470 i 560 nm

Jednak nie w każdym przypadku potrzebny jest pomiar tak dużego stężenia C_{60} . Na rys. 3.5 przedstawiono wybrane transmisje dla stężeń 1, 128, 256 i 1024 mg/l. Dla małych stężeń (kilka mg/l) użyteczne pasmo to pasmo od ok. 400 do ok. 450 nm. Przy dużych stężeniach optymalne wydaje się pasmo od 500 nm do 600 nm.



Rys. 3.5. Widma transmisji dla różnych stężeń fulerenów

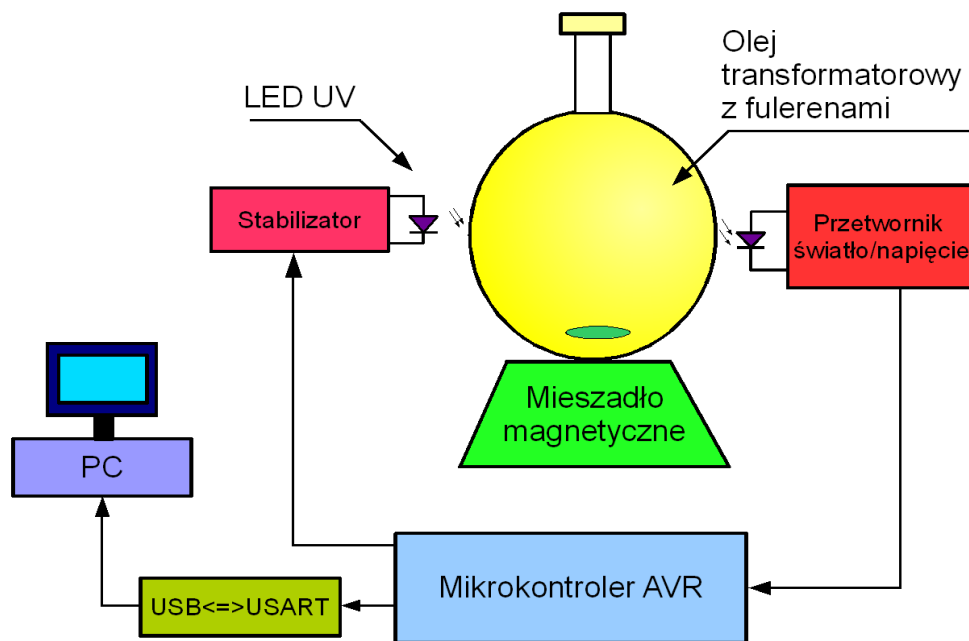
Jednak dopiero wykres z rys. 3.6 przedstawiający różnicę transmisji pokazuje najlepsze długości dla odpowiednich stężeń. Linia niebieska przedstawia różnicę w transmisji między stężeniem 1 mg/l a stężeniem 128 mg/l. Jej maksimum przypada na promieniowanie o długości nieco powyżej 400 nm. Linia czerwona przedstawia różnicę stężeń między 1 a 256 mg/l. Tutaj długość promieniowania dająca największe zmiany sygnału transmisji wynosi około 450 nm. Dla stężeń do 1000 mg/l największy zakres zmian daje promieniowanie o długości ok. 550 nm.



Rys. 3.6. Różnice transmisji dla wybranych stężeń fulerenów C_{60}

3.3. Koncepcja pomiaru transmisji

Mając wyniki badań spektrometrem można było przystąpić do opracowania koncepcji pomiaru transmisji i wykonania badań rozpoznawczych. Wstępnie przyjęto, że źródłem światła będzie dioda LED UV 405 nm FYL-5013VC [60]. Rolę detektora pełnił scalony przetwornik światło/napięcie OPT101P firmy Burr-Brown. Było to bardzo wygodne rozwiązanie, ponieważ przetwornik miał wbudowany wzmacniacz sygnału, co upraszczało cały układ pomiarowy. Jako zbiornik wybrano szklaną kolbę wypełnioną olejem transformatorowym. Do kolby wrzucono pewną ilość fulerenów. Do mieszania wykorzystano profesjonalne mieszadło magnetyczne. Idea pomiaru została przedstawiona na rys. 3.7.



Rys. 3.7. Schemat blokowy układu pomiarowego [opracowanie własne]

Sygnal napięciowy z przetwornika mierzony był 10-bitowym przetwornikiem A/C mikrokontrolera AVR i przesyłany do komputera PC poprzez łącze szeregowe RS232/USB.

Wyniki badania rozpoznawczego dostarczyły wielu praktycznych informacji dotyczących pomiaru oraz potwierdziły przydatność tej metody pomiaru stopnia rozpuszczenia fulerenów w oleju transformatorowym. Wyniki pomiaru zostały również opisane w artykule [35]. Te pierwsze badania pozwoliły również wstępnie dopasować model rozpuszczania. Spośród kilku przebadanych modeli, model First-Order i model Weibulla dawały najlepsze dopasowanie [33].

Istotną wskazówką była informacja o zakłóceniach podczas pomiaru. Pierwszy pomiar był wykonany w niezbyt szczelnej obudowie. Efektem tego był dość znaczny wpływ światła słonecznego na wynik pomiaru. Do następnego badania wybrano szczelną szafkę instalacyjną, która zapewniała całkowitą ciemność i izolowała od wpływu światła zewnętrznego.

Pozostał jeszcze problem wprowadzania fulerenów do oleju. Musiało się to dokonywać przy otwartych drzwiach szafki lub należało zbudować specjalny dozownik sterowany z zewnątrz. Ponieważ taki dozownik miałby dość skomplikowaną budowę, problem ten rozwiązano w następujący sposób: w pierwszej kolejności wykonywano kilka pomiarów transmisji czystego oleju przy zamkniętych drzwiach szafki. Następnie wsypywano fulereny przy minimalnym oświetleniu. Takie warunki zapewniały minimalny wpływ światła

na wynik pomiaru podczas wsypywania fulerenów. Rozwiązanie to zostało zastosowane we wszystkich następnych pomiarach.

Inną informacją był czas rozpuszczania (przynajmniej kilka dni) oraz sam przebieg rozpuszczania. W wykresach widać było, że pierwsza faza rozpuszczania przebiega dość szybko a następnie zwalnia.

Badanie dostarczyło również informacji o prędkości obrotowej mieszadła. Zbyt duża prędkość powoduje powstanie wiru, ruch cieczy staje się turbulentny, a zassane powietrze do wnętrza oleju całkowicie zakłóca pomiar sygnału świetlnego.

Kolejną ważną informacją była wielkość sygnału na detektorze. Wartość początkowa napięcia wynosiła ok. 600 mV i była trochę za mała dla zakresu pomiarowego przetwornika A/C wynoszącego 0-1024 mV. Postanowiono, że w urządzeniu docelowym zastosowany będzie przetwornik A/C o większej rozdzielczości (np. 16 bitów) oraz odpowiedni wzmacniacz operacyjny. Układ OPT101P miał zbyt szerokie widmo pomiarowe od ok. 300 nm do 1100 nm, przez co był podatny na zakłócenia od promieniowania podczerwonego oraz innych źródeł światła. Musiał więc być zastąpiony innym detektorem.



Rys. 3.8. Widok stanowiska pomiarowego do badań rozpoznawczych [opracowanie własne]

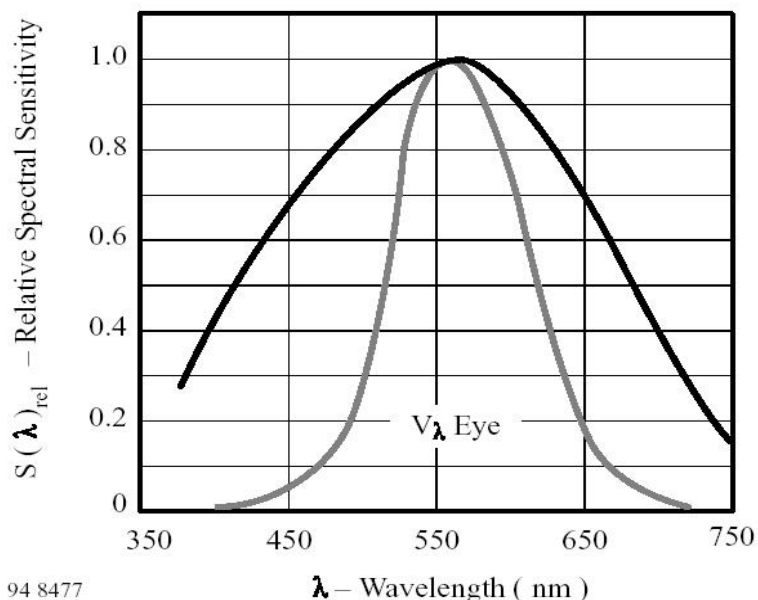
3.4. Fotodioda i przedwzmacniacz pomiarowy

W spektrometrii stosuje się różne rodzaje przetworników promieniowania: fotorezystory, fotodiody, fotopowielacze i matryce CCD (zwane także widikonami).

Fotorezystory coraz rzadziej są stosowane ze względu na charakterystyki szumowe i wydzielanie ciepła podczas przepływu prądu. Fotopowielacze i matryce CCD mają skomplikowaną budowę i rozbudowany układ pomiarowy.

Fotodiody należą do najpopularniejszych detektorów promieniowania ze względu na swoje zalety: brak dodatkowego zasilania, prosty układ pomiarowy, małe wymiary i niską cenę. Większość popularnych fotodiod ma charakterystyki widmowe przesunięte w kierunku podczerwieni z maksimum czułości dla długości ponad 900 nm (np. fotodiody pin i lawinowe). Fotodiody krzemowe natomiast mają szeroki zakres detekcji długości fal od 200 do 1100 nm [8].

Spośród dostępnych na rynku fotodiod do pomiarów wybrano fotodiode krzemową PN BPW21R firmy Vishay Telefunken. Jest ona przeznaczona do precyzyjnych aplikacji liniowych. Jej charakterystyka widmowa pokrywa żądane pasmo, czyli bliski UV i widzialne do długości światła zielonego. Na rys. 3.9 przedstawiono charakterystykę widmową fotodiody BPW21R oraz charakterystykę prądową [20].

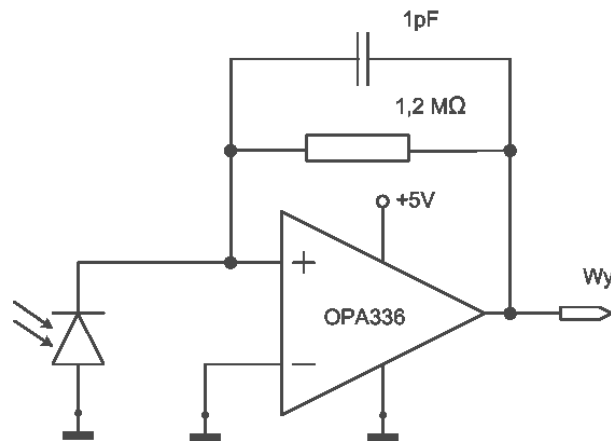


Rys. 3.9. Charakterystyka widmowa fotodiody BPW21R [20]

Fotodioda BPW21R ma największą czułość dla długości promieniowania $\lambda_p=565$ nm, oraz szerokość pasma $\lambda_{0,5}=420-675$ nm.

Jako źródło promieniowania wybrano diodę LED InGaN FYL-5013 o długości promieniowania 405 nm. Ponieważ widmo obejmuje również część promieniowania widzialnego, dioda poprawnie współpracuje z fotodiodą BPW21R. Wybór diody UV miał również w pewnym stopniu wyeliminować zakłócenia tła promieniowania widzialnego. Rozwiązanie to ma jeszcze jedną zaletę: zmieniając diodę LED, na diodę o innej długości promieniowania (np. 560 nm), unika się konieczność wymiany fotodiody. Układ taki wykorzystano do pomiarów transmisji dla większych stężeń fulerenów.

Na rys. 3.10 przedstawiono typowy schemat układu pomiarowego z fotodiodą. Fotodiody mogą pracować w dwóch trybach: fotowoltaicznym i fotoprzewodzącym. W pomiarach transmisji zastosowano pracę fotodiody jako źródła fotowoltaicznego.



Rys. 3.10. Schemat układu pomiaru transmisji

W układzie wzmacniacza zrezygnowano z zastosowania napięcia polaryzacji. Napięcie to zwiększa dynamikę i podwyższa poziom nasycenia charakterystyki jednak powoduje również zwiększenie prądu ciemnego i podwyższenie poziomu szumów [65]. Powodem rezygnacji był również fakt, iż mierzone sygnały są wolnozmiennie więc zbyteczne było zwiększanie dynamiki.

Jako że proste wzmacniacze tranzystorowe nie zapewniają dobrej liniowości wybrano dedykowany wzmacniacz operacyjny CMOS OPA336 firmy Microchip. Podstawowe parametry to:

- pojedyncze zasilanie 2,3-5,5V (upraszczało konstrukcję)
- wyjście rail-to-rail
- niskie napięcie offsetu 125 μ V

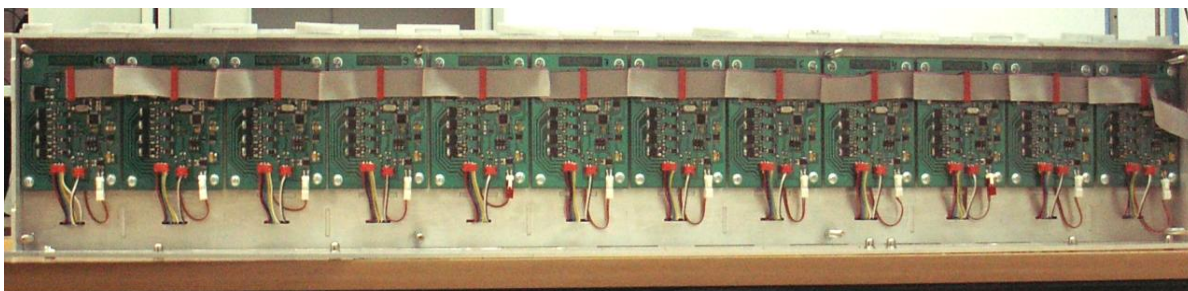
4. Opis sprzętu badawczego

4.1. Mieszarka magnetyczna

W celu analizy procesu rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym, została zbudowana 12-kanalowa mieszarka magnetyczna. W każdej celi znajduje się kolba z olejem o poj. 50ml oraz określoną ilością fulerenów. Do kolby wrzucony jest dipol - magnes w powłoce teflonowej. Z dołu kolby znajduje się silnik krokowy z drugim magnesem na osi. Ruch wirowy zostaje przeniesiony przez pole magnetyczne na dipol powodując mieszanie.



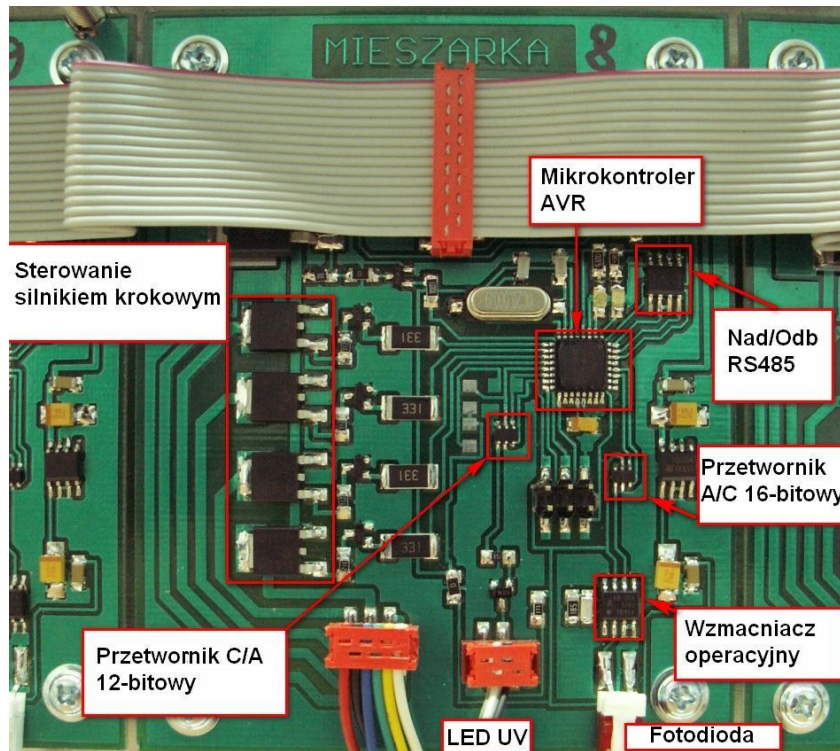
Rys. 4.1. Zdjęcie przedstawiające mieszarkę magnetyczną od frontu z odsłoniętymi kolbami. W trakcie pomiarów kolby są zasłonięte przed działaniem światła [projekt własny]



Rys. 4.2. Zdjęcie przedstawiające mieszarkę magnetyczną od tyłu [projekt własny]

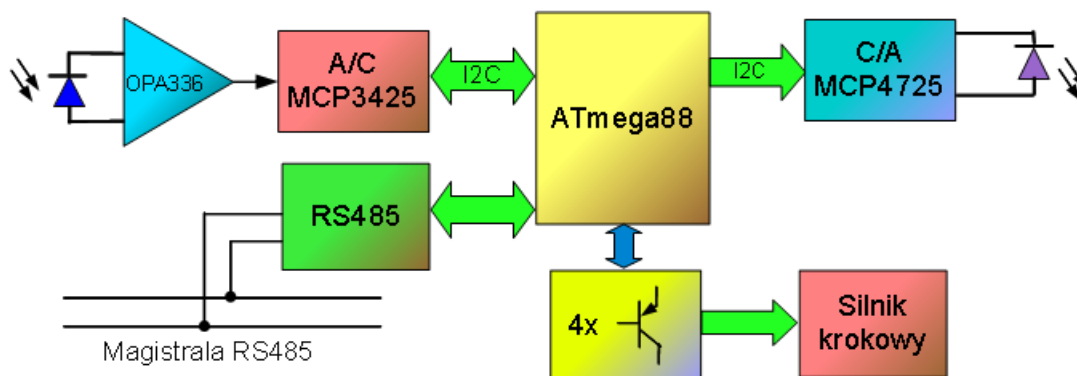
Z jednej strony kolby umieszczona jest dioda LED o regulowanej jasności świecenia. Regulacja jasności została zrealizowana z wykorzystaniem 12-bitowego przetwornika C/A MCP4725 firmy Microchip. Z drugiej strony fotodioda odbiera promieniowanie zamieniając je na prąd. Ponieważ fulereny rozpuszczając się w oleju zmieniają jego barwę, można na podstawie intensywności promieniowania określić stopień rozpuszczenia fulerenów. Każdy kanał ma własny układ sterujący oparty na mikrokontrolerze ATmega88 z zegarem 20 MHz, którym można sterować prędkość obrotową, jasność świecenia diody LED, mierzyć prąd

fotodiody i wysyłać na bieżąco wyniki do komputera. Do pomiaru promieniowania została wykorzystana fotodioda BPW21R. Sygnał prądowy z fotodiody po wzmacnieniu we wzmacniaczu OPA336 podawany jest na 16-bitowy przetwornik A/C MCP3425.



Rys. 4.3. Widok płytki sterującej. U góry widoczna taśma łącząca wszystkie płytki. Poniżej podstawowe elementy [projekt własny]

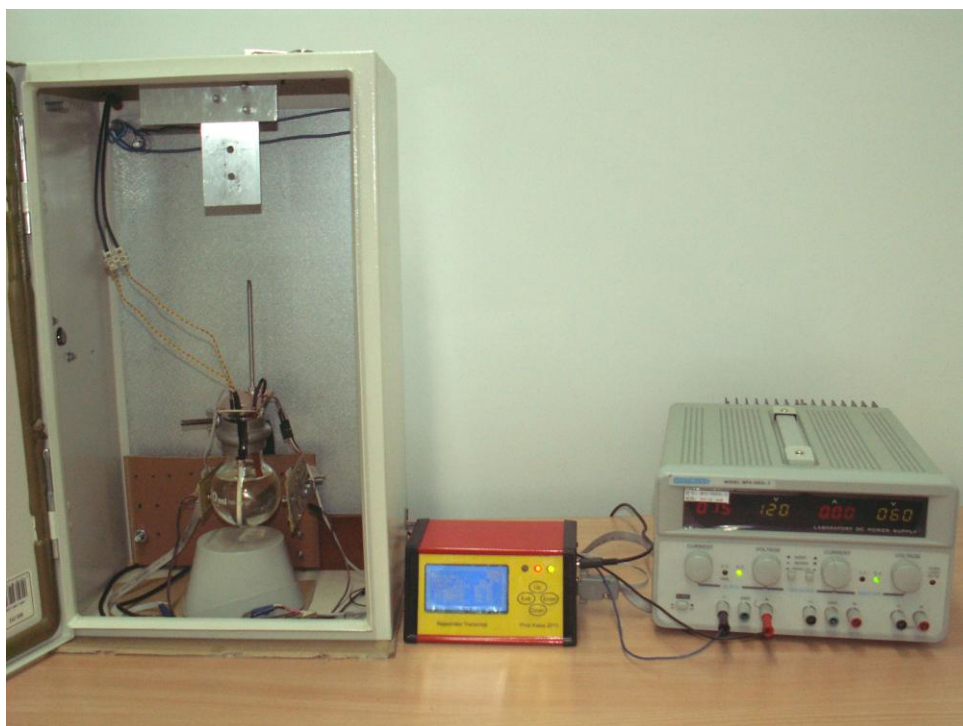
Komunikację z komputerem zrealizowano przez interfejs szeregowy RS485. Program sterujący został napisany w języku Java. Działa na zasadzie pytanie - odpowiedź, a wyniki pomiarów z 12 kanałów zapisuje w pliku na dysku twardym.



Rys. 4.4. Schemat blokowy sterownika jednego kanału mieszarki magnetycznej [opracowanie własne]

4.2. Rejestrator transmisji

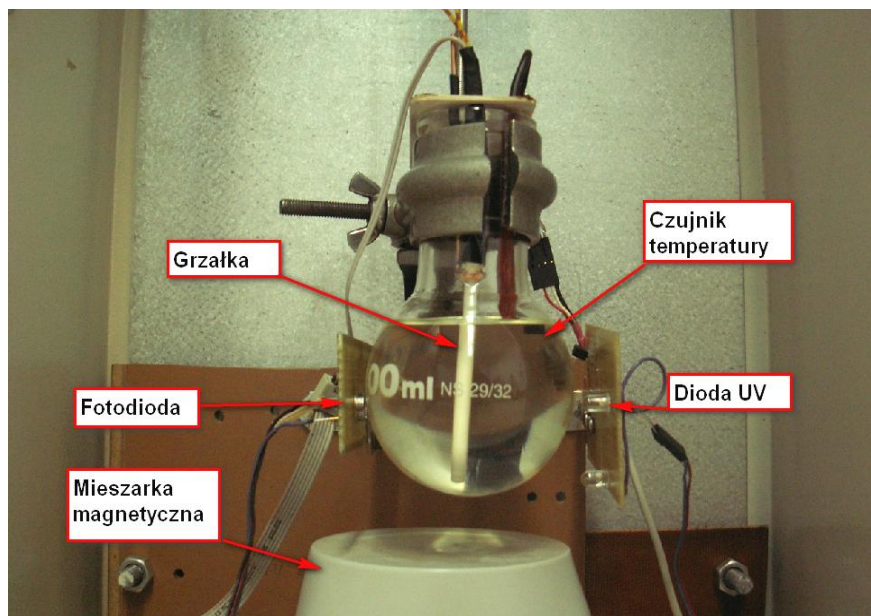
Mieszarka magnetyczna mimo swoich niezaprzeczalnych zalet miała kilka braków. Mogła dokonywać pomiaru transmisji, jednak bez kontroli temperatury. Konstrukcyjnie trudno było zrealizować stabilizację temperatury 12 kolb. Zdecydowano się na zbudowanie pojedynczego stanowiska z regulacją temperatury. Rys. 4.5 pokazuje całe stanowisko badawcze.



Rys. 4.5. Stanowisko pomiarowe do badania wpływu temperatury na rozpuszczanie fulerenów w oleju transformatorowym [opracowanie własne]

Z lewej strony widoczna jest szafka instalacyjna z kolbą, pośrodku rejestrator transmisji a z prawej strony znajduje się zasilacz. W kolbie umieszczona jest miniaturowa grzałka 24V/50W oraz czujnik temperatury DS18B20 firmy Maxim-Dallas. Z jednej strony kolby umieszczono diodę LED UV, a z drugiej fotodiodę BPW21R. Do mieszania wykorzystano profesjonalną mieszarkę magnetyczną. Założono, że badanie wpływu temperatury na szybkość rozpuszczania fulerenów będzie przebiegać przy jednej prędkości obrotowej. Konstrukcja przewiduje możliwość wykorzystania dwóch różnych diod LED (np. żółto-zielonej) i wymiany czujnika promieniowania na inny. Przeprowadzono również badania z czujnikiem TCN3200. Umożliwia on pomiar transmisji w trzech pasmach – niebieskim, zielonym i czerwonym. Całością aparatury steruje specjalnie wykonany rejestrator transmisji.

Rejestrator ma możliwość regulacji natężenia promieniowania dwóch diod LED. Wykorzystuje do tego podwójny 12-bitowy przetwornik C/A MCP4822. Sygnał z fotodiody (lub czujnika RGB) wzmacnia układ OPA336 a następnie podawany jest na wejście 16-bitowego przetwornika A/C MCP3425. Urządzenie posiada trzy takie przetworniki aby umożliwić pomiar trzech składowych promieniowania.



Rys .4.6. Zdjęcie kolby do badania wpływu temperatury na rozpuszczanie fulerenów w oleju transformatorowym [opracowanie własne]

Wyniki pomiarów transmisji oraz temperatury oleju zapisywane są w szeregowej pamięci Flash SST25VF064C o pojemności 8MB.

Całością steruje mikrokontroler ATmega128 firmy Atmel. Wewnątrz zaimplementowano programowy regulator PI do regulacji temperatury. Wzór (4.1) przedstawia przyrostowy algorytm regulatora [58,79].

$$u(i) = u(i-1) + K_p \cdot \Delta \varepsilon + K_i \cdot \varepsilon \quad (4.1)$$

gdzie:

$u(i)$ – wartość sygnału wyjściowego regulatora,

$u(i-1)$ - wartość sygnału wyjściowego regulatora przy poprzednim próbkowaniu,

K_p – wzmacnienie części proporcjonalnej,

K_i – wzmacnienie części całkowej,

ε – uchyb w obecnej chwili czasowej,

$\Delta \varepsilon$ – różnica między obecnym a poprzednim uchybem.

Wstępnie regulator nastawiono wykorzystując metodę Zieglera-Nicholsa [82] oraz Cohena-Coona [15], a następnie ręcznie skorygowano nastawy. Po ustabilizowaniu temperatury odchyłka regulacji nie przekraczała $0,25^{\circ}\text{C}$. Urządzenie wyposażono w 3,2-calowy graficzny wyświetlacz LCD, który wyświetla podstawowe informacje, takie jak: bezwzględne wartości transmisji dla trzech kanałów, wartość transmisji w procentach, czas rozpuszczania, temperaturę oleju oraz wartość sygnału wyjściowego z regulatora i uchyb. Widok rejestratora transmisji przedstawiono na rys. 4.7.



Rys. 4.7. Zdjęcie rejestratora transmisji [projekt własny]

Urządzenie obsługiwane jest przez cztery przyciski. Przed włączeniem pomiaru należało nastawić wartość prądu diody LED, temperaturę zadaną oraz czas próbkowania.

Możliwe do ustawienia czasu próbkowania to: 10, 15, 20, 30, 60, 120, 300, i 600 sekund.

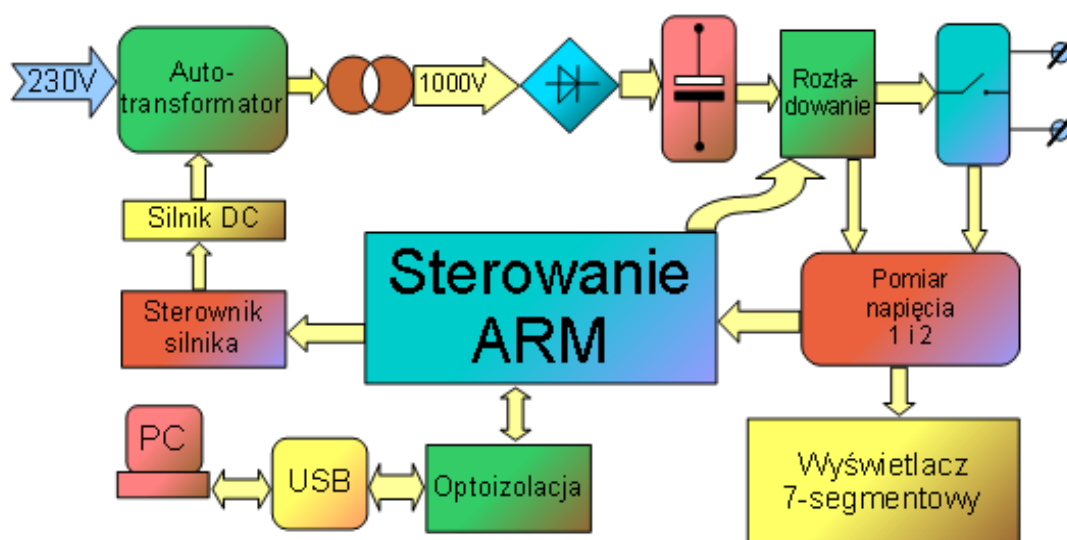
Przy najkrótszym czasie próbkowania pamięć 8MB wystarcza na ok. 30 dni. Przy czasie próbkowania 10 minut pamięć zapełniłaby się po 5-ciu latach.

Po wykonaniu pomiarów dane przenoszone są do komputera przez port USB z izolacją optyczną. W rejestratorze zastosowano blokadę uniemożliwiającą rozpoczęcie pomiarów zanim poprzednie dane nie będą skopiowane do komputera. W nagłówku i stopce pliku danych zawarte są informacje o czasie rozpoczęcia i końca pomiarów (data, godzina, minuta, sekunda), czasie próbkowania, czasie trwania pomiarów oraz ilości zajętej pamięci.

4.3. Mieszarka ultradźwiękowa

4.3.1. Opis zasilacza mieszarki ultradźwiękowej

Zasilacz mieszarki ultradźwiękowej powinien na wyjściu podawać napięcie stałe regulowane w szerokich granicach. Założono, że napięcie wyjściowe ok. 1500 woltów będzie wystarczające. Schemat blokowy zasilacza przedstawiono na rys. 4.8.



Rys. 4.8 Schemat blokowy zasilacza mieszarki [opracowanie własne]

Do sterowania napięciem wykorzystano autotransformator 250VA o napięciu wtórnym 0 - 250VAC. Część ruchoma autotransformatora jest połączona z silnikiem DC poprzez sprzęgło. Zastosowany silnik posiada przekładnię mechaniczną 1:500. Silnik posiada własne sterowanie oparte na układzie LB1641, zapewniające lewe i prawe obroty oraz hamowanie. LB1641 jest klasycznym układem zawierającym mostek H oraz układ wejściowy dla sygnałów cyfrowych. Z drugiej strony osi autotransformatora zainstalowane zostały dwa wyłączniki krańcowe, które wyłączają sterowanie silnika w skrajnych położeniach części ruchomej autotransformatora.

Napięcie z autotransformatora podawane jest na transformator podwyższający napięcie do ok. 1000 woltów. Mostek prostowniczy stanowi osiem diod BYM26E o napięciu $U_R=1000V$, połączonych w mostek Graetz'a. Ze względu na wyższe napięcie pracy, niż napięcie U_R pojedynczej diody, w każdej gałęzi mostka zastosowano dwie diody połączone szeregowo.

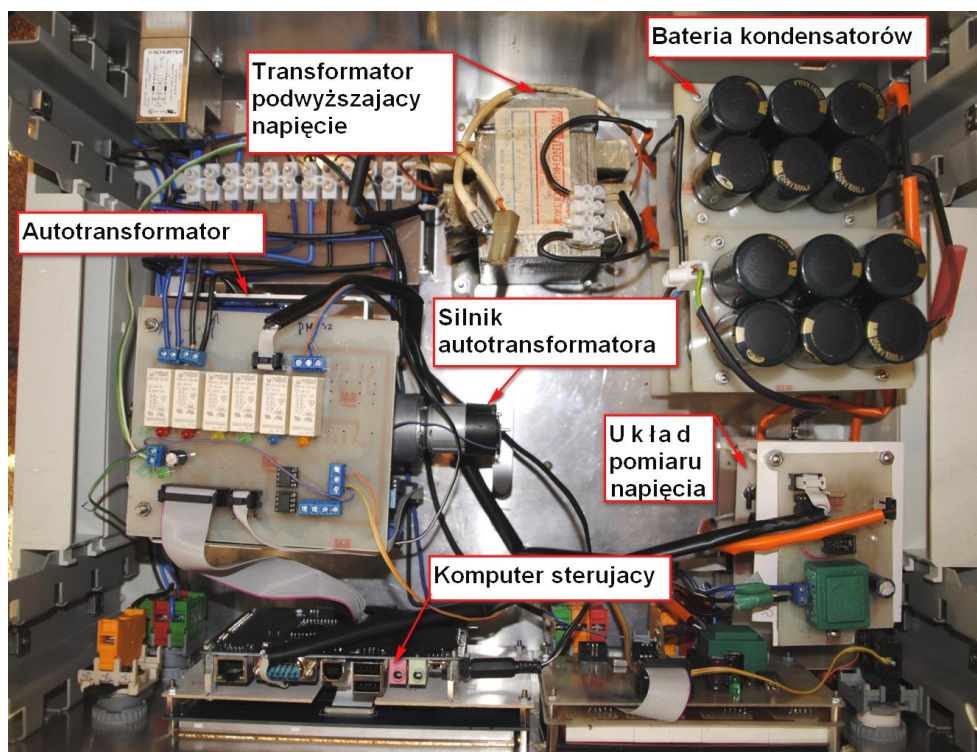
Do filtracji napięcia wyjściowego zastosowano 30 kondensatorów elektrolitycznych o pojemności $1000\mu\text{F}$ i napięciu pracy 250V . Aby zapewnić odpowiednie napięcie wykorzystano połączenie równoległo-szeregowe kondensatorów po sześć w każdej gałęzi szeregowej. Uzyskano w ten sposób kondensator o napięciu pracy 1500V i zastępczej pojemności $833\mu\text{F}$. Część tych kondensatorów widocznych jest na rys. 4.9. Energia zgromadzona w kondensatorach obliczona jest wg wzoru (4.2):

$$E = uq = u^2c = 1875\text{J} \quad (4.2)$$

Tak duża energia przy napięciu ok. 1500 woltów mogłaby być niebezpieczna dla człowieka, dlatego nieodzownym okazało się zastosowanie rozładowania. Realizuje to odpowiedni przełącznik, zwierając kondensatory przez rezystor $10\text{k}\Omega$ o mocy 50W .

Osobne przełączniki włączają napięcie na zaciski wyjściowe zasilacza. Zostały tu zastosowane przełączniki firmy Meder Elektronik H05-1A69 zapewniające przełączanie napięć stałych do 10kV . W zasilaczu zastosowano dwa pomiary napięcia. Jeden mierzy napięcie bezpośrednio na stykach wyjściowych poprzez dzielnik napięcia $1:2048$, zbudowany z rezystorów $2 \times 10\text{M}\Omega$ i $100\text{k}\Omega + 2400\text{k}\Omega$. Właściwy pomiar napięcia wykonuje 16-bitowy przetwornik A/C MCP3425 z interfejsem I^2C . Zastosowany przetwornik MCP3425 posiada na wejściu wzmacniacz operacyjny o impedancji wejściowej $25\text{M}\Omega$. Przetworzony sygnał cyfrowy odbiera mikrokontroler ATmega16 i wyświetla na 4-cyfrowym wyświetlaczu 7-segmentowym, umieszczonym na przednim panelu zasilacza.

Drugi pomiar napięcia realizuje podobny układ z przetwornikiem MCP3425 i mikrokontrolerem ATmega8. Przetworzony pomiar przesyłany jest przez interfejs szeregowy RS232 TTL do głównego komputera sterującego. Separację galwaniczną zapewnia transoptor HCPL2601 z wyjściem cyfrowym TTL o maksymalnej prędkości transmisji 10Mb/s . Widok wnętrza zasilacza przedstawiono na rys. 4.9.

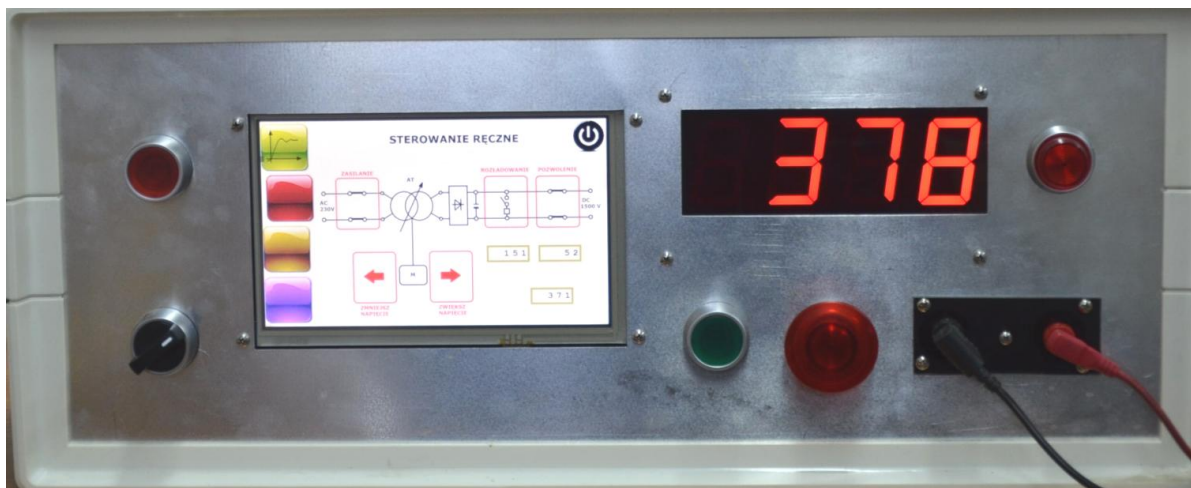


Rys. 4.9. Zdjęcie wnętrza zasilacza [projekt własny]

Całością urządzenia steruje komputer EM2440 oparty na mikrokontrolerze ARM9 firmy Samsung. Komputer wyposażony jest w 7-calowy wyświetlacz LCD z rezystancyjnym panelem dotykowym.

Po włączeniu głównego zasilania komputer główny umożliwia podanie przez przekaźniki napięcia na autotransformator. Włączenie tych przekaźników blokuje włączenie przekaźnika rozładowania. Poprzednia wersja tego zasilacza nie miała automatycznej blokady, co skutkowało zwarcieniem, przy nieodpowiedniej kolejności włączania lub wyłączania przekaźników. Zielony przycisk na przednim panelu zasilacza służy do włączenia przekaźników, podających napięcie na zaciski wyjściowe a wyłącznik grzybkowy służy do szybkiego odłączenia napięcia z tych zacisków.

Widok płyty czołowej przedstawiono na rys. 4.10.

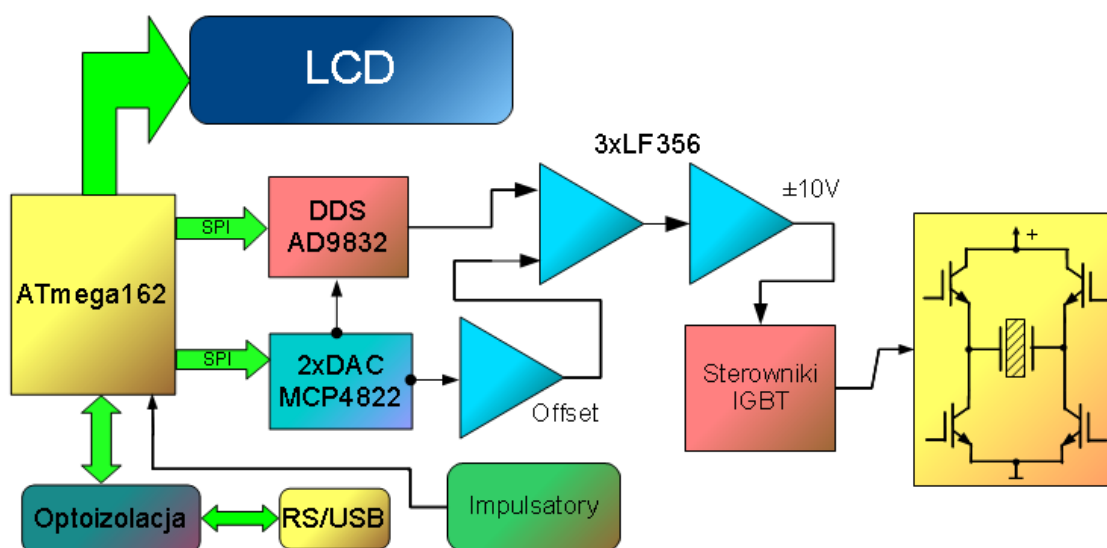


Rys. 4.10. Płyta czołowa zasilacza [projekt własny]

Na wyświetlaczu LCD wyrysowany jest poglądowy schemat połączeń wewnętrznych. Naciśnięcie symbolu graficznego powoduje włączenie lub wyłączenie odpowiednich modułów zasilacza. Dwa przyciski panelu dotykowego oznaczone czerwonymi strzałkami umożliwiają włączenie lewych lub prawych obrotów silnika ustawiając żądane napięcie na autotransformatorze. Oprogramowanie zawarte w komputerze sterującym umożliwia również podgląd zmian napięcia wyjściowego w postaci wykresu napięcia w czasie.

4.3.2. Generator i wzmacniacz mieszarki ultradźwiękowej

Drugim elementem urządzenia jest generator sygnałów sinusoidalnych wraz ze wzmacniaczem.

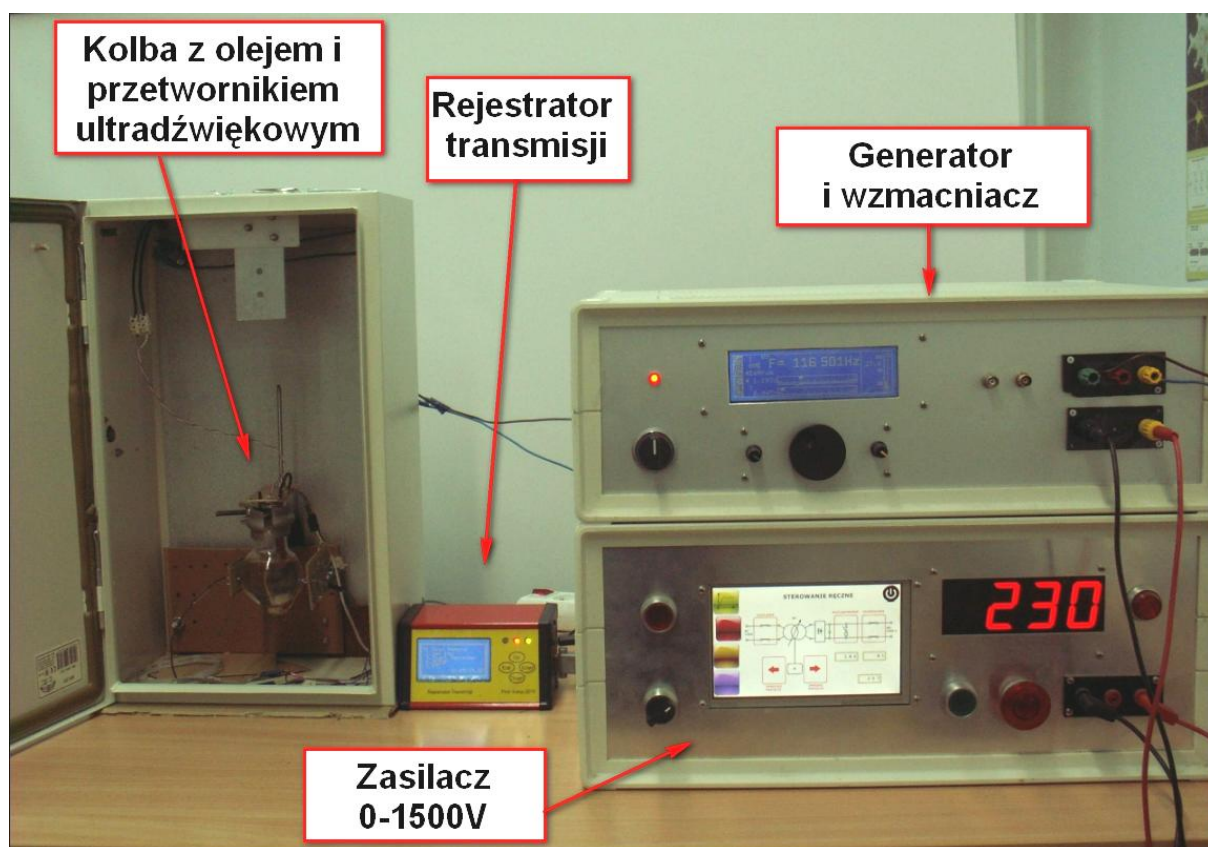


Rys. 4.11. Schemat blokowy generatora i wzmacniacza [opracowanie własne]

Ogólną koncepcję urządzenia przedstawiono w pracy [32]. Sygnał sinusoidalny generuje układ DDS AD9832 firmy Analog Devices. Umożliwia on generowanie sygnału o częstotliwości do 12 MHz. Amplitudę sygnału ustala napięcie referencyjne podawane z 12-bitowego przetwornika C/A MCP4822. Obydwa układy są sterowane przez interfejs SPI z mikrokontrolera ATmega162. Częstotliwość i amplitudę sygnału można podawać za pomocą impulsatorów umieszczonych na płycie czołowej urządzenia lub z komputera PC przez interfejs USB. Konwersję na sygnały RS232 TTL mikrokontrolera realizuje układ PL2303 firmy Prolific, a separację galwaniczną zapewniają transoptory HCPL2601.

Sygnał z generatora wzmacniany jest na dwóch wzmacniaczach operacyjnych LF356. Trzeci wzmacniacz operacyjny wykorzystywany jest do ustawiania offsetu sygnału.

Wzmacniacze zasilane są napięciem symetrycznym $\pm 15V$ stabilizowanym przez układy 7815 i 7915. Aby zapewnić niski poziom zakłóceń, część cyfrowa zasilana jest z osobnego zasilacza transformatorowego. Zdjęcie na rys. 4.12 przedstawia stanowisko do pomiarów rozpuszczania fulerenów za pomocą mieszarki ultradźwiękowej.



Rys. 4.12. Stanowisko do badania rozpuszczania fulerenów za pomocą mieszarki ultradźwiękowej [opracowanie własne]

W początkowej fazie konstruowania projektu, jako końcówkę mocy wzmacniacza zaproponowano tranzystor HG12N60A4D pracujący w klasie A [32]. Problemem tego rozwiązania jest znaczna ilość ciepła wydzielająca się na rezystorach oraz fakt, że przetwornik ultradźwiękowy pracuje w trybie unipolarnym, czyli z jedną połówką napięcia. Po pierwszych próbach badań zdecydowano się na prostsze rozwiązanie. Zamiast wzmacniacza liniowego zastosowano mostek H, zbudowany z tranzystorów IGBT. Takie rozwiązanie spowodowało uzyskanie pracy bipolarnej przetwornika ultradźwiękowego, uzyskano większe napięcie „peak-to-peak” oraz zniknął problem odprowadzania ciepła z rezystorów. Jediną wadą jaka powstała jest sygnał prostokątny na przetworniku zamiast sinusoidalnego.

5. Przegląd modeli stosowanych w analizie rozpuszczania

5.1. Przegląd modeli opisujących proces rozpuszczania

W pracy badawczej nad rozpuszczaniem fulerenów należało rozwiązać problem dopasowania modelu, który opisywałby proces rozpuszczania. Rozpuszczając fulereny mierzono transmisję, którą w prosty sposób można przeliczyć na absorbancję [65]. Model rozpuszczania można dopasowywać do transmisji lub absorbancji. Absorbancja częściej używana jest tam, gdzie ważny jest skład chemiczny. Badając stopień rozpuszczenia fulerenów spektrometrem, absorbancja zgodnie z prawem Lamberta-Beera daje odpowiedź, ile fulerenów zostało już rozpuszczonych. Transmisja używana jest tam, gdzie istotna jest informacja o ilości przepuszczonego promieniowania.

Ponieważ i tak mierzona jest transmisja (a następnie przelicza się ją na absorbancję) zdecydowano, że pomiar transmisji będzie stanowił opis procesu rozpuszczania, do którego będzie dopasowywany model. Transmisja została wykorzystana m.in. w pracach [30,74].

Proces rozpuszczania i dopasowania modelu najlepiej przebadany został w farmakologii [4,7,13,16,23,45,54,59,68,71]. W pracy [81] wyszczególnia się 14 modeli opisujących proces rozpuszczania. Każdy model ma kilka odmian, co daje 40 wzorów. Prawie wszystkie modele wymagały pewnej korekty - model musiał być przekształcony do ogólnego kształtu krzywej transmisji. Transmisja może być wyrażona w jednostkach znormalizowanych (od 0 do 1) lub w procentach. W pracy przyjęto stosować wartość transmisji w procentach (od 0 do 100%). Model musiał spełniać dwa warunki: dla czasu $t=0$, wartość musiała wynosić 100%, natomiast po całkowitym rozpuszczeniu wartość końcowa transmisji powinna być większa od zera, zależna od stężenia fulerenów. Rozwiązano to dodając w pięciu przypadkach do wzoru parametr odpowiadający wartości transmisji końcowej.

Większość modeli może przyjmować kilka postaci charakterystyk: rosnącej lub malejącej. Można to uzyskać zmieniając parametr potęgi z plusa na minus, jeżeli dany model posiada taką postać. Innym sposobem jest odwrócenie modelu przez zastosowanie operacji „1-y”.

Dopasowanie modelu zrealizowano wykorzystując metodę Nelder-Meada [57]. W metodzie tej ważne są parametry początkowe modelu. Dobierając złe parametry początkowe funkcja nie dopasuje odpowiednich parametrów i dany model może wydawać się niewłaściwy. Do badań wykorzystano gotową krzywą transmisji uzyskaną podczas

rozpuszczania fulerenów C_{60} w oleju transformatorowym. Olej był mieszany w mieszarce magnetycznej z prędkością 1000 obr./min. W tym przypadku transmisja podczas rozpuszczania zmieniała się od 100% do wartości ok. 17% po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów.

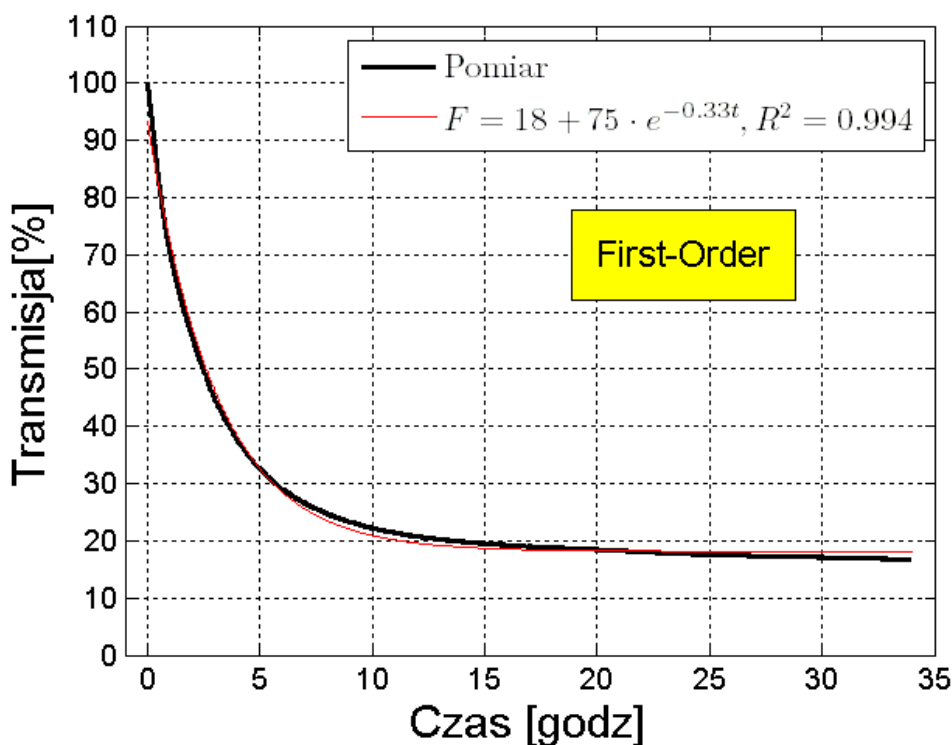
Spośród modeli wyszczególnionych pracy [81], kilka z nich można było wstępnie odrzucić m.in. model Zero-Order [17], który ma liniową charakterystykę oraz model Higuchi'ego [27], który ma tylko jeden parametr. Następnie można było odrzucić modele niewiele różniące się między sobą. Model Hopfenberga [29] jest bardzo podobny do modelu Hixsona-Crowella [28], w którym parametr n zastąpiono stałą 3.

5.1.1. Model First-Order

Model First-Order jest jednym z najprostszych i jednym z najczęściej stosowanych modeli wykorzystywanych w modelowaniu procesu rozpuszczania [17,48,70]. Równanie modelu przedstawia wzór 5.1.

$$F = k_3 + k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (5.1)$$

Na rys. 5.1 przedstawiono dopasowanie modelu First-Order do krzywej transmisji.



Rys. 5.1. Dopasowanie modelu First-Order do krzywej transmisji

W tabeli 5.1 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.1. Interpretacja parametrów modelu First-Order

| | |
|-----------|--|
| k_1 | Parametr zależny od wielkości wymuszenia mieszania |
| k_2+k_3 | Wartość transmisji na początku procesu. Suma musi być równa 100% |
| k_3 | Wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu |

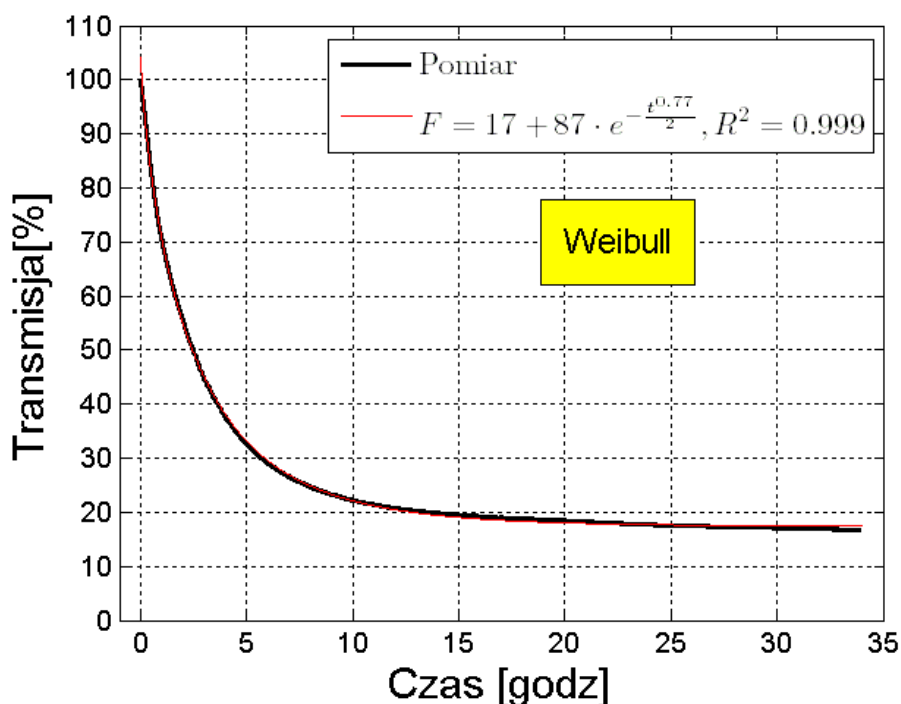
Zaletą modelu First-Order jest prostota interpretacji parametrów.

5.1.2. Model Weibulla

Model Weibulla jest dość często stosowany [17,44,48,59,70]. Równanie modelu przedstawia wzór 5.2.

$$F = k_3 + k_4 \cdot e^{-\frac{t^{k_2}}{k_1}} \quad (5.2)$$

Na rys. 5.2 przedstawiono dopasowanie modelu Weibulla do krzywej transmisji.



Rys. 5.2. Dopasowanie modelu Weibulla do krzywej transmisji

W tabeli 5.2 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.2. Interpretacja parametrów modelu Weibulla

| | |
|------------|--|
| k_1, k_2 | Parametry zależne od wielkości wymuszenia mieszania |
| k_3+k_4 | Wartość transmisji na początku procesu. Suma musi być równa 100% |
| k_3 | Wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu |

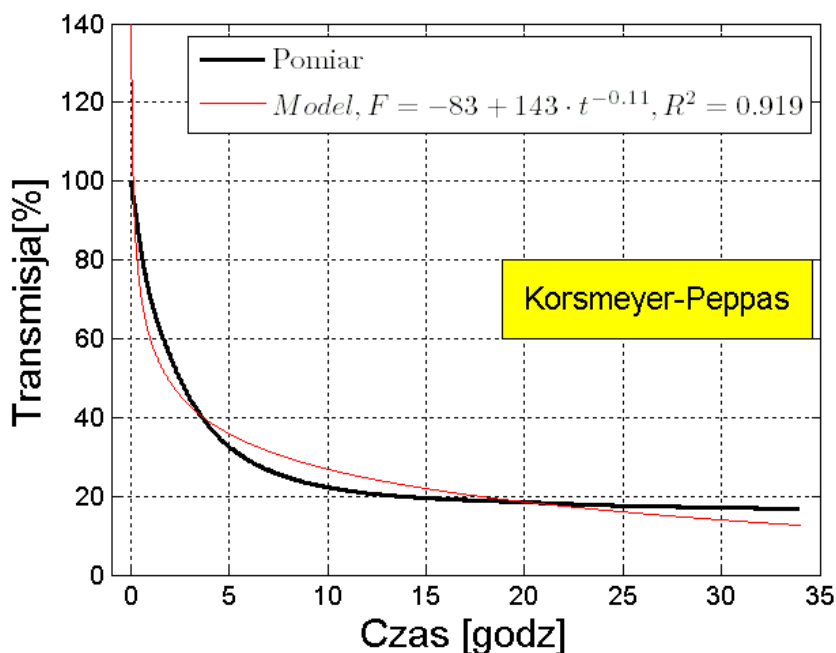
Zaletą modelu Weibulla jest bardzo dobre dopasowanie do krzywej transmisji. Współczynnik determinacji R^2 wynosi powyżej 0,999.

5.1.3. Model Korsmeyera-Peppasa

Równanie modelu Korsmeyera-Peppasa [42] przedstawia wzór 5.3.

$$F = k_3 + k_2 \cdot t^{k_1} \quad (5.3)$$

Na rys. 5.3 przedstawiono dopasowanie modelu Korsmeyera-Peppasa do krzywej transmisji.



Rys. 5.3. Dopasowanie modelu Korsmeyera-Peppasa do krzywej transmisji

W tabeli 5.3 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.3. Interpretacja parametrów modelu Korsmeyera-Peppasa

| | |
|------------|--|
| k_1, k_2 | Parametry zależne od szybkości procesu rozpuszczania |
| k_3 | Wartość transmisji na początku procesu rozpuszczeniu |

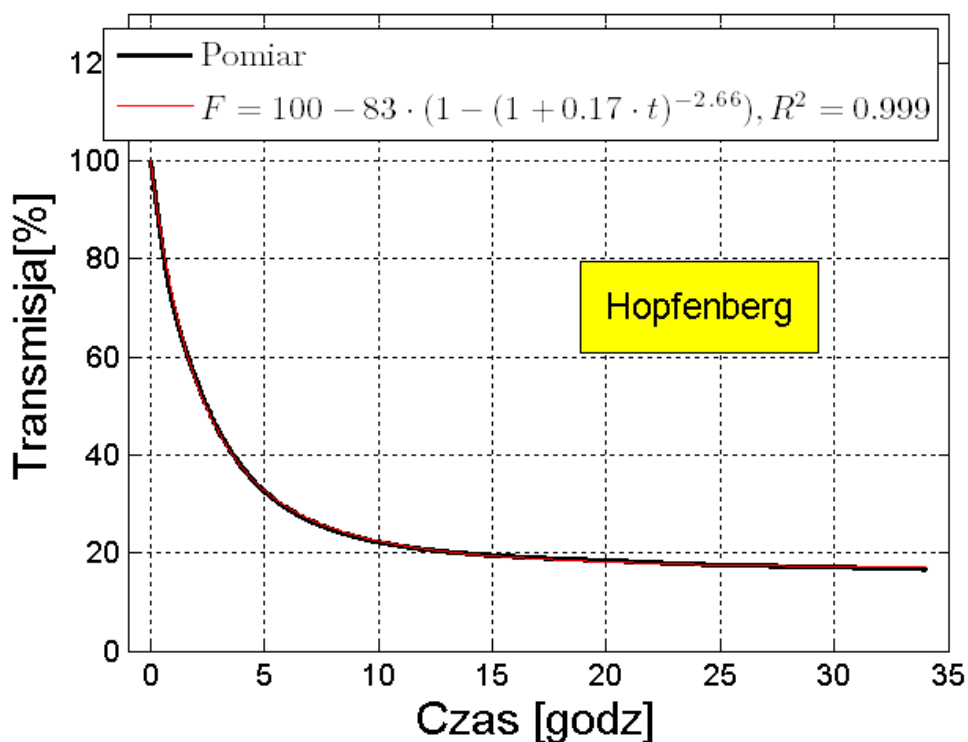
Interpretacja parametrów tego modelu jest dość skomplikowana. Nie można jednoznacznie przypisać parametrów określonym stanom procesu rozpuszczania. Wartość początkowa zdecydowanie inna niż 100%.

5.1.4. Model Hopfenberga

Równanie modelu Hopfenberga przedstawia wzór 5.4.

$$F = 100 - k_3 \cdot \left[1 - (1 + k_2 \cdot t)^{-k_1} \right] \quad (5.4)$$

Na rys. 5.4 przedstawiono dopasowanie modelu Hopfenberga do krzywej transmisji.



Rys. 5.4. Dopasowanie modelu Hopfenberga do krzywej transmisji

W tabeli 5.4 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.4. Interpretacja parametrów modelu Hopfenberga

| | |
|-------------|---|
| k_1, k_2 | Parametr zależny od szybkości procesu rozpuszczania |
| $100 - k_3$ | Wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu |

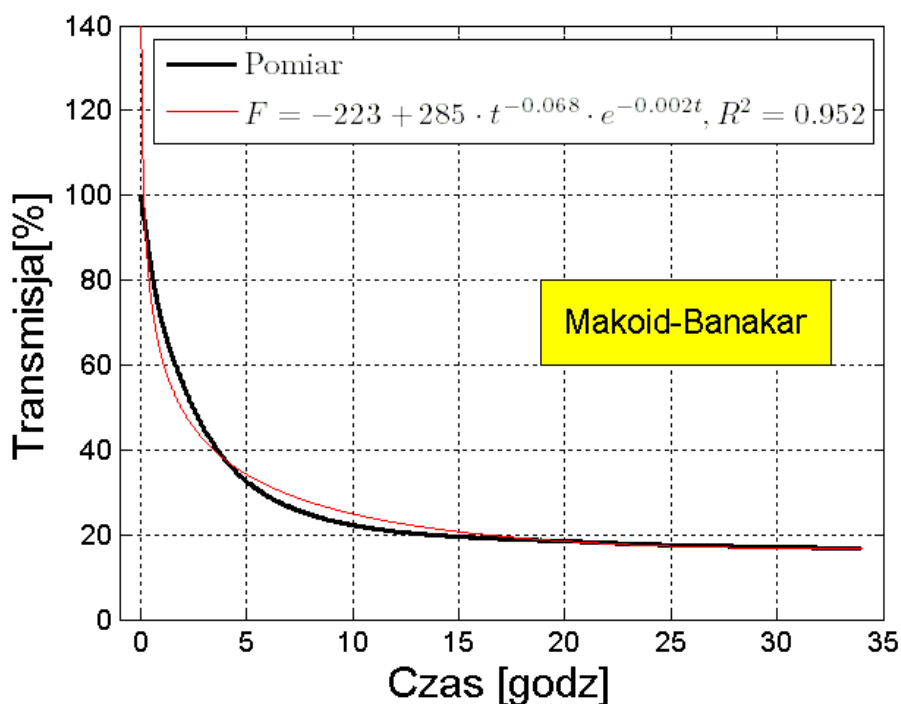
Model Hopfenberga zakłada, że wartość początkowa wynosi 100%. Model ma dość dobre dopasowanie.

5.1.5. Model Makoida-Banakara

Równanie modelu Makoida-Banakara [51] przedstawia wzór 5.5.

$$F = k_4 + k_3 \cdot t^{k_2} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (5.5)$$

Na rys. 5.5 przedstawiono dopasowanie modelu Makoida-Banakara do krzywej transmisji.



Rys. 5.5. Dopasowanie modelu Makoida-Banakara do krzywej transmisji

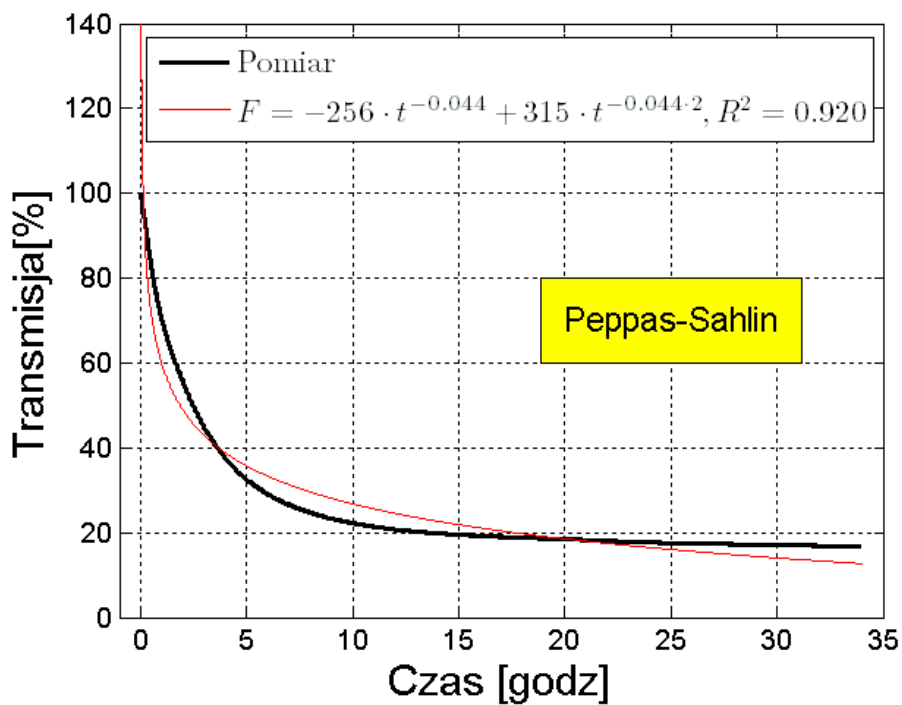
Model Makoida-Banakara ma cztery parametry. Interpretacja parametrów tego modelu jest dość skomplikowana. Nie można w prosty sposób przypisać parametrów określonym stanom procesu rozpuszczania. Wartość początkowa zdecydowanie inna niż 100%.

5.1.6. Model Peppasa-Sahlina

Równanie modelu Peppasa-Sahlina [62] przedstawia wzór 5.6.

$$F = k_3 \cdot t^{k_1} + k_2 \cdot t^{k_1 \cdot 2} \quad (5.6)$$

Na rys. 5.6 przedstawiono dopasowanie modelu Peppasa-Sahlina do krzywej transmisji.



Rys. 5.6. Dopasowanie modelu Peppasa-Sahlina do krzywej transmisji

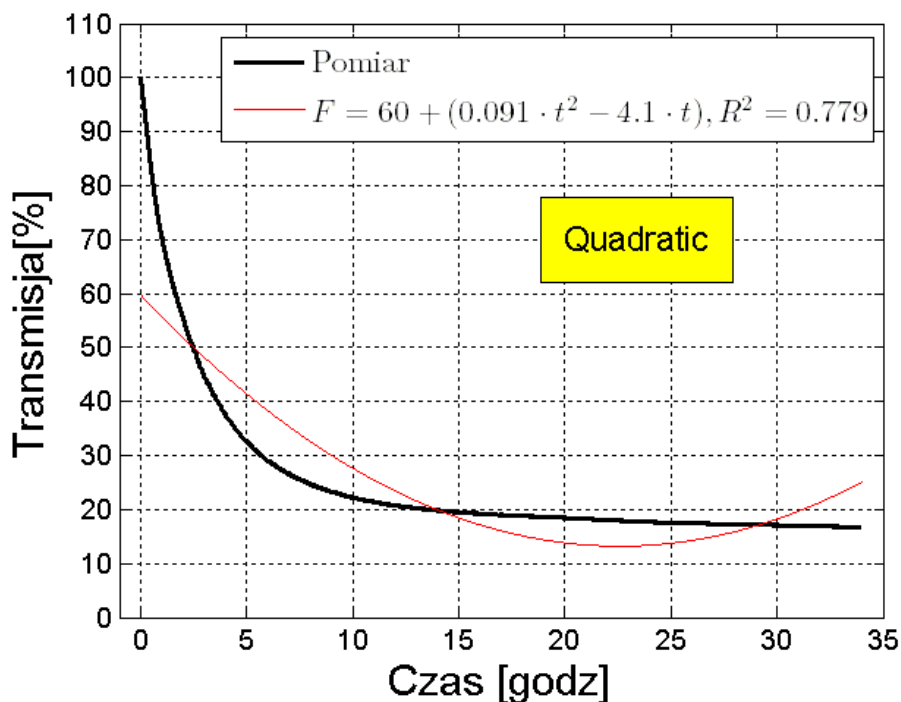
Interpretacja parametrów tego modelu jest dość skomplikowana. Nie można jednoznacznie przypisać parametrów określonym stanom procesu rozpuszczania. Wartość początkowa zdecydowanie inna niż 100%.

5.1.7. Model Quadratic

Równanie modelu Quadratic przedstawia wzór 5.7.

$$F = k_3 \cdot (k_2 \cdot t^2 + k_1 \cdot t) \quad (5.7)$$

Na rys. 5.7 przedstawiono dopasowanie modelu Quadratic do krzywej transmisji.



Rys. 5.7. Dopasowanie modelu Quadratic do krzywej transmisji

W tabeli 5.5 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.5. Interpretacja parametrów modelu Quadratic

| | |
|------------|---|
| k_1, k_2 | Parametry zależne szybkości procesu rozpuszczania |
| k_3 | Wartość transmisji na początku procesu. |

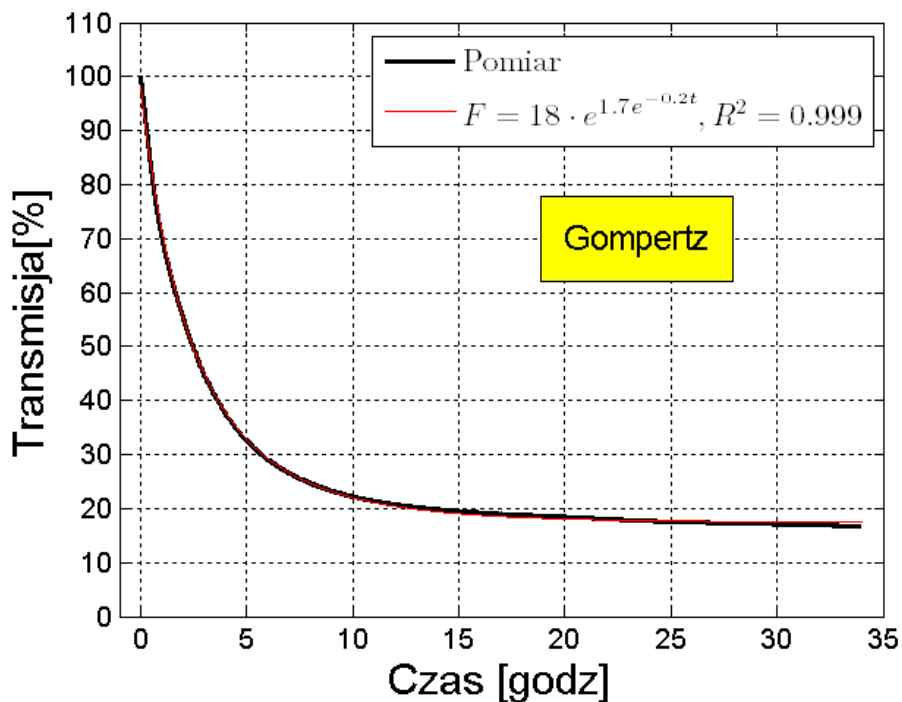
W modelu Quadratic nie można jednoznacznie przypisać parametrów określonym stanom procesu rozpuszczania. Wartość początkowa zdecydowanie inna niż 100%.

5.1.8. Model Gompertz'a

Model Gompertz'a [61] jest dość ciekawym modelem, gdyż oryginalna postać równania zawiera wartość początkową i końcową transmisji. Równanie modelu przedstawia wzór 5.8.

$$F = k_3 \cdot e^{k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t}} \quad (5.8)$$

Na rys. 5.8 przedstawiono dopasowanie modelu Gompertz'a do krzywej transmisji.



Rys. 5.8. Dopasowanie modelu Gompertz'a do krzywej transmisji

W tabeli 5.6 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.6. Interpretacja parametrów modelu Gompertz'a

| | |
|---------------------|--|
| k_1 | Parametr zależny szybkości procesu rozpuszczania |
| $k_3 \cdot e^{k_2}$ | Wartość transmisji na początku procesu. |
| k_3 | Wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu |

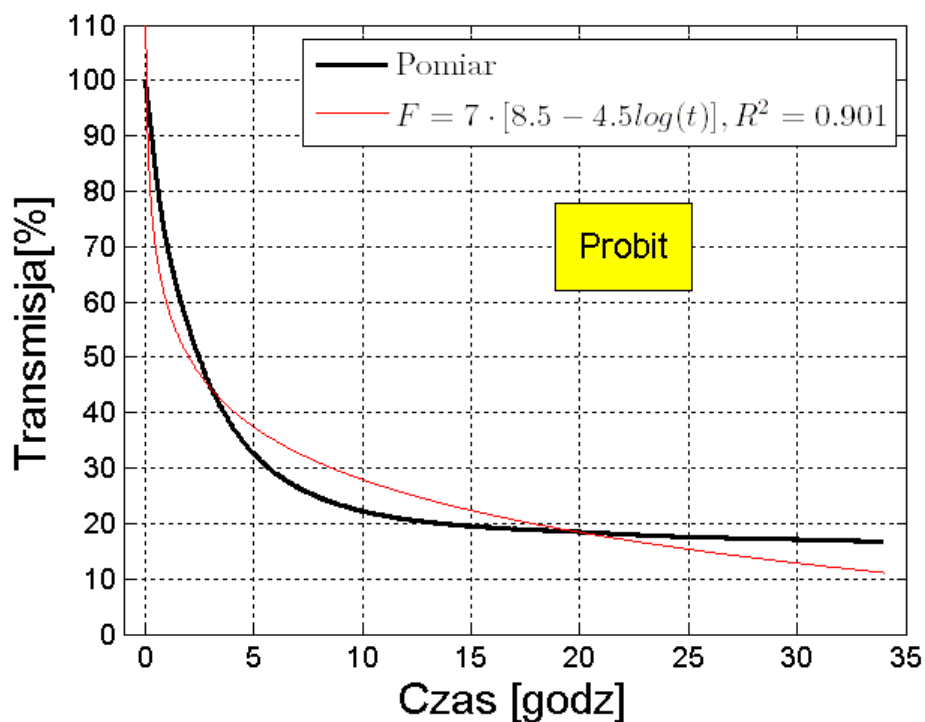
Zaletą modelu Gompertz'a jest w miarę prosta interpretacja parametrów.

5.1.9. Model Probit

Równanie modelu Probit przedstawia wzór 5.9.

$$F = k_3 \cdot [k_2 + k_1 \cdot \log(t)] \quad (5.9)$$

Na rys. 5.9 przedstawiono dopasowanie modelu Probit do krzywej transmisji.



Rys. 5.9. Dopasowanie modelu Probit do krzywej transmisji

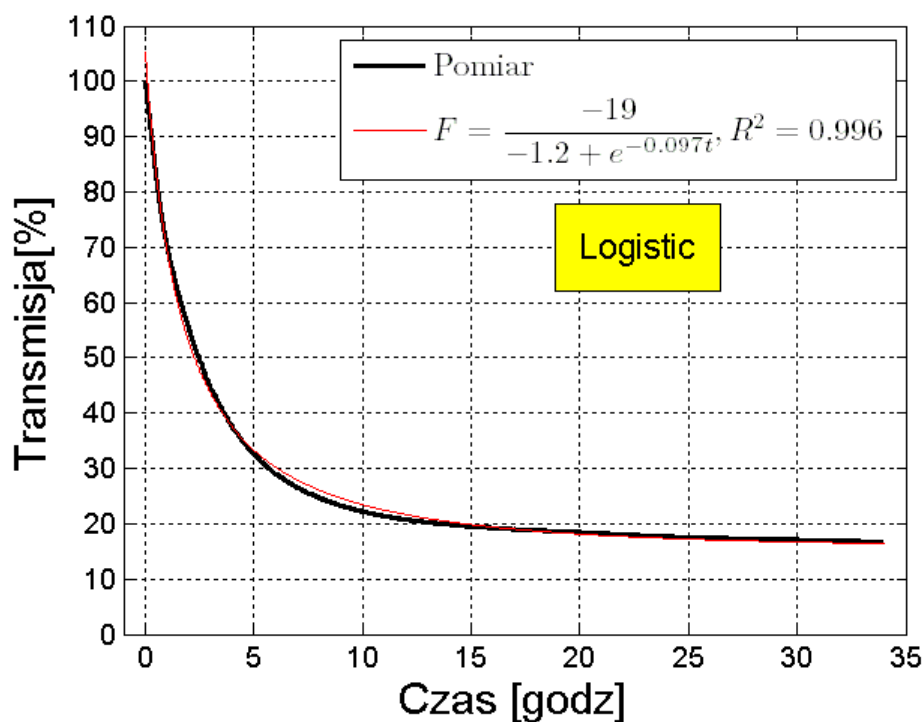
Interpretacja parametrów tego modelu jest dość skomplikowana. Nie można jednoznacznie przypisać parametrów określonym stanom procesu rozpuszczania. Wartość początkowa zdecydowanie inna niż 100%.

5.1.10. Model logistyczny

Model logistyczny posiada kilka wariantów [81]. Równanie wybranego wariantu modelu logistycznego przedstawia wzór 5.10.

$$F = \frac{k_2}{1 + e^{k_1 \cdot t}} \quad (5.10)$$

Na rys. 5.10 przedstawiono dopasowanie modelu logistycznego do krzywej transmisji.



Rys. 5.10. Dopasowanie modelu logistycznego do krzywej transmisji

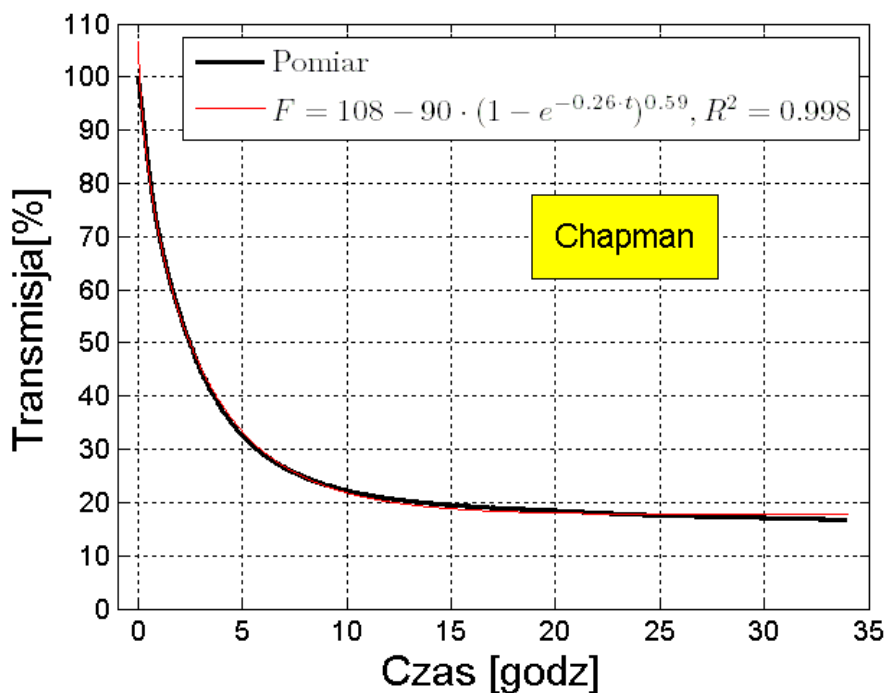
Model logistyczny wykorzystany w analizie został trochę zmodyfikowany. Stałą wartość 1 z mianownika zastąpiono parametrem k_3 . W ten sposób uzyskano większy współczynnik determinacji.

5.1.11. Model Chapmana

Model Chapmana w swej strukturze jest podobny do modelu Weibulla. Równanie modelu przedstawia wzór 5.11.

$$F = k_4 - k_3 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})^{k_2} \quad (5.11)$$

Na rys. 5.11 przedstawiono dopasowanie modelu Chapmana do krzywej transmisji.



Rys. 5.11. Dopasowanie modelu Chapmana do krzywej transmisji

W tabeli 5.11 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.7. Interpretacja parametrów modelu Chapmana

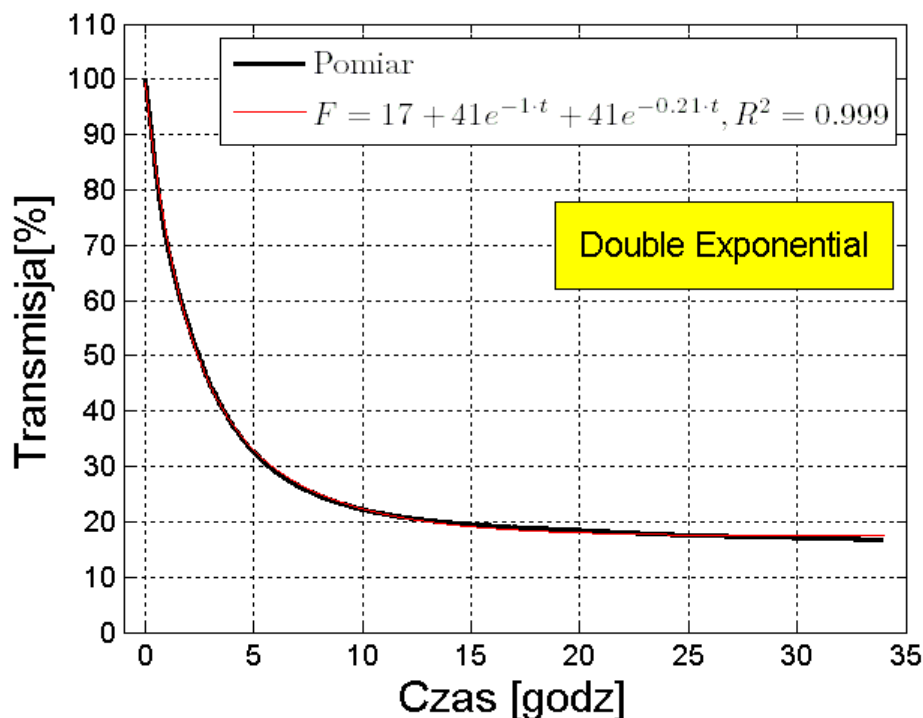
| | |
|-------------|--|
| k_1, k_2 | Parametry zależne od szybkości procesu rozpuszczania |
| $k_4 - k_3$ | Wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu |
| k_4 | Wartość transmisji na początku procesu rozpuszczania |

5.1.12. Model Double Exponential

Model Double Exponential jest pewnym połączeniem dwóch modeli First-Order. Równanie modelu przedstawia wzór 5.12.

$$F = k_4 + k_3 \cdot e^{-k_2 \cdot t} + k_3 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (5.12)$$

Na rys. 5.12 przedstawiono dopasowanie modelu Double Exponential do krzywej transmisji.



Rys. 5.12. Dopasowanie modelu Double Exponential do krzywej transmisji

W tabeli 5.12 zestawiono interpretację parametrów modelu.

Tabela 5.8. Interpretacja parametrów modelu Double Exponential

| | |
|---------------------|--|
| k_1, k_2 | Parametry zależne od szybkości procesu rozpuszczania |
| k_4 | Wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu |
| $k_4 + 2 \cdot k_3$ | Wartość transmisji na początku procesu rozpuszczania |

Model Double Exponential w najlepszy sposób dopasował się do krzywej transmisji rozpuszczania. W pracy przebadano również model Triple Exponential.

5.2. Wybór modeli

Ostatecznie z przebadanych ok. 50-ciu modeli, w niniejszej pracy zaprezentowano 12. Ze względu na czytelność równań obok wykresów, parametry zaokrąglono do dwóch cyfr znaczących.

Wybierając najlepszy model należało wziąć pod uwagę dwie własności: prostota interpretacji parametrów i dopasowanie modelu do krzywej transmisji. Jako kryterium dopasowania przyjęto największą wartość współczynnika determinacji R^2 .

Z analizy rys. 5.1 do rys. 5.12 można odrzucić cztery modele: Probit, Quadratic, Makoida-Banakara i Peppasa-Sahlina ze względu na słabe dopasowanie oraz wartość zdecydowanie inną, niż 100 % na początku rozpuszczania.

W poszukiwaniu innych modeli nie uwzględnionych w literaturze zajmującej się rozpuszczaniem przebadano dodatkowo ponad 20 modeli. Najlepsze dopasowanie dawał model Triple Exponential oraz Double Exponential, jednak ze względu na dość duże skomplikowanie wzoru i problemy z interpretacją siedmiu parametrów, skupiono się na modelach prostych w interpretacji.

Model logistyczny wydaje się być dość dobrze dopasowany. Jednak uzyskano to poprzez zmiany w oryginalnym wzorze (5.10) zamieniając stałą 1 z mianownika na parametr k_3 . Z tego względu model ten nie był brany pod uwagę w dalszych badaniach.

Model First-Order jest jednym z najprostszych modeli i daje bardzo dobre dopasowanie. Dodatkowo jest łatwy do interpretacji. Parametr k_3 reprezentuje wartość transmisji na końcu procesu rozpuszczania. Parametr k_2 jest równy $100-k_3$. Parametr k_1 reprezentuje szybkość procesu rozpuszczania.

Bardzo podobny do modelu First-Order jest model Weibulla. Jediną różnicą jest parametr k_2 , który w pewnych przypadkach można zastąpić stałą.

Model Hopfenberga został nieznacznie zmieniony dodając wartość transmisji początkowej 100 oraz zmieniając znak parametru k_2 na dodatni. Te zmiany dały bardzo dobre dopasowanie. Wartość $100-k_3$ daje transmisję końcową. Parametry k_1 i k_2 reprezentują szybkość rozpuszczania.

Dość ciekawym jest model Gompertz'a, bowiem oryginalna postać równania uwzględnia wartość końcową procesu rozpuszczania (parametr k_3) oraz wartość początkową

równą $k_3 \cdot e^{k_2}$. Parametr k_1 , jak w poprzednich modelach reprezentuje szybkość procesu rozpuszczania.

W tabeli 5.9 zestawiono wartości współczynnika determinacji dla wybranych modeli. Dla porównania wybrano krzywe transmisji dla 100, 200, 500, 700 i 1000 obr./min.

Tabela 5.9. Porównanie współczynników determinacji modeli dla wybranych krzywych transmisji

| Model | R ² 100 obr./min | R ² 200 obr./min | R ² 500 obr./min | R ² 700 obr./min | R ² 1000 obr./min | Średnia wartość R ² |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| First-Order | 0,9993 | 0,9987 | 0,9936 | 0,9926 | 0,9941 | 0,9957 |
| Weibull | 0,9993 | 0,9988 | 0,9964 | 0,9997 | 0,9991 | 0,9987 |
| Korsmeyer-Peppas | 0,9133 | 0,9369 | 0,9520 | 0,9655 | 0,9179 | 0,9371 |
| Hopfenberg | 0,9985 | 0,9983 | 0,9977 | 0,9987 | 0,9996 | 0,9986 |
| Gompertz | 0,9990 | 0,9990 | 0,9974 | 0,9977 | 0,9990 | 0,9984 |
| Logistic | 0,9980 | 0,9984 | 0,9965 | 0,9989 | 0,9964 | 0,9976 |
| Chapman | 0,9993 | 0,9993 | 0,9954 | 0,9995 | 0,9983 | 0,9984 |
| Double Exponential | 0,9992 | 0,9989 | 0,9979 | 0,9989 | 0,9992 | 0,9988 |

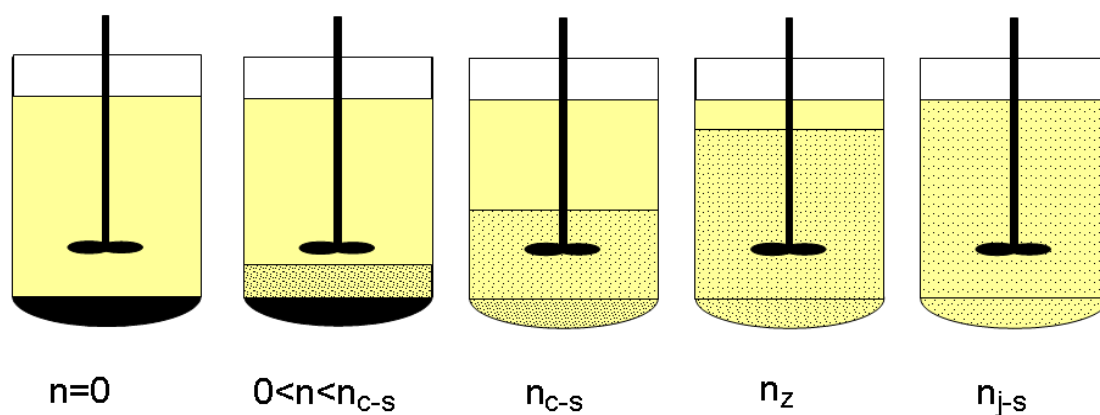
Jak wykazano w tabeli 5.9, najwyższe wartości współczynnika determinacji mają modele: Weibulla, Hopfenberga, Gompertz'a, Champana i model Double Exponential. Ponieważ model Champana jest podobny do modelu Weibulla nie był brany pod uwagę w dalszych analizach. Zrezygnowano również z modelu Double Exponential ze względu na skomplikowane równanie oraz na fakt, że jest połączeniem dwóch modeli First-Order.

Ostatecznie do dalszej analizy wybrano model Weibulla ze względu na wysoką wartość współczynnika determinacji i prostotę interpretacji parametrów oraz model First-Order jako jeden z najprostszych modeli i mający dość duży współczynnik R².

6. Badania wpływu prędkości wirowania mieszadła na rozpuszczanie fulerenów

6.1. Skrócenie czasu rozpuszczania poprzez mieszanie

Jednym ze sposobów przyspieszenia procesu rozpuszczania fulerenów jest wymuszenie w postaci mieszania. Operacja mieszania jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych operacji technologicznych stosowanych w przemyśle. W operacji mieszania układów dwufazowych ciec-ciało stałe, ciecz stanowi fazę ciągłą, a zawieszony w niej cząstki ciała stałego tworzą fazę rozproszoną [38]. Najczęściej operację mieszania można spotkać w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Mieszanie stosuje się między innymi tam, gdzie jest potrzeba szybszego rozpuszczenia jednego składnika w drugim. W przypadku mieszania fulerenów z olejem transformatorowym, olej stanowi fazę ciągłą, a fulereny tworzą fazę rozpraszaną. Cząstki ciała stałego mają naturalną tendencję do gromadzenia się na dnie mieszalnika. Celem mieszania jest rozprowadzenie fazy rozpraszanej w cieczy, czyli utworzenie zawiesiny. Literatura przedmiotu rozróżnia pięć charakterystycznych stadiów rozpraszania ciała stałego w cieczy mieszanej. Przedstawiono je na rys. 6.1.



Rys. 6.1. Charakterystyczne fazy rozpraszania ciała stałego w cieczy. Opracowano na podstawie [38]

Stadium pierwsze – gdy prędkość obrotowa mieszadła jest równa zero. Fulereny mają większą gęstość niż olej transformatorowy, więc naturalnie opadają na dno mieszalnika.

W takim stanie proces rozpuszczania fulerenów trwa w zależności od stężenia nawet ponad miesiąc. Drugie stadium występuje, gdy mieszadło zaczyna się obracać podrywając część cząsteczek. Prędkość obrotowa mieszadła jest większa od zera, ale mniejsza od prędkości n_{c-s} .

Trzecie stadium powstaje, gdy większość cząsteczek znajduje się w ruchu, a niewielka ilość pozostaje na dnie mieszalnika przez krótki okres czasu. Jest to tzw. zawiesina całkowita ($n = n_{c-s}$). Po przekroczeniu prędkości n_{c-s} uzyskuje się 100-procentową zawiesinę – wszystkie cząsteczki znajdują się w ciągłym ruchu. W tym stadium daje się zaobserwować granicę między zawiesiną a czystą cieczą. Ostatnie stadium występuje, gdy zwiększona prędkość obrotowa mieszadła powoduje wytworzenie mieszaniny o dostatecznej jednorodności. Dalsze zwiększanie prędkości mieszadła nie wpływa na jakość rozproszenia ciała stałego. Jednak w większości wypadków wystarczy, by cząstki były w ciągłym ruchu. Zwiększanie prędkości powyżej n_{c-s} powoduje znaczne zwiększenie mocy mieszania. Dokładnie zjawiska te opisano w pracy [38].

Innym aspektem mającym wpływ na tworzenie mieszaniny jest geometria mieszadła, ich ilość, usytuowanie względem ścian mieszalnika oraz geometria mieszalnika. Wszystkie te czynniki wpływają na szybkość rozpuszczania.

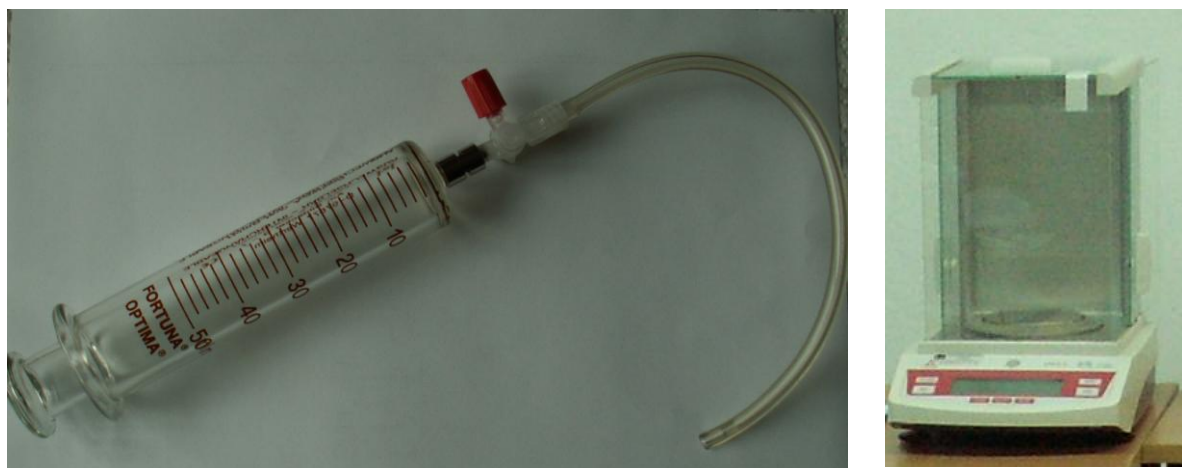
6.2. Procedura przygotowania badań rozpuszczalności C_{60}

Badanie wpływu prędkości obrotowej mieszadła na rozpuszczanie fulerenów w oleju transformatorowym przeprowadzono z użyciem 12-kanałowej mieszarki magnetycznej opisanej w rozdziale 4.1. W trakcie przygotowania pomiarów dołożono wszelkich starań, aby zminimalizować wpływ błędów pomiarowych.

W pierwszej kolejności opróżniano kolby z oleju z poprzedniego pomiaru. Aby pomiar transmisji był niezakłócony należało dokładnie usunąć z kolb olej z poprzedniego badania. Zużyty olej zlewano do specjalnego zbiornika. Zlewanie oleju z kolby trwało kilka minut aby jak najmniej oleju pozostało w kolbie. Następnym etapem było mycie kolb. Mycie było przeprowadzane w dwojaki sposób: płukanie czystym olejem lub płukanie w gorącej wodzie z dodatkiem środka odtłuszczającego wraz z suszeniem kolb. Cała operacja trwała dość długo, dlatego w większości badań stosowano płukanie czystym olejem. Do kolby wlewano ok. 20 ml czystego oleju, a następnie parokrotnie wstrząsano kolbą i odstawiano do zbiornika zlewowego. Po odczekaniu kilku minut następowało kolejne płukanie. Każda kolba była przynajmniej trzy razy płukana. Cała operacja płukania dwunastu kolb czystym olejem trwała około jednej godziny. Następnie kolby odstawiano na następną godzinę do kuwety do góry

dnem aby spłynął pozostały olej. Gdy cały pozostały olej spłynął, kolby umieszczano w mieszarce celem napełnienia czystym olejem.

Następną czynnością było napełnianie olejem transformatorowym. Do napełniania olejem zastosowano specjalną szklaną strzykawkę z zestawu do testowania oleju transformatorowego firmy Nynas o pojemności 50 ml (rys. 6.2.). Po napełnieniu, do każdej kolby wrzucano dipol magnetyczny spełniający rolę mieszadła.



Rys. 6.2. Strzykawka do napełniania kolb olejem oraz waga laboratoryjna

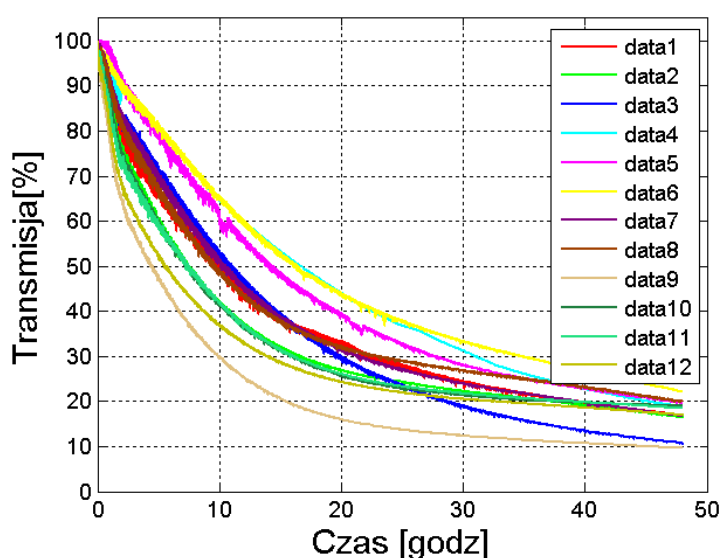
Następnym etapem było odważanie fulerenów. Do odważania próbek fulerenów wykorzystano wagę laboratoryjną pokazaną na rys. 6.2. Próbki naważano na wcześniej przygotowane kartoniki z grubego i śliskiego papieru kredowego, który zapewniał zsuniecie wszystkich cząstek fulerenów podczas zsypania do kolb. Wszystkie 12 próbek odważano w tych samych warunkach w jednym czasie. Przed odważaniem waga była poziomowana, a naważanie odbywało się przy zamkniętych drzwiczkach wagi. Czas odważania 12 próbek wynosił około jednej godziny.

Przed zsypaniem fulerenów do kolb, mieszadła rozpędzono do odpowiednich obrotów (100 - 1000 obr./min) i włączano pomiar transmisji czystego oleju transformatorowego. Pomiar ten służył do ustalenia początkowego poziomu odniesienia, czyli 100% transmisji światła. Próbki fulerenów wsypywano do kolb poprzez papierowe lejki, które umożliwiały wsypanie ich wprost do środka kolby. Zapobiegały one osadzaniu cząstek fulerenów na szyjkach kolb.

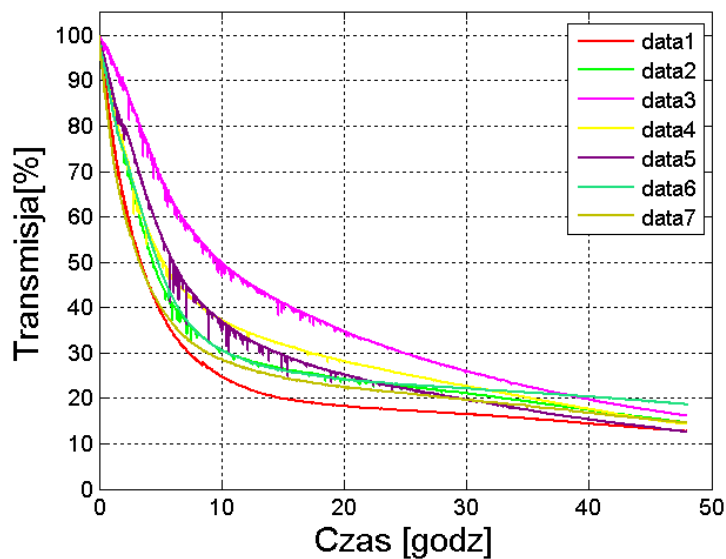
6.3. Analiza wpływu prędkości wirowania mieszadła na rozpuszczanie fulerenów C₆₀

Aby dokonać analizy wpływu prędkości wirowania mieszadła na rozpuszczanie fulerenów w oleju transformatorowym zaplanowano eksperyment. Odmierzono dwanaście próbek fulerenów C₆₀ po 2 mg każda. Do badań wykorzystano fulereny C₆₀, LOT BT-6959 Catalog #600-9950 firmy SES Research, Houston, USA o czystości 99,5%. Olej elektroizolacyjny wykorzystany we wszystkich badaniach pochodził z koncernu Orlen PN-EN 60296 (Data napełnienia: 10-03-2010).

Po pierwszych badaniach zauważono dość duży rozrzut wyników. Widać było tendencję do skracania czasu rozpuszczania, jednak zależności te nie były proporcjonalne. Po wnikliwej analizie wykresów oraz wizualnej inspekcji rozpuszczonych próbek wnioskowano, że główną przyczyną rozrzutu wyników pomiarów jest niejednorodność proszku fulerenowego. Po zakończonych pomiarach w kolbach zauważono pojedyncze nierozpuszczone cząstki fulerenów. W związku z tym, zdecydowano się na powtórzenie pomiarów dla każdej prędkości obrotowej mieszadła w osobnej serii, a następnie wyznaczenie średniej arytmetycznej. Do każdej serii pomiarów odważono 12 próbek fulerenów C₆₀ po 2 mg każda, co stanowiło stężenie 40 mg fulerenów na litr oleju transformatorowego. Następnie rozpędzono silniki mieszadeł do takich samych prędkości. Wybrane prędkości to 0, 100, 200, 300, 500, 700, 900 i 1000 obrotów na minutę. Wyniki wybranych pomiarów przedstawiono na rys. 6.3. - 6.5.

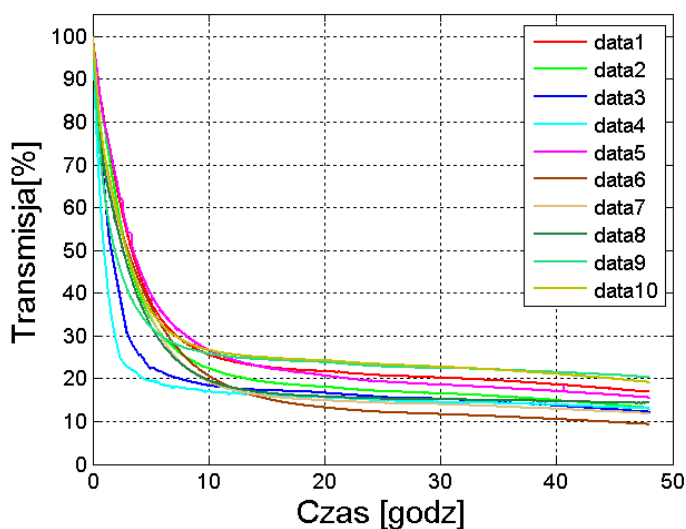


Rys. 6.3. Wykresy czasowe transmisji dla prędkości 200 obr./min



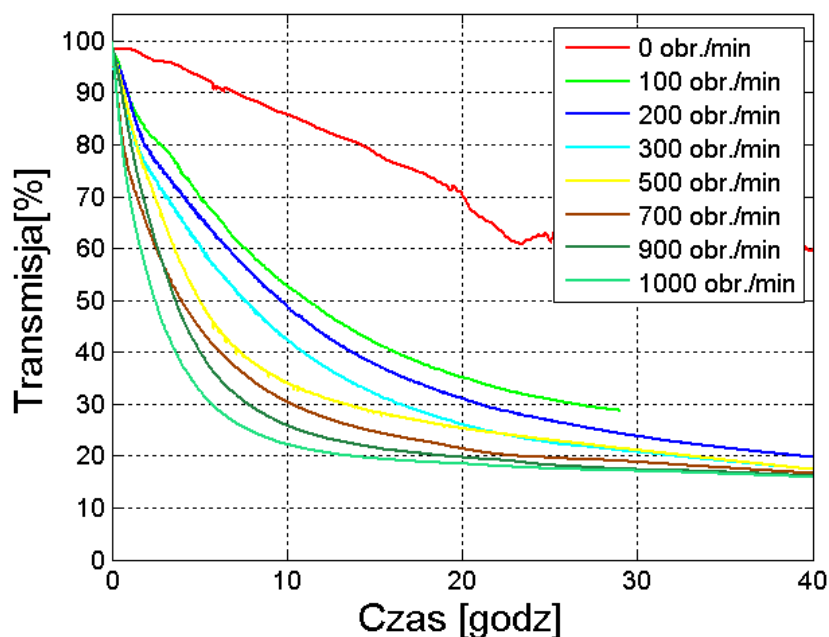
Rys. 6.4. Wykresy czasowe transmisji dla prędkości 500 obr./min

Z tych przykładowych pierwszych wykresów można zaobserwować tendencję do przyśpieszenia procesu rozpuszczania w miarę wzrostu prędkości obrotowej mieszadła. Transmisja dość szybko zmienia się na początku procesu rozpuszczania, natomiast później proces ten znacznie zwalnia. Rozrzut wyników może mieć kilka przyczyn. Największy wpływ ma niejednorodność proszku fullerenu. Drugą przyczyną może być błąd związany niedokładnością odważania próbek fulerenów. Szerzej opisano to w rozdziale 9.



Rys. 6.5. Wykresy czasowe transmisji dla prędkości 1000 obr./min

W celu lepszego zobrazowania wyników wartości pomiarów uśredniono i przedstawiono na jednym wykresie na rys. 6.6.



Rys. 6.6. Wykresy czasowe transmisji podczas rozpuszczania C_{60}

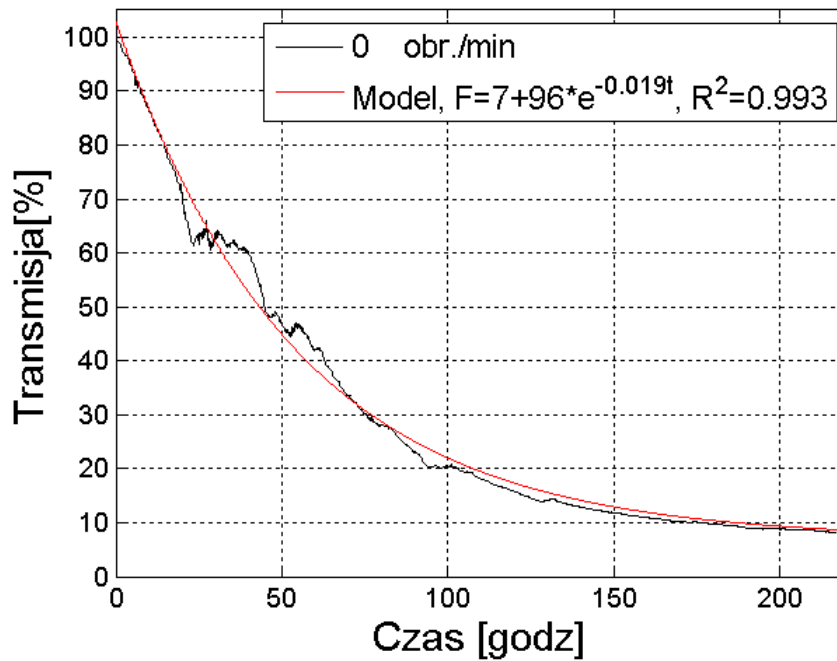
Podczas badań stwierdzono, że silniki krokowe mieszarki magnetycznej wydzielają ciepło, które podgrzewało olej do temperatury ok. 35°C . W późniejszych badaniach rozpuszczalności fulerenów C_{70} dokładniej zbadano temperaturę, którą mierzono w identycznych warunkach. Po dwóch dniach mieszania temperatura ta wahała się od $34,7$ do $35,5^{\circ}\text{C}$. Założono więc, że średnia temperatura wynosiła 35°C .

Rozpuszczanie naturalne (0 obr./min) przebiegało bez włączonych silników przy temperaturze ok. 23°C , a badanie rozpuszczania trwało ok. 220 godzin. Na dnie widać było nierozpuszczone cząstki fulerenów. Pozostałe pomiary dokonywane były w ciągu dwóch do trzech dni. Z tych powodów wyniki rozpuszczania naturalnego nie były brane pod uwagę podczas wyznaczania modelu rozpuszczania. Zdecydowano się jednak na przedstawienie analizy rozpuszczania naturalnego z innymi wynikami tylko w celach porównawczych.

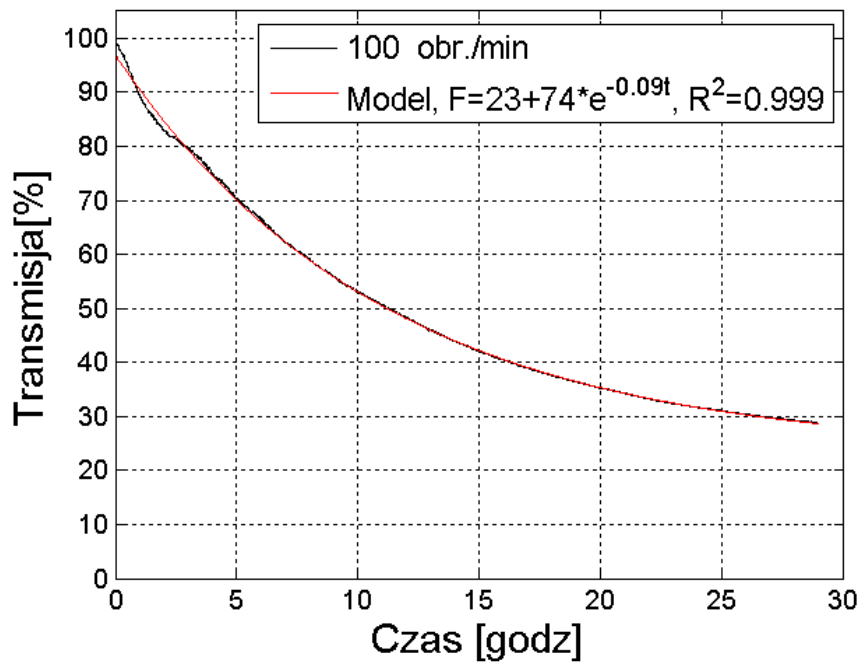
6.4. Dopasowanie modelu First-Order

Do dopasowania modelu wykorzystano metodę Nelder-Meada [57] w środowisku Matlab. Zbiór podstawowych modeli rozpuszczania zaczerpnięto z doświadczeń przemysłu

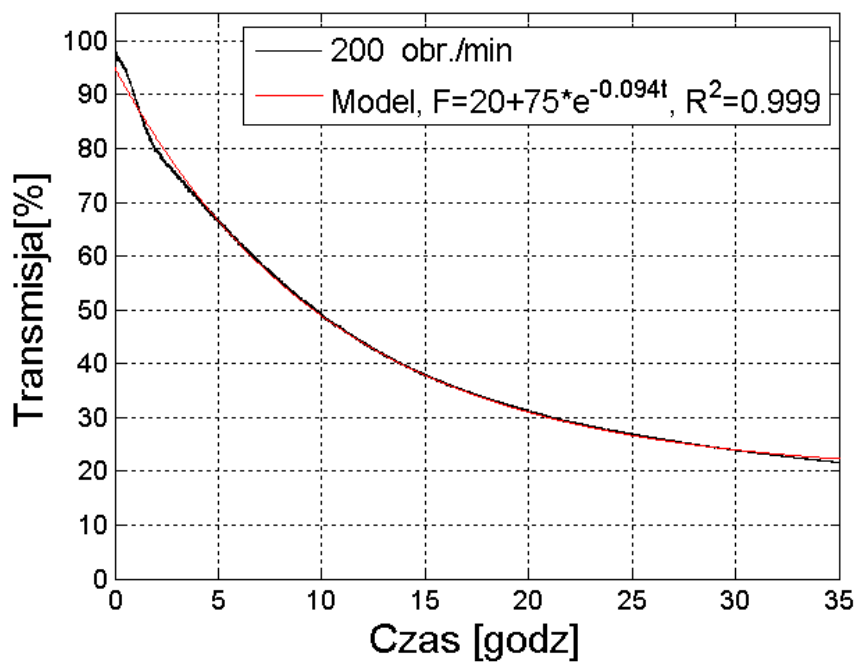
farmakologicznego. Ostatecznie wybrano dwa modele. Pierwszym jest model First-Order. Na kolejnych rysunkach przedstawiono dopasowanie modelu do pomiarów transmisji.



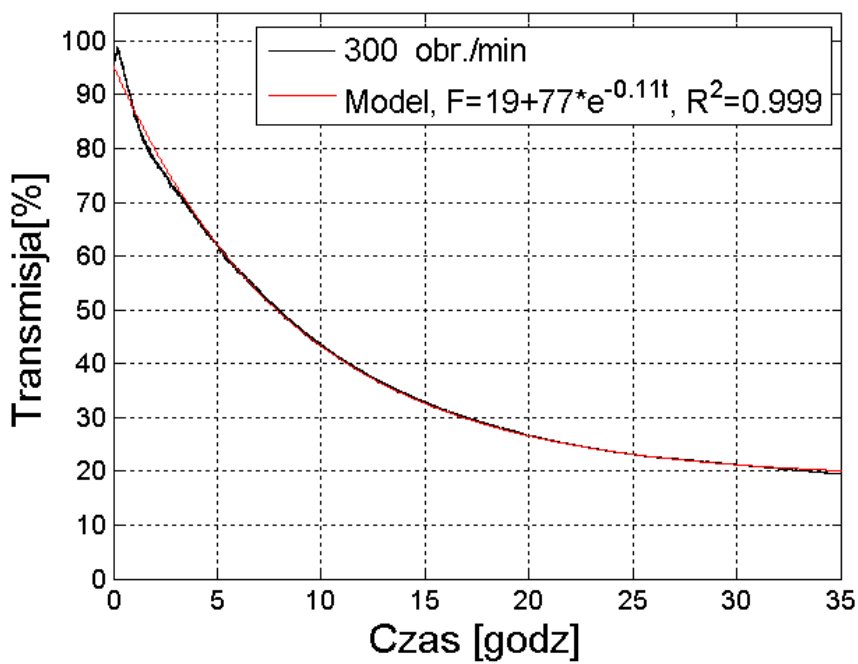
Rys. 6.7. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla rozpuszczania naturalnego



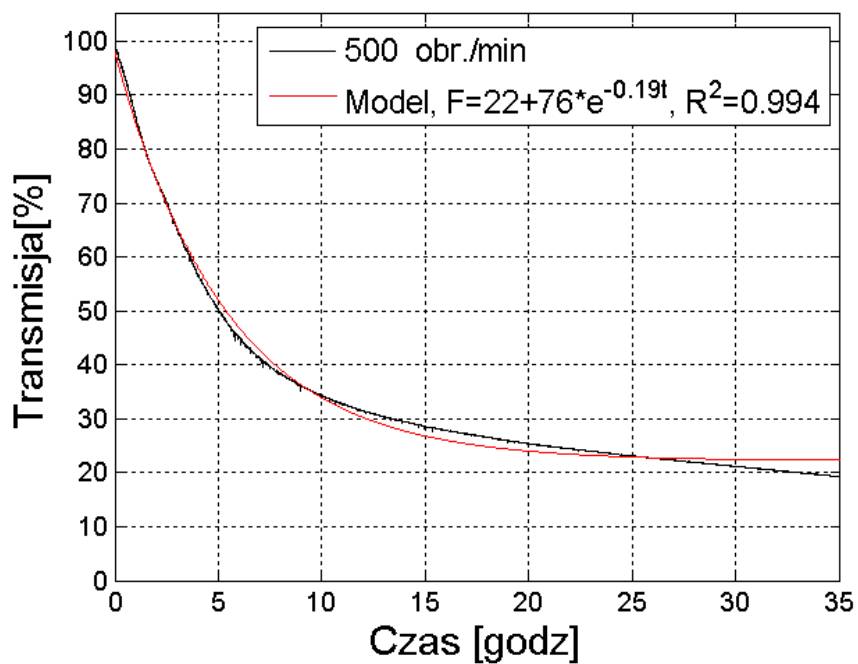
Rys. 6.8. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla 100 obr./min



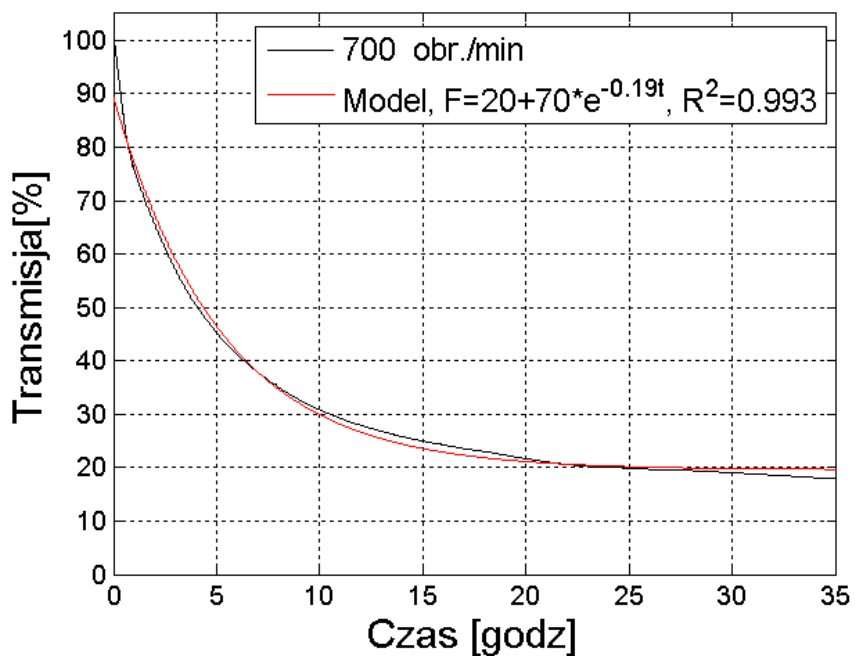
Rys. 6.9. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla 200 obr./min



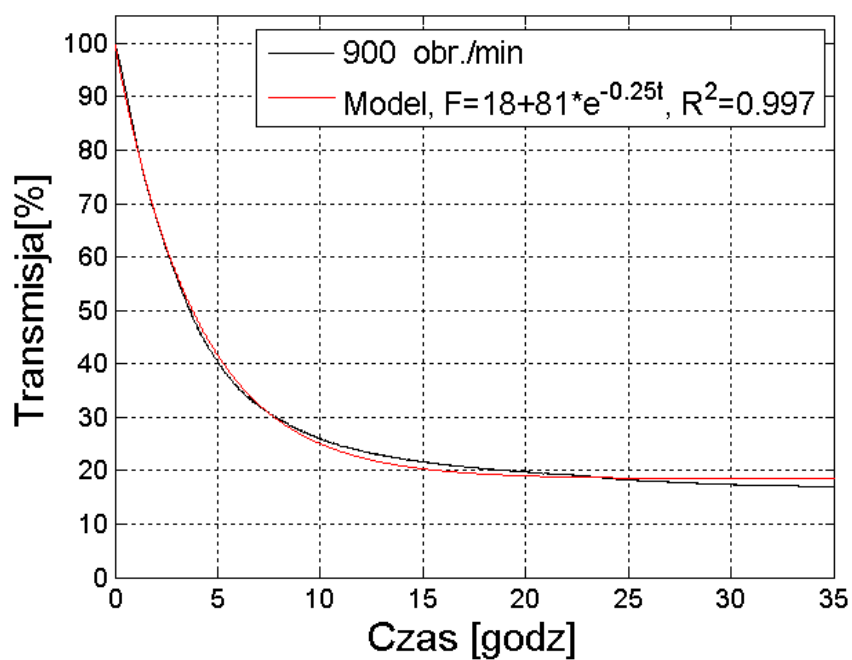
Rys. 6.10. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla 300 obr./min



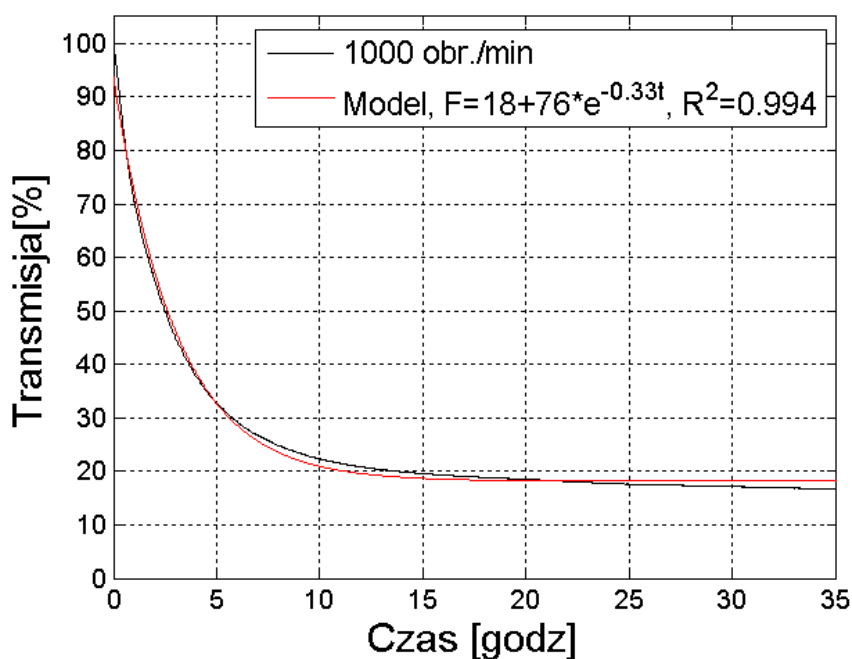
Rys. 6.11. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla 500 obr./min



Rys. 6.12. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla 700 obr./min



Rys. 6.13. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla 900 obr./min



Rys. 6.14. Dopasowanie modelu First-Order do średniej wartości transmisji dla 1000 obr./min

Ogólną postać modelu First-Order przedstawiono we wzorze 6.1.

$$F = 100 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6.1)$$

Model wykorzystany w pracy nieznacznie zmodyfikowano do następującej postaci:

$$F = k_3 + k_2 \cdot e^{-k_1 t} \quad (6.2)$$

W wyniku działania funkcji dopasowującej model do krzywej transmisji otrzymano trzy parametry k_1 , k_2 i k_3 , czyli wektor k o wymiarze 1×3 .

W tabeli 6.1 zestawiono wektory k dla odpowiadających im obrotów oraz współczynnik determinacji R^2 .

Tabela 6.1. Parametry modelu First-Order

| Obr./min | k_1 | k_2 | k_3 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 100 | 0,09 | 73,60 | 23,31 | 0,999 |
| 200 | 0,09 | 75,43 | 19,52 | 0,999 |
| 300 | 0,11 | 76,72 | 18,68 | 0,999 |
| 500 | 0,19 | 75,77 | 22,19 | 0,994 |
| 700 | 0,19 | 69,84 | 19,61 | 0,993 |
| 900 | 0,25 | 81,39 | 18,48 | 0,997 |
| 1000 | 0,33 | 75,57 | 18,15 | 0,994 |

6.5. Interpretacja wyników modelu First-Order

Analizując parametry modelu zauważono, że stała k_3 wskazuje wartość transmisji w stanie ustalonym, czyli po całkowitym rozpuszczeniu. Dla warunków idealnych wartość k_3 powinna być stała dla wszystkich prędkości wirowania mieszadła przy założeniu jednakowego stężenia. Im większe stężenie C_{60} w oleju tym mniejsza będzie wartość parametru k_3 . Parametr k_2 jest dopełnieniem parametru k_3 do wartości 100% transmisji. Wynika to ze wzoru (7.2) przyjętego jako model. Wartość F w chwili $t=0$ wynosi

$$F = k_3 + k_2 \quad (6.3)$$

więc k_3+k_2 musi wynieść 100 %.

Zakładając, że odchyłki spowodowane są błędami pomiarowymi, można wyeliminować z modelu parametr k_2 i przyjąć uproszczony model:

$$F = k_3 + (100 - k_3) \cdot e^{-k_1 t} \quad (6.4)$$

Uśredniając wartość parametru k_3 z tabeli 6.1 i zaokrąglając go, dla stężenia 40 mg/l otrzymana się wzór:

$$F = 20 + 80 \cdot e^{-k_1 t} \quad (6.5)$$

Powyższy model oczywiście będzie poprawny dla wykorzystanego układu pomiarowego (LED-fotodioda), stężenia oraz takiej samej grubości warstwy absorbującej.

Parametr k_1 odpowiada prędkości obrotowej mieszadła podczas rozpuszczania. Im większa wartość prędkości, tym większa wartość k_1 .

Niewielkie wątpliwości mogą budzić rozbieżności wartości k_2 . Zgodnie z powyższymi założeniami suma wartości k_2 i k_3 musi wynosić 100. Jednak po dokładnej analizie wykresów 6.7 do 6.14 widać, że algorytm podczas dopasowania modelu nie zawsze mógł tak dopasować model, by wykres rozpoczynał się od wartości 100%. Stąd wartości parametru k_2 odbiegają od wartości $100 - k_3$.

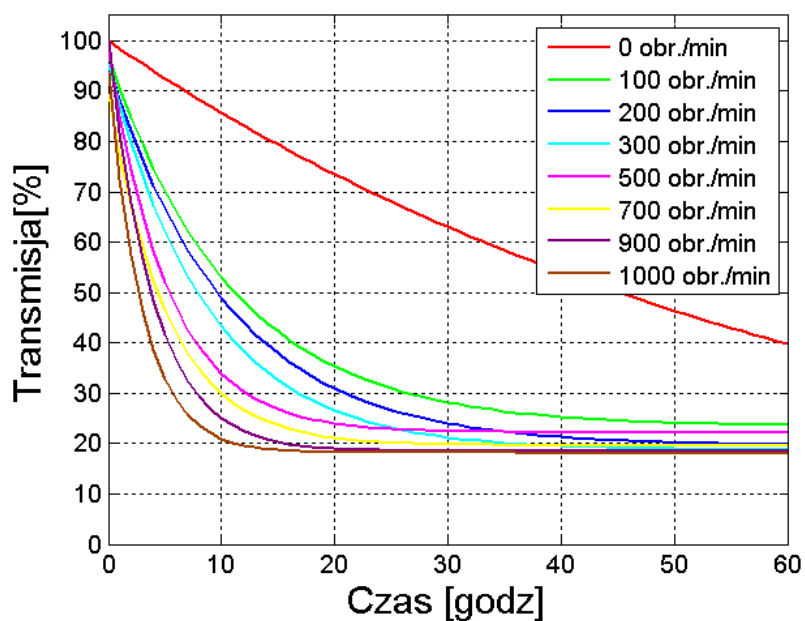
W tabeli 6.2 przedstawiono parametry k oraz współczynnik determinacji dla uproszczonego modelu First-Order.

Tabela 6.2. Parametry k uproszczonego modelu First-Order

| Obr./min | k_1 | k_2 | k_3 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 100 | 0,086 | 80 | 20 | 0,999 |
| 200 | 0,102 | 80 | 20 | 0,998 |
| 300 | 0,126 | 80 | 20 | 0,997 |
| 500 | 0,175 | 80 | 20 | 0,993 |
| 700 | 0,226 | 80 | 20 | 0,987 |
| 900 | 0,266 | 80 | 20 | 0,996 |
| 1000 | 0,385 | 80 | 20 | 0,989 |

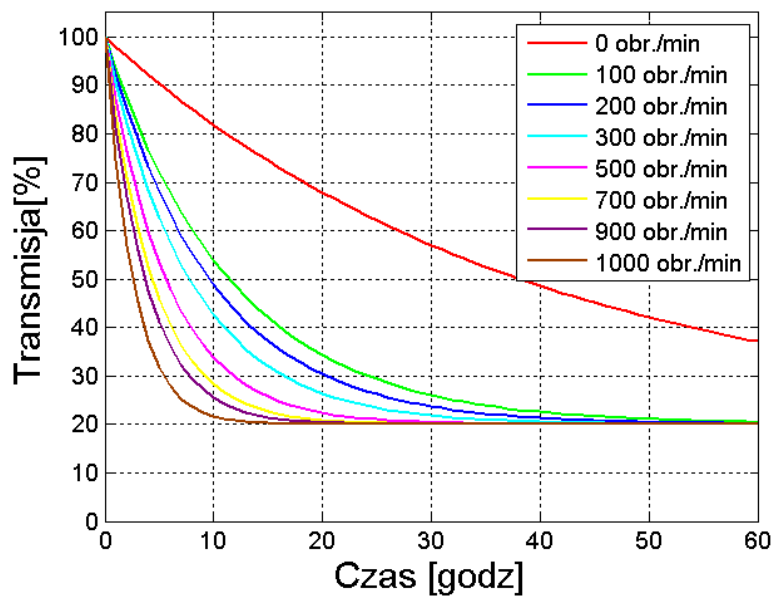
W uproszczonym modelu występuje tylko jeden parametr zmienny – k_1 , zależny od prędkości obrotowej. Mimo uproszczenia współczynnika determinacji R^2 uległ nieznacznej zmianie.

Na rys. 6.15 przedstawiono wykresy modeli dla wybranych prędkości obrotowych mieszadła.



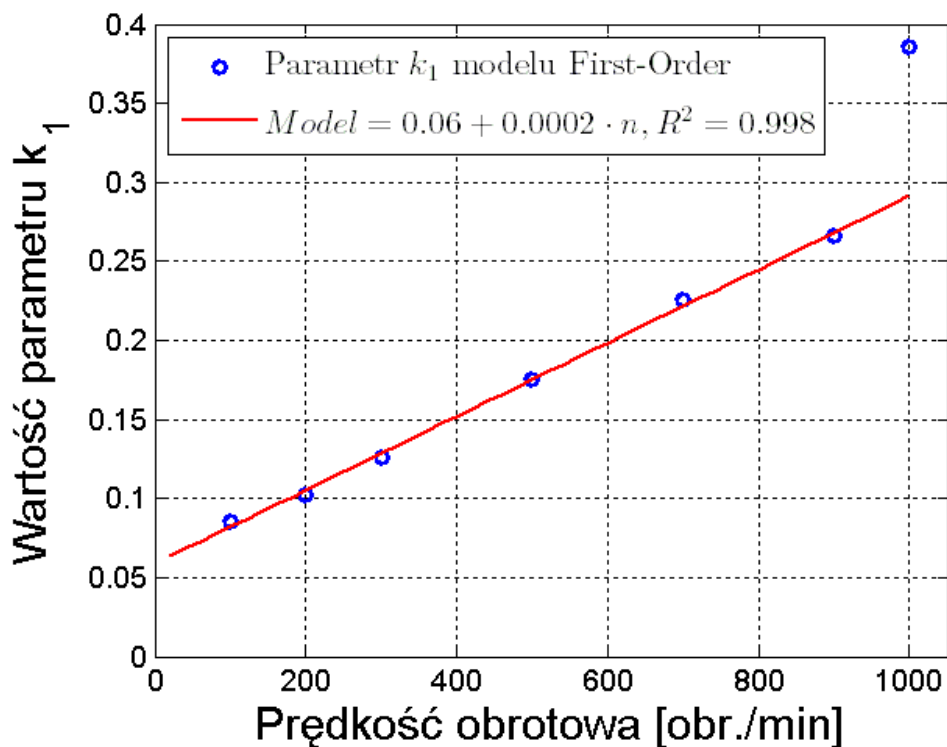
Rys. 6.15. Model First-Order z parametrami k dla różnych prędkości obrotowych mieszadła

Gdyby zastosować zaproponowany uproszczony model ze wzoru (6.5) wykresy wyglądałyby jak na rys. 6.16.



Rys. 6.16. Uproszczony model wg wzoru (6.5)

Przy jednakowym stężeniu każdej próbki w idealnych warunkach transmisja po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów powinna być na takim samym poziomie we wszystkich próbkach. Rozbieżności w transmisji w stanie ustalonym dokładniej omówiono w rozdziale 9.



Rys. 6.17. Zależność parametru k_1 modelu od prędkości obrotowej mieszadła

Zależność parametru k_1 opisana jest wzorem (6.6).

$$k_1 = 0,06 + 0,0002 \cdot n \quad (6.6)$$

gdzie: n – prędkość obrotowa mieszadła.

Rys. 6.17 przedstawia zależność parametru k_1 uproszczonego modelu First-Order od prędkości obrotowej mieszadła. Gdyby pominąć dwie skrajną wartości obrotów, czyli 1000 obr./min, można by wnioskować, że parametr ten jest proporcjonalny do prędkości obrotowej.

Podsumowując rozważania z niniejszego podrozdziału, model First-Order dość dokładnie oddaje zmiany transmisji rozpuszczania fulerenów C_{60} w oleju transformatorowym. Do tego jest prosty, gdyż wystarczą dwa parametry do jego wyznaczenia. Parametr k_3 jest związany z wartością transmisji po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów. Znając stężenie fulerenów można ten parametr łatwo wyznaczyć.

Parametr k_1 związany jest z prędkością obrotową mieszadła i można przyjąć, że jest on proporcjonalny do prędkości.

Trudno oczywiście wnioskować na podstawie tych badań, czy parametr k_1 w każdych warunkach mieszania będzie proporcjonalny do obrotów mieszadła. W badaniach ograniczono się do 1000 obr./min. Przy takich obrotach w mieszanym oleju pojawiał się wir tworzący niewielki lej powietrzny. Przy większych obrotach mieszadła ruch oleju zmieniał się z laminarnego w turbulentny. Wir mógł zasysać niewielkie pęcherzyki powietrza do środka oleju, co skutkowało zakłóceniami sygnału transmisji optycznej, stąd odbiegająca od trendu wartość parametru k_1 dla tych obrotów.

Trudno określić jak przedstawiałby się proces rozpuszczania przy innym mieszalniku i mieszadle. Jednak wydaje się, że jeżeli zachowany zostanie laminarny ruch oleju, proces powinien przebiegać w sposób podobny do przedstawionego w pracy.

6.6. Dopasowanie modelu Weibulla

Oprócz modelu First-Order modelem, który dość dokładnie odwzorowuje transmisję podczas rozpuszczania jest model Weibulla. Ogólny wzór modelu ma postać:

$$F = F_{\max} \cdot \exp\left[-\frac{t^{k_2}}{k_1}\right] \quad (6.7)$$

Model Weibulla dopasowano do warunków pomiaru i zmodyfikowano do postaci:

$$F = k_3 + k_4 \cdot \exp\left[-\frac{t^{k_2}}{k_1}\right] \quad (6.8)$$

W tabeli 6.3. przedstawiono wyniki dopasowania parametrów k do modelu Weibulla.

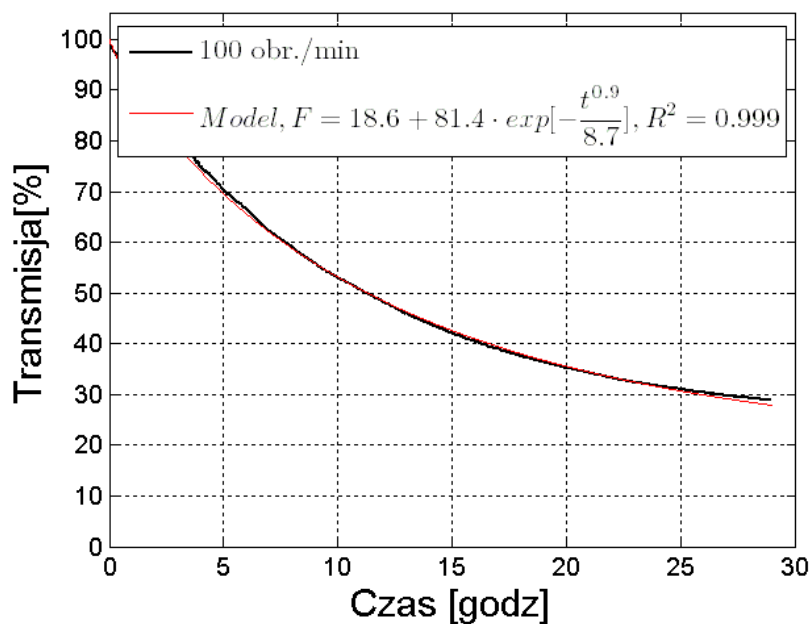
Tabela 6.3. Parametry modelu Weibulla

| Obr./min | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 | 10,72 | 0,98 | 22,86 | 74,37 | 0,999 |
| 200 | 8,20 | 0,88 | 16,79 | 81,37 | 0,999 |
| 300 | 6,93 | 0,89 | 16,96 | 81,74 | 0,999 |
| 500 | 3,63 | 0,81 | 20,67 | 84,67 | 0,996 |
| 700 | 2,80 | 0,71 | 17,29 | 85,48 | 0,999 |
| 900 | 3,13 | 0,88 | 17,93 | 87,15 | 0,998 |
| 1000 | 2,02 | 0,77 | 17,42 | 87,63 | 0,999 |

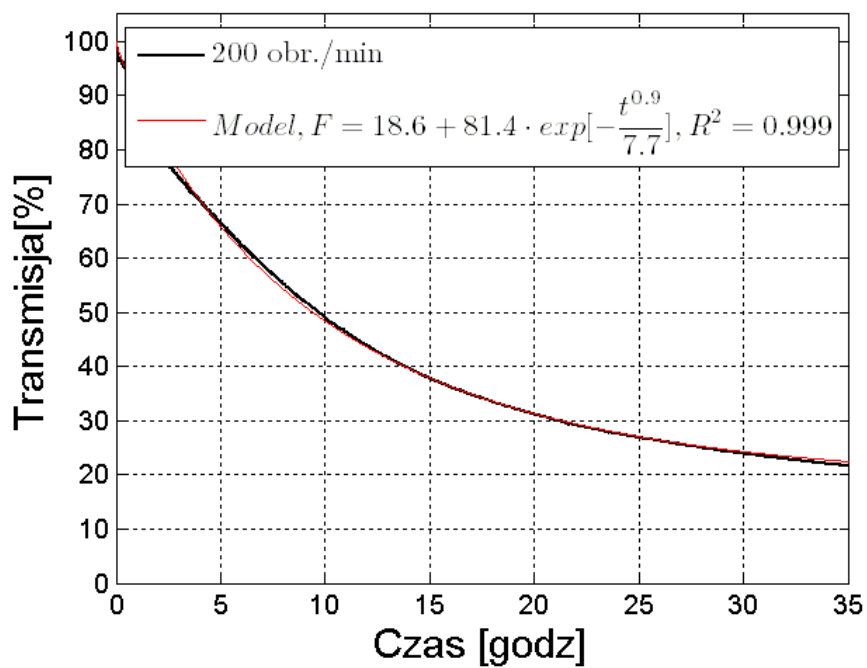
Ten model daje najlepsze dopasowanie, jednak jest bardziej rozbudowany niż model First-Order. Parametry k_2 , k_3 i k_4 można potraktować jako stałe, gdyż trudno dopatrzeć się powiązania tych parametrów z rosnącymi obrotami mieszadła. Co innego parametr k_1 – im większe obroty tym mniejsza jego wartość. Zauważono, że tak jak w modelu First-Order, parametry k_4 i k_3 muszą w sumie wynosić 100. Parametr k_3 reprezentuje wartość transmisji przy całkowitym rozpuszczeniu. Zaproponowano uproszczenie polegające na uśrednieniu parametru k_3 , a następnie wyliczeniu k_4 ze wzoru $k_4=100- k_3$. Uproszczony model Weibulla ma teraz postać:

$$F = 18,6 + 81,4 \cdot \exp\left[-\frac{t^{k_2}}{k_1}\right] \quad (6.9)$$

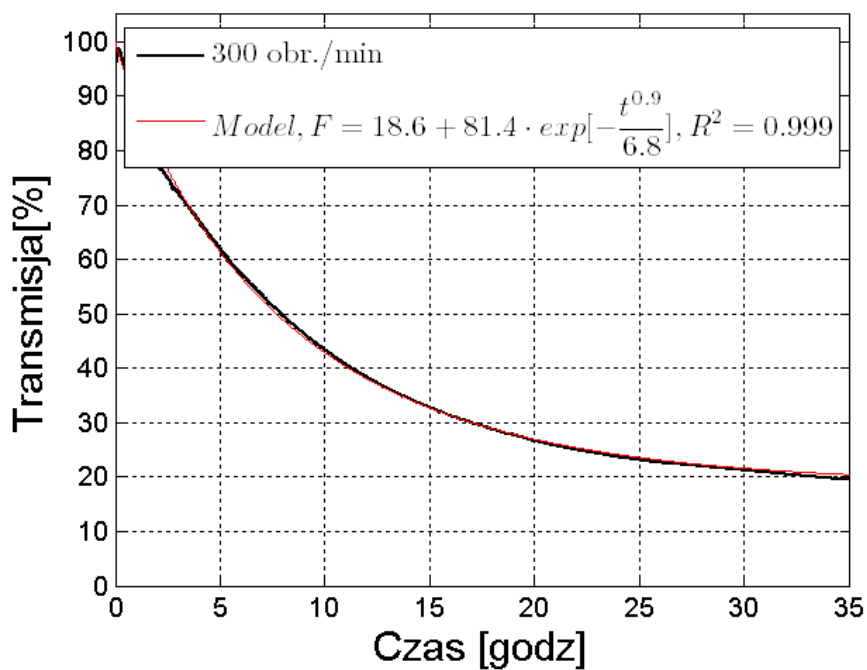
Na kolejnych rysunkach przedstawiono dopasowanie do zmodyfikowanego modelu Weibulla do transmisji dla wybranych obrotów.



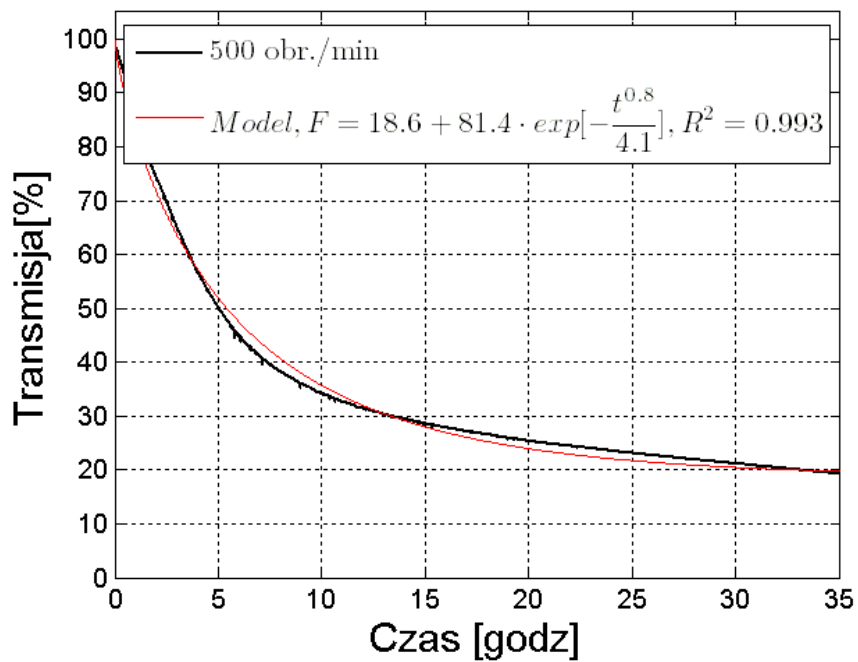
Rys. 6.18. Dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla do średniej wartości transmisji dla 100 obr./min



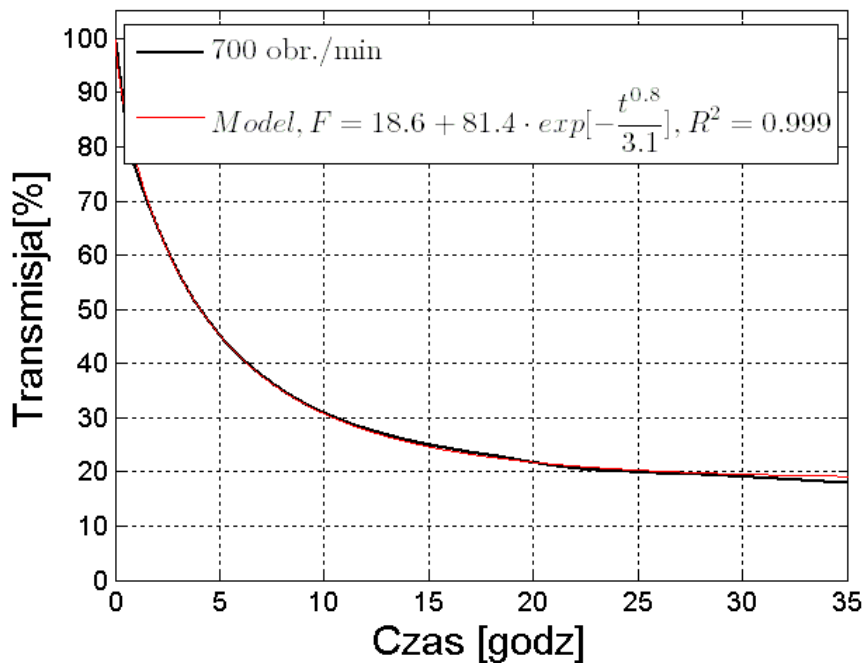
Rys. 6.19. Dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla do średniej wartości transmisji dla 200 obr./min



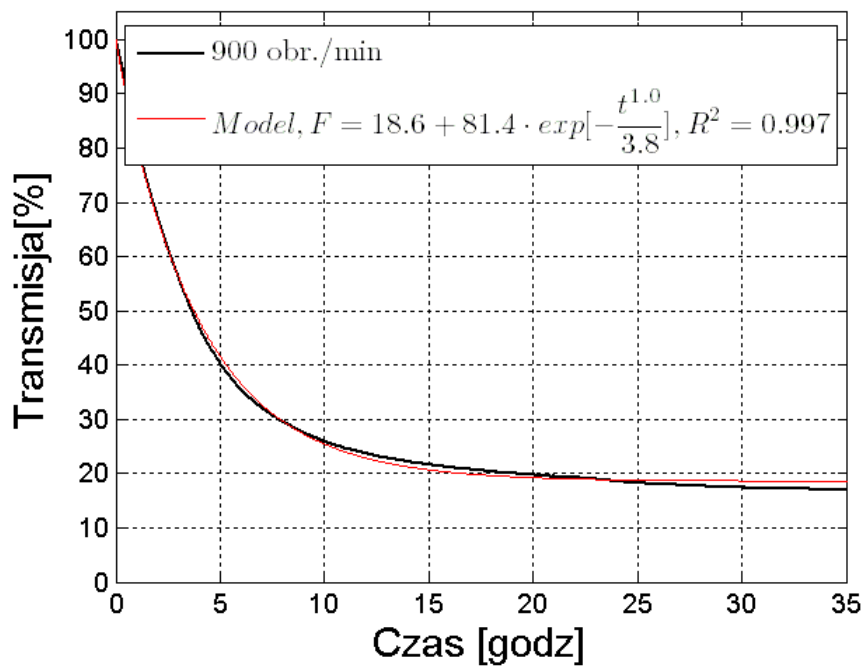
Rys. 6.20. Dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla do średniej wartości transmisji dla 300 obr./min



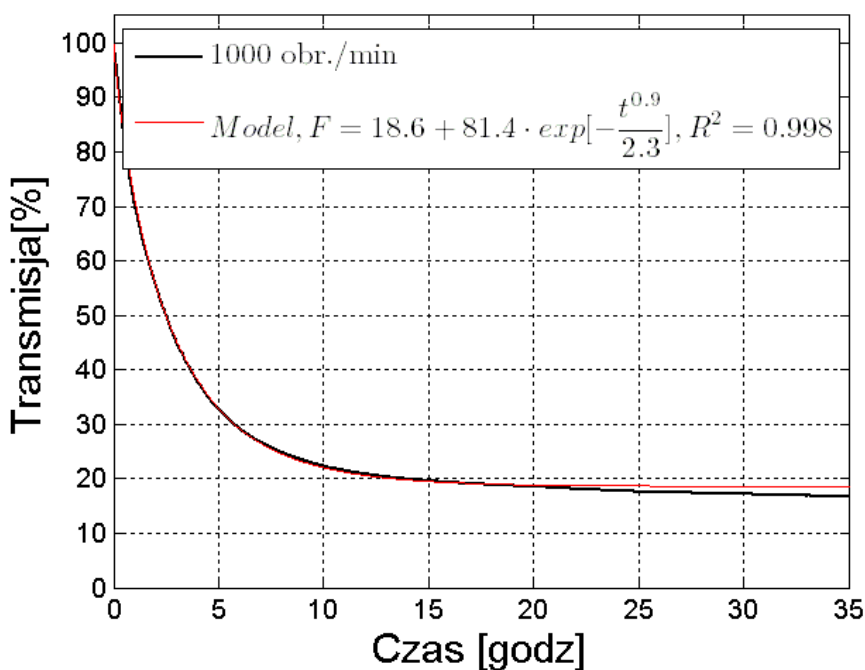
Rys. 6.21. Dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla do średniej wartości transmisji dla 500 obr./min



Rys. 6.22. Dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla do średniej wartości transmisji dla 700 obr./min



Rys. 6.23. Dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla do średniej wartości transmisji dla 900 obr./min



Rys. 6.24. Dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla do średniej wartości transmisji dla 1000 obr./min

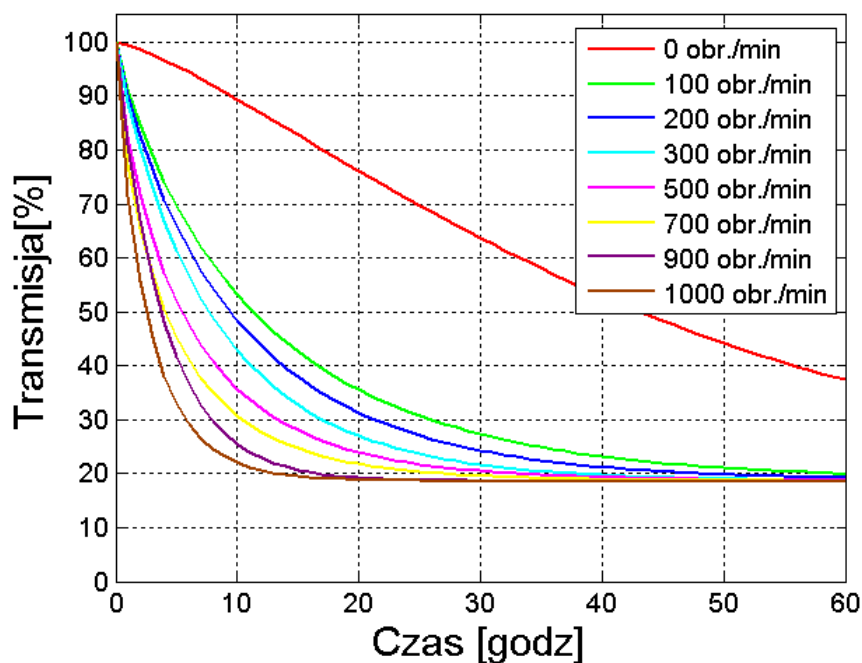
Mimo uproszczenia, model nieznacznie różni się od rzeczywistych krzywych transmisji. W tabeli 6.4 przedstawiono parametry k uproszczonego modelu Weibulla

Tabela 6.4. Parametry k uproszczonego modelu Weibulla

| Obr./min | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 | 8,74 | 0,87 | 18,6 | 81,4 | 0,999 |
| 200 | 7,69 | 0,89 | 18,6 | 81,4 | 0,999 |
| 300 | 6,76 | 0,91 | 18,6 | 81,4 | 0,999 |
| 500 | 4,09 | 0,80 | 18,6 | 81,4 | 0,993 |
| 700 | 3,09 | 0,77 | 18,6 | 81,4 | 0,999 |
| 900 | 3,75 | 0,97 | 18,6 | 81,4 | 0,997 |
| 1000 | 2,31 | 0,86 | 18,6 | 81,4 | 0,998 |

Średnia wartość współczynnika determinacji R^2 wynosi 0,997.

Parametr k_1 maleje wraz ze wzrastającą prędkością obrotową mieszadła, odwrotnie niż w modelu First-Order. Jest to związane z tym, że k_1 występuje w modelu Weibulla w mianowniku. Na rys. 6.25 przedstawiono wykresy uproszczonych modeli Weibulla.



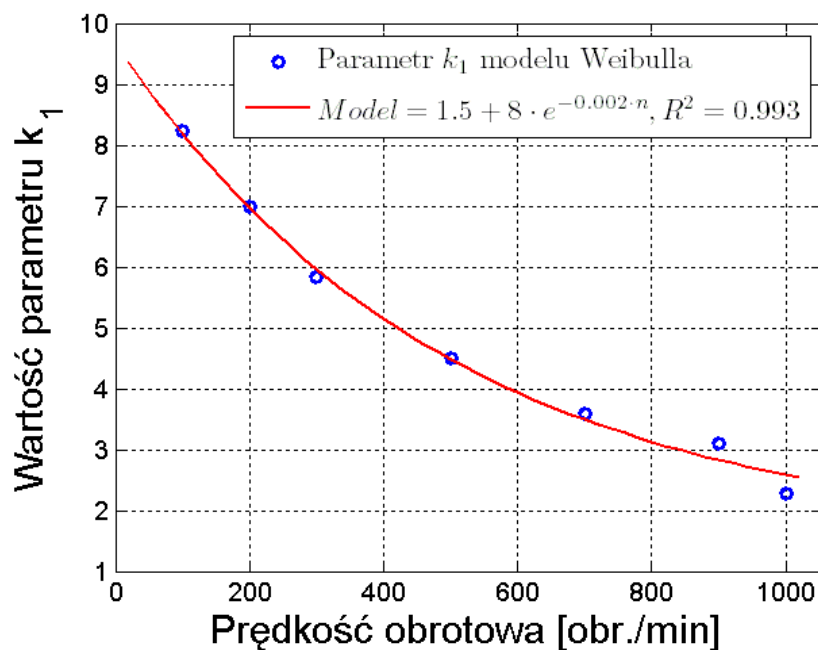
Rys. 6.25. Wykresy uproszczonego modelu Weibulla dla wybranych prędkości

Analizując wartość parametru k_2 trudno dopatrzeć się zależności od prędkości obrotowej. Zaproponowano zamianę parametru k_2 na stałą wartość, obliczoną jako średnia (bez uwzględnienia rozpuszczania naturalnego). Wartość ta wynosi 0,85. W tabeli 6.5 przedstawiono wartości parametrów modelu.

Tabela 6.5. Parametry k modelu Weibulla uproszczonego do jednej zmiennej

| Obr./min | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 | 8,22 | 0,85 | 18,6 | 81,4 | 0,999 |
| 200 | 6,99 | 0,85 | 18,6 | 81,4 | 0,998 |
| 300 | 5,83 | 0,85 | 18,6 | 81,4 | 0,998 |
| 500 | 4,50 | 0,85 | 18,6 | 81,4 | 0,993 |
| 700 | 3,60 | 0,85 | 18,6 | 81,4 | 0,997 |
| 900 | 3,10 | 0,85 | 18,6 | 81,4 | 0,998 |
| 1000 | 2,27 | 0,85 | 18,6 | 81,4 | 0,998 |

Mimo dalszego uproszczenia modelu średnia wartość współczynnika determinacji R^2 wynosi 0,9973. Rys. 6.26 przedstawia aproksymację parametru k_1 uproszczonego modelu Weibulla.



Rys. 6.26. Zależność parametru k_1 modelu Weibulla od prędkości obrotowej mieszadła

Wzór 6.10 przedstawia zależność parametru k_1 od obrotów n mieszadła.

$$k_1 = 1,5 + 8 \cdot e^{-0.002 \cdot n} \quad (6.10)$$

6.7. Analiza czasu rozpuszczania fulerenów C₆₀ w oleju transformatorowym

Dysponując modelem rozpuszczania można określić czas rozpuszczania fulerenów C₆₀ w oleju transformatorowym. W dziedzinie nauki, zajmującej się rozpuszczaniem nie ma jednej ustalonej jednostki, która określała by stopień rozpuszczenia. Najczęściej operuje się pojęciem rozpuszczony, nierozpuszczony lub rozpuszczony po określonym czasie. Czasami stosuje się charakterystyczne punkty rozpuszczania np. czas rozpuszczenia 50% czynnika [21].

W farmakologii, gdzie istotną informacją jest czas rozpuszczenia często operuje się wielkością MDT (mean dissolution time), oznaczającą średni czas rozpuszczania [46-48]. Jednak wielkość ta występuje jedynie w literaturze anglojęzycznej [23,66] – brak odpowiednika w literaturze polskiej. Ogólny wzór MDT ma postać:

$$MDT = \frac{\sum_{j=0}^n \hat{t}_j \cdot \Delta M_j}{\sum_{j=0}^n \Delta M_j} \quad (6.11)$$

gdzie:

j – numer próbki,

n – ilość próbek,

\hat{t}_j - średni czas między t_j a t_{j-1} , obliczany jako $(t_j + t_{j-1})/2$,

ΔM_j – zmiana wartości reprezentującej rozpuszczanie, między t_j a t_{j-1} .

Czas rozpuszczania można analizować biorąc pod uwagę transmisję lub absorbancję. Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, absorbancję wyraża się ją wzorem:

$$A = abc \quad (6.12)$$

gdzie:

A – absorbancja,

a – współczynnik absorpcji - jest to wielkość charakterystyczna dla danej substancji, w danym rozpuszczalniku i przy danej długości promieniowania. Dawniej używało się go jako współczynnik ekstynkcji,

b - grubość warstwy absorbującej [cm],

c – stężenie roztworu [g/cm³].

Czasami zamiast współczynnika absorpcji, używa się molowego współczynnika absorpcji ϵ . Wtedy stężenie podaje się w molach na cm^3 (c_M). Prawo Beera nie przekazuje jednak żadnych informacji o wpływie temperatury, rodzaju rozpuszczalnika czy długości fali promieniowania. W praktyce zdarza się, że występują odchylenia od prawa Beera.

Zakładając stałą wartości współczynnika absorpcji i stałą grubość roztworu absorbancja jest proporcjonalna do stężenia. Wynika z tego, że przy określonych warunkach, podczas procesu rozpuszczania, wartość absorbancji określa stężenie roztworu, czyli ilość rozpuszczonego czynnika w rozpuszczalniku. W modelu First-Order, wartość średniego czasu rozpuszczania MDT wyrażona jest wzorem:

$$\text{MDT} = \frac{1}{r} \quad (6.13)$$

dla ogólnego wzoru modelu First-Order, który został podany przez P.Lansky i M.Weiss [48]:

$$F = 1 - e^{-rt} \quad (6.14)$$

Po dokładnej analizie, MDT można określić jako stałą czasową, stosowana w automatyce do identyfikacji obiektów. MDT określa więc, po jakim czasie wartość równania modelu osiągnie 63% stanu całkowitego rozpuszczenia. Analogicznie po czasie $2 \cdot \text{MDT}$ wartość wyjścia modelu osiągnie 86% itd.

Porównując te zależności z modelem ze wzoru 6.5 łatwo zauważyć, że MDT to odwrotność parametru k_1 , czyli:

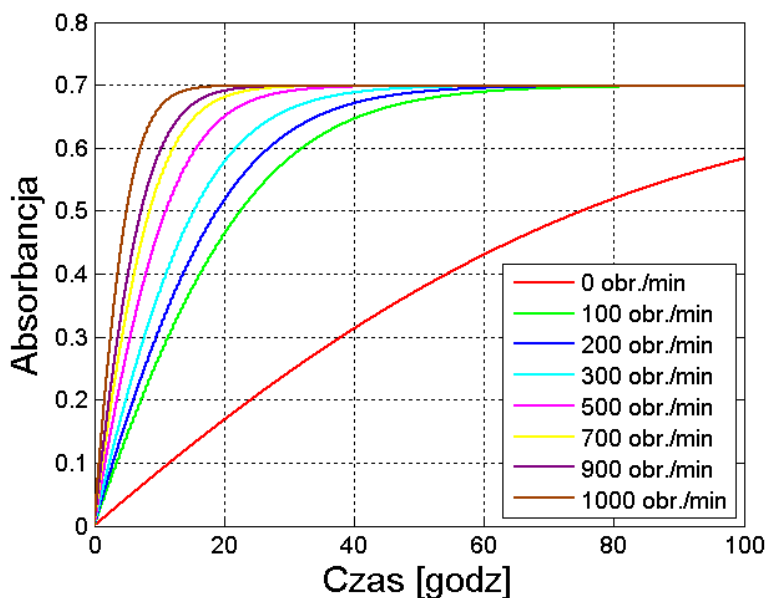
$$\text{MDT} = \frac{1}{k_1} \quad (6.15)$$

W tabeli 6.6 przedstawiono wartości kolejnych stałych czasowych, czyli MDT.

Tabela 6.6. Wartości MDT [w godz.] dla transmisji modelu transmisji First-Order

| Obr./min | 1MDT | 2MDT | 3MDT | 4MDT | 5MDT |
|----------|------|------|------|------|------|
| 100 | 11,6 | 23,3 | 34,9 | 46,6 | 58,2 |
| 200 | 9,8 | 19,6 | 29,3 | 39,1 | 48,9 |
| 300 | 7,9 | 15,8 | 23,8 | 31,7 | 39,6 |
| 500 | 5,7 | 11,4 | 17,1 | 22,8 | 28,5 |
| 700 | 4,4 | 8,9 | 13,3 | 17,7 | 22,1 |
| 900 | 3,8 | 7,5 | 11,3 | 15,0 | 18,8 |
| 1000 | 2,6 | 5,2 | 7,8 | 10,4 | 13,0 |

Na rys. 6.27 przedstawiono absorbancje dla modelu First-Order. Z przedstawionych wcześniej analiz, absorbancja daje odpowiedź, jaka część czynnika została rozpuszczona. W tym wypadku MDT określa po jakim czasie rozpuści się 63% fulerenów.



Rys. 6.27. Absorbancja modelu First-Order

Dla pozostałych krzywych nie będących modelami o postaci e^{-kt} zaproponowano zastosowanie wartości ekwiwalentnych, które reprezentują czas, po którym krzywa modelu będzie miała wartość 63%, 86%, 95%, 98%, i 99% wartości maksymalnej.

Poniżej w tabeli 6.7 przedstawiono wartości ekwiwalentnych MDT dla absorbancji. Wartości te są większe od wartości MDT transmisji.

Tabela 6.7. Wartości ekwiwalentnych wartości MDT [w godz.] dla absorbancji modelu First-Order

| Obr./min | T63%[h] | T86%[h] | T95%[h] | T98%[h] | T99%[h] |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 100 | 18,6 | 32,6 | 45,1 | 57,0 | 68,7 |
| 200 | 15,6 | 27,4 | 37,8 | 47,9 | 57,7 |
| 300 | 12,7 | 22,2 | 30,7 | 38,8 | 46,8 |
| 500 | 9,1 | 16,0 | 22,1 | 27,9 | 33,7 |
| 700 | 7,1 | 12,4 | 17,1 | 21,7 | 26,1 |
| 900 | 6,0 | 10,5 | 14,5 | 18,4 | 22,2 |
| 1000 | 4,2 | 7,3 | 10,0 | 12,7 | 15,3 |

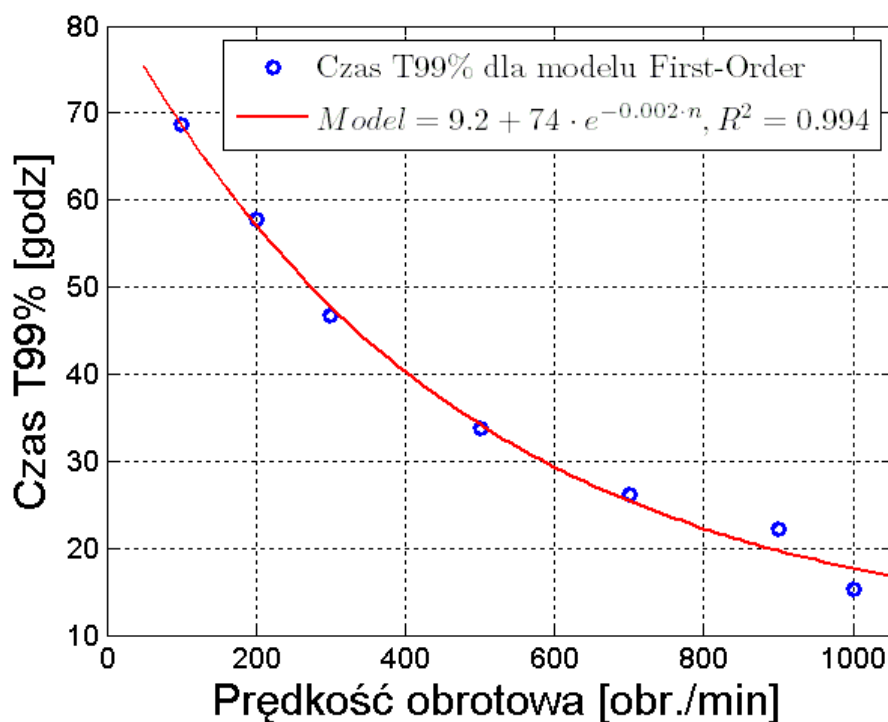
Dokładna analiza wartości MDT dla transmisji i absorbancji wskazuje, że wartości te są proporcjonalne, czyli stosunek ekwiwalentnych wartości MDT absorbancji do MDT transmisji ma wartość stałą (dla takiego samego stężenia).

Tabela 6.8. Stosunek ekwiwalentnych wartości MDT absorbancji do MDT transmisji(FO)

| 1MDT | 2MDT | 3MDT | 4MDT | 5MDT |
|------|------|------|------|------|
| 1,60 | 1,40 | 1,29 | 1,22 | 1,18 |

Wykorzystując model First-Order i pomiar transmisji wystarczy wartość MDT pomnożyć przez 1,6 i uzyskuje się czas rozpuszczenia 63% fulerenów. Dla 5MDT należy pomnożyć ten czas przez 1,18.

Ponieważ z modelu o postaci e^{-kt} wynika, że całkowite rozpuszczanie nastąpi dla czasu $t = \infty$, przyjęto czas 5MDT lub T99%, jako czas całkowitego rozpuszczenia fulerenów.

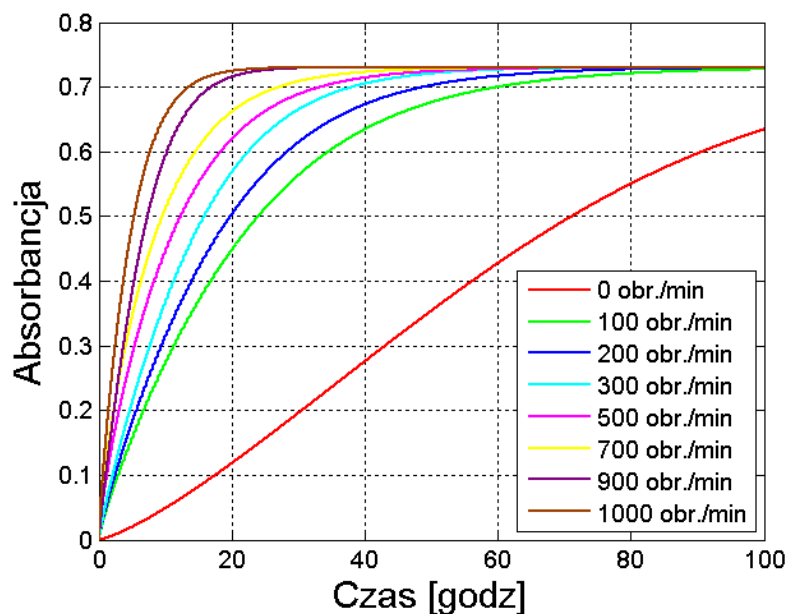


Rys. 6.28. Czas T99% rozpuszczania C_{60} dla modelu First-Order

Rys. 6.28 przedstawia model czasu rozpuszczania C_{60} w zależności od prędkości obrotowej.

$$T99\% = 9,2 + 74 \cdot e^{-0.002 \cdot n} \quad (6.16)$$

Trochę inaczej wygląda określanie MDT dla pozostałych modeli. Dla modelu Weibulla nie można przyjąć MDT jako $1/r$ ze względu na parametr k_2 . Niemniej, dla wyznaczonych transmisji można wyznaczyć czas, po którym wartość absorbancji będzie miała 63% poziomu całkowitego rozpuszczenia, 86% itd. Jednak czasy te nie będą wielokrotnością MDT. Do określenia MDT można wykorzystać również wzór (6.11), który w wyniku daje tylko średni czas rozpuszczenia MDT, natomiast nie określa czasu całkowitego rozpuszczenia.



Rys. 6.29. Absorbancja modelu Weibulla

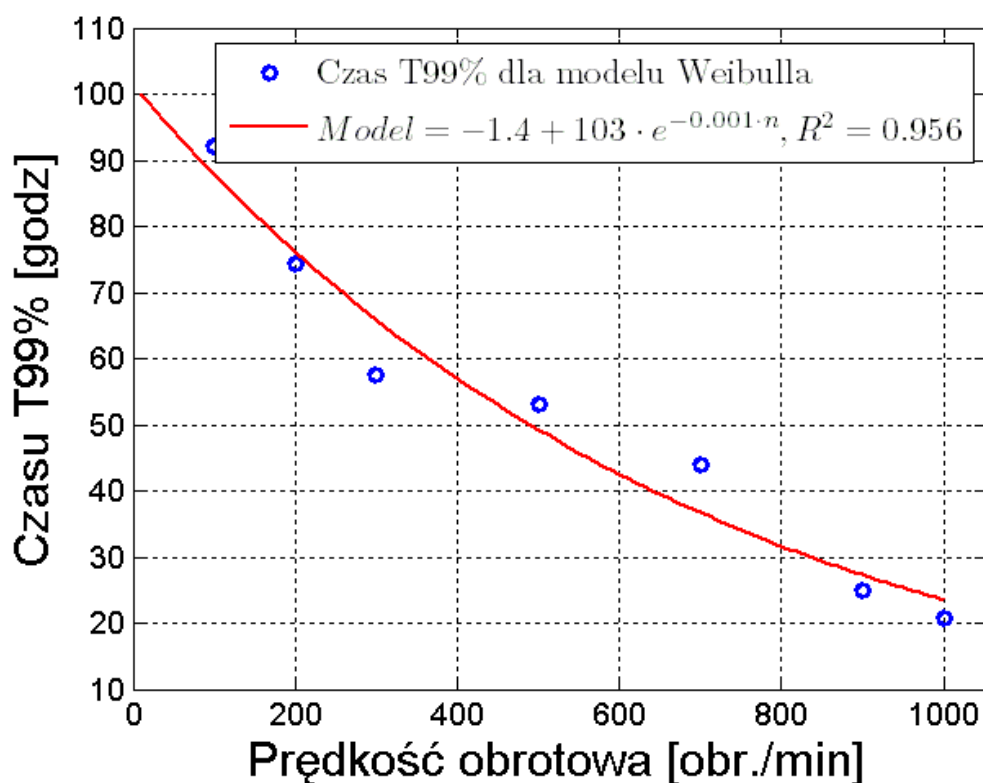
W tabeli 6.9 podano wyznaczone ekwiwalentne czasy MDT dla absorbancji modelu Weibulla.

Tabela 6.9. Ekwiwalentne wartości MDT [w godz.] dla absorbancji modelu Weibulla

| Obr./min | T63%[h] | T86%[h] | T95%[h] | T98%[h] | T99%[h] |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 100 | 20,9 | 39,5 | 57,0 | 74,4 | 92,0 |
| 200 | 17,3 | 32,3 | 46,4 | 60,3 | 74,4 |
| 300 | 13,9 | 25,5 | 36,3 | 46,8 | 57,4 |
| 500 | 10,6 | 21,1 | 31,5 | 42,1 | 53,1 |
| 700 | 8,2 | 16,8 | 25,6 | 34,6 | 44,0 |
| 900 | 6,5 | 11,6 | 16,1 | 20,5 | 24,8 |
| 1000 | 4,7 | 8,8 | 12,8 | 16,8 | 20,8 |

Z analizy można wywnioskować, że czasy rozpuszczania dla modelu Weibulla są dłuższe od czasów rozpuszczania wynikających z modelu First-Order. Dla 1MDT czas ten jest średnio dłuższy o 11%, dla 2MDT-18%, następnie 22%, 26% i 29% dla czasu, po którym 99% fulerenów rozpuści się w oleju. Rozbieżności te mogą być wynikiem innej wartości parametru odpowiadającego wartości transmisji w stanie ustalonym (k_3). Dla modelu First-Order wartość ta wynosiła 20% a dla modelu Weibulla 18,6%.

Rys. 6.30 przedstawia czas rozpuszczania fulerenów C_{60} dla modelu Weibulla. Jest to graficzne przedstawienie tabeli 6.9 dla T99%.



Rys. 6.30. Czas T99% rozpuszczania C_{60} dla modelu Weibulla

Jak widać zależność ta nie jest liniowa, jednak można wysnuć przybliżone wnioski.

$$T_{99\%} = -1,4 + 103 \cdot e^{-0.001 \cdot n} \quad (6.17)$$

Na podstawie tych danych można wnioskować, że 10-krotne zwiększenie prędkości obrotowej mieszadła (ze 100 na 1000 obr./min) daje ponad 4-krotne skrócenie czasu rozpuszczania. Zmiana prędkości obrotowej ze 100 na 500 obr./min w przybliżeniu skraca czas rozpuszczania o połowę.

Porównując modele czasu rozpuszczania można dostrzec lepsze dopasowanie modelu First-Order niż modelu Weibulla. Czasy rozpuszczania z rys. 6.30 dla poszczególnych obrotów mają większy rozrzut w stosunku do krzywej modelu Weibulla niż czasy dla modelu First-Order.

Trudno odnosić się do relacji między rozpuszczaniem naturalnym a wymuszonym. Badania rozpuszczania naturalnego były przeprowadzane w innych warunkach. Należy tu wymienić choćby inną temperaturę. Pracujące silniki krokowe wydzielały ciepło, które podwyższało temperaturę procesu rozpuszczania do 35°C. Przy rozpuszczaniu naturalnym temperatura przez 220 godzin ulegała zmianom dobowym i wynosiła średnio 23°C.

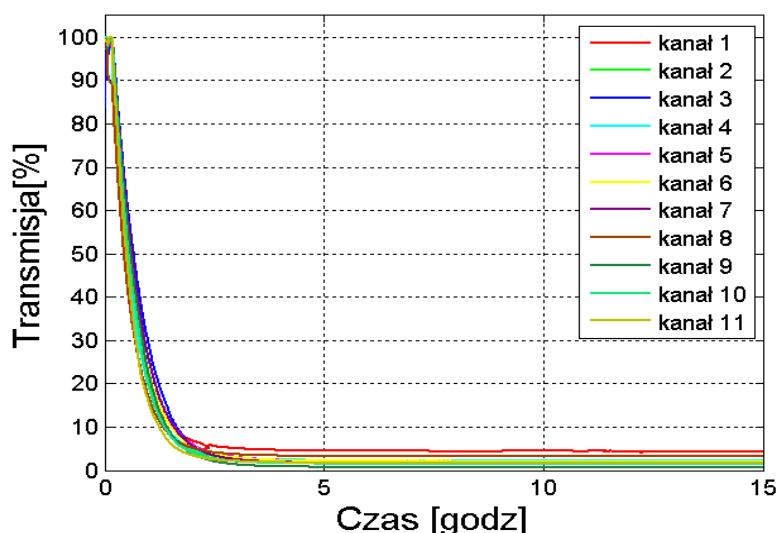
Wyznaczając absorbancję dla modelu rozpuszczania naturalnego (rys.6.7) wyznaczono czas T99%, który wyniósł 316 godzin, czyli ponad 13 dni.

6.8. Badanie rozpuszczania fulerenów C₇₀ w oleju transformatorowym

Badanie wpływu prędkości obrotowej mieszadła na rozpuszczanie fulerenów C₇₀ w oleju transformatorowym przeprowadzono w tych samych warunkach co rozpuszczanie fulerenów C₆₀. Do badań wykorzystano ten sam olej transformatorowy co w badaniach C₆₀ (Orlen PN-EN 60296). Fulereny wykorzystane w badaniu to: Fullerene, Carbon 70, 99%, Lot GT-8010, Catalog #700 -9999 z firmy SES Research, Houston, Texas USA. Badania przeprowadzono na 12-kanalowej mieszarce magnetycznej opisanej w rodz.5. Do wszystkich kolb wsypano po 2 mg C₇₀, co daje stężenie 40 mg/l. Wszystkie silniki rozpędzono do prędkości 500 obr./min.

Badanie rozpuszczalności fulerenów C₇₀ dały zaskakująco odmienne wyniki, niż w przypadku fulerenów C₆₀. Założono, że absorpcja C₇₀ będzie na zbliżonym poziomie, dlatego nie przeprowadzano badań spektrometrem. Przewidywano również podobne zależności, więc zdecydowano się na ograniczenie liczby pomiarów prędkości obrotowych, przy których mierzona będzie transmisja. Wybrano następujące prędkości obrotowe mieszadła: 200, 500, 1000 obr./min oraz rozpuszczanie bez wymuszenia mechanicznego (0 obr./min).

Na rys. 6.31 przedstawiono przykładowe pomiary transmisji podczas rozpuszczania C₇₀.



Rys. 6.31. Pomiar transmisji podczas rozpuszczania C₇₀ dla 500 obr./min

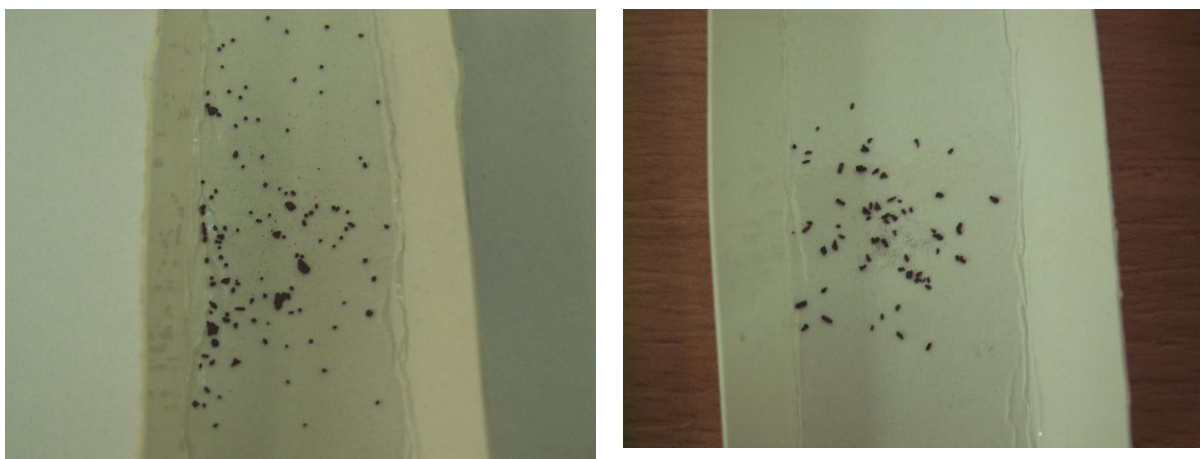
Już pierwsze badania rozpuszczalności C₇₀ dały zaskakujące wyniki. Fulereny C₇₀ rozpuszczają się w oleju transformatorowym znacznie szybciej od C₆₀. Z wykresu można odczytać, że przy 500 obr./min całkowite rozpuszczenie nastąpi już po ok. 6 godzinach.

Okazało się również, że fulereny C_{70} mają większy współczynnik absorpcji, co objawiało się dość niską wartością transmisji po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów. Zauważono to zaraz po skończonych badaniach porównując kolor oleju z fulerenami C_{70} i C_{60} . Przedstawiono to na rys. 6.32.



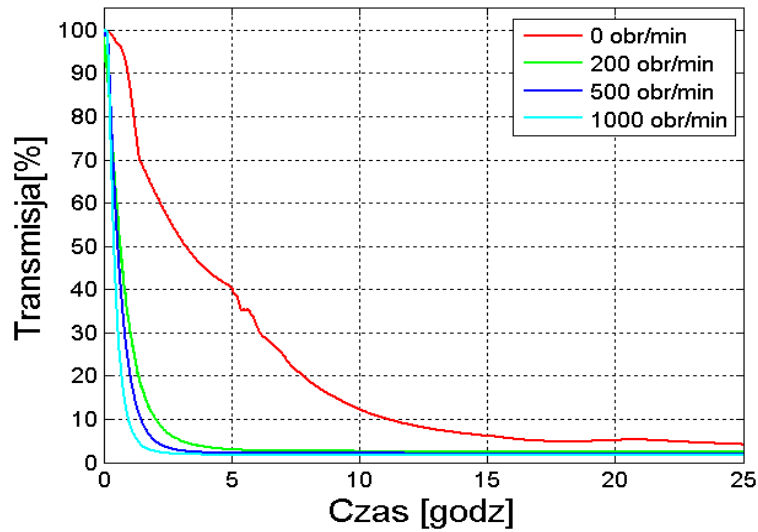
Rys. 6.32. Zdjęcie oleju z rozpuszczonymi fulerenami C_{60} (z lewej) i C_{70} (z prawej)

Inną charakterystyczną rzeczą jest mniejszy rozrzut charakterystyk transmisji, niż miało miejsce dla fulerenów C_{60} . Na rys. 6.33 przedstawiono zdjęcie proszku fulerenowego C_{60} i C_{70} . Proszek C_{70} wydaje się być bardziej jednorodny i nie występowały w nim cząstki dużo większe i dużo mniejsze od pozostałych. W proszku C_{60} występowały cząstki bardzo duże, o masie ponad 3 mg, jak również cząstki wielkości bardzo drobnego pyłu. Dodatkowo cząstki proszku C_{60} wydawały się twardsze i trudniejsze do rozkruszenia. Należy również dodać, że przy wartości transmisji 3% występuje większy błąd pomiarowy.



Rys. 6.33. Zdjęcie 2 mg proszku fulerenowego C_{60} (z lewej) i C_{70} (z prawej)

Na rys. 6.34 przedstawiono uśrednione wartości transmisji.

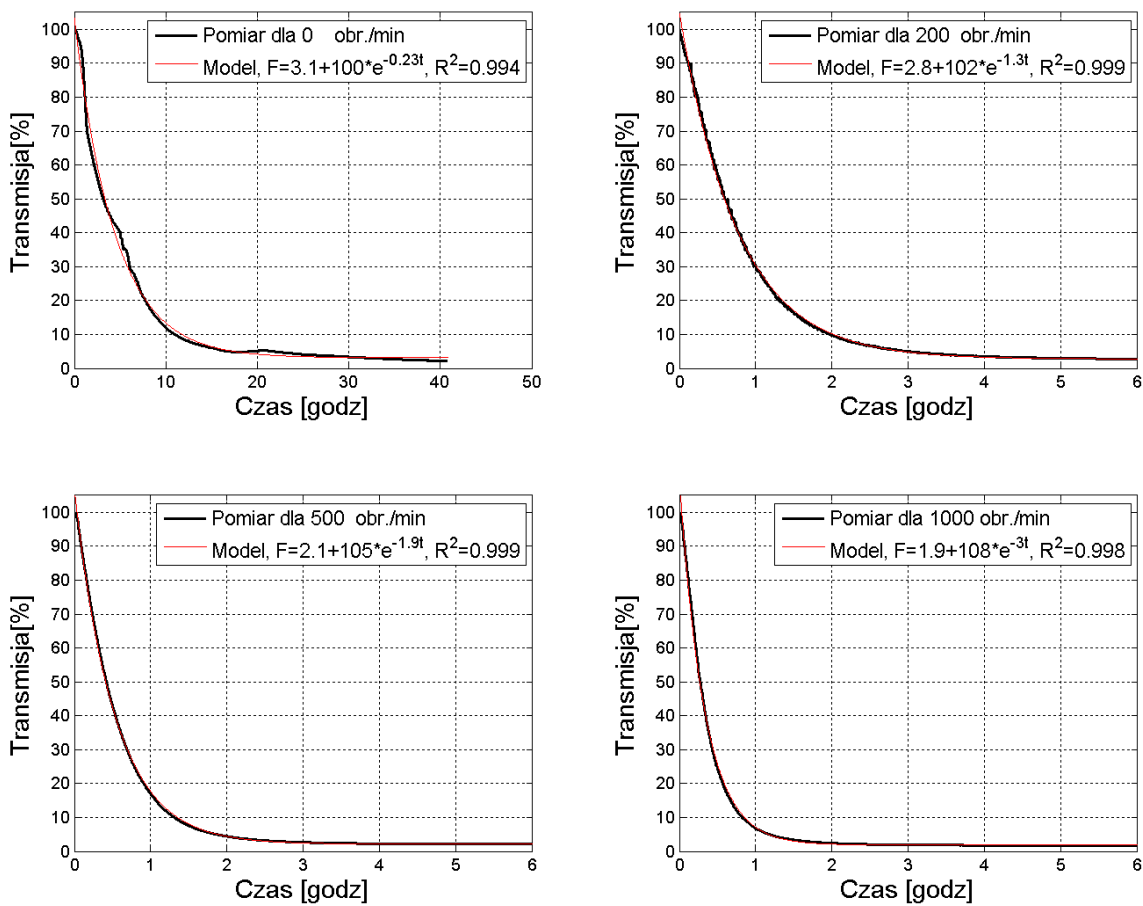


Rys. 6.34. Uśrednione transmisje rozpuszczania C_{70} w oleju

Wszystkie pomiary wykonywane były w tych samych warunkach przez 2 dni. Dla lepszej czytelności na wykresie przedstawiono pierwsze 25 godzin. Ciepło wydzielane z silników podgrzało olej do temperatury między $34,7^{\circ}\text{C}$ a $35,5^{\circ}\text{C}$. Można więc przyjąć że temperatura wynosiła średnio 35°C . Temperatura była mierzona miernikiem APPA305 z termoparą typu K z kompensacją zimnych końców.

Aby zapewnić identyczne warunki do pomiaru transmisji rozpuszczania bez wymuszenia mechanicznego, pomiar ten wykonywany był razem z pomiarem przy 200 obr./min. Silniki były włączone jednak nie włożono mieszadła do kolby. W ten sposób uzyskano takie same warunki temperaturowe jak w innych pomiarach. Oczywiście takie podejście pomija wpływ drań silników przenoszone przez konstrukcję na rozpuszczanie fulerenów.

Dalsze analizy rozpuszczania fulerenów C_{70} przebiegały podobnie jak w przypadku fulerenów C_{60} . W pierwszej kolejności wyznaczono parametry modelu First-Order. Na rys. 6.35 przedstawiono dopasowanie tego modelu do transmisji podczas rozpuszczania C_{70} .



Rys. 6.35. Dopasowanie modelu First-Order dla transmisji C_{70}

Z rys. 6.35 widać, że model First-Order bardzo dobrze dopasowuje się do wykresów transmisji ($R^2 > 0,99$). Dlatego w dalszej części analizy zrezygnowano z dopasowania modelu Weibulla.

W tabeli 6.10 przedstawiono parametry k modelu First-Order oraz wartość współczynnika determinacji R^2 .

Tabela 6.10. Parametry k modelu First-Order dla transmisji C_{70}

| Obr./min | k_1 | k_2 | k_3 | R^2 |
|----------|-------|--------|-------|-------|
| 0 | 0,23 | 100,20 | 3,11 | 0,994 |
| 200 | 1,31 | 102,35 | 2,77 | 0,999 |
| 500 | 1,90 | 104,71 | 2,13 | 0,999 |
| 1000 | 3,02 | 108,05 | 1,86 | 0,998 |

Analogicznie jak w poprzednim badaniu zaproponowano uproszczenie modelu do postaci:

$$F = 2,5 + 97,5 \cdot e^{-k_1 t} \quad (6.18)$$

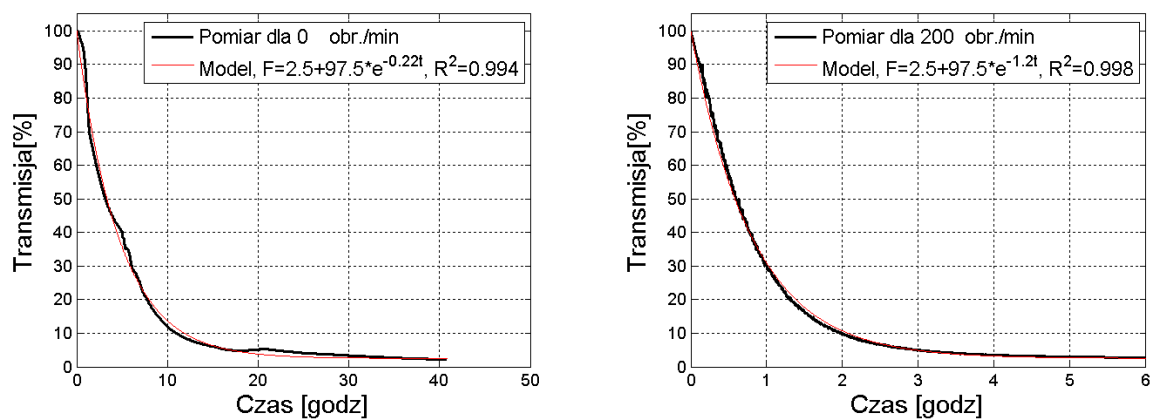
Parametr k_3 , reprezentujący wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów C_{70} uśredniono, a parametr k_2 obliczono ze wzoru (6.3).

W tabeli 6.11 przedstawiono parametry uproszczonego modelu First-Order.

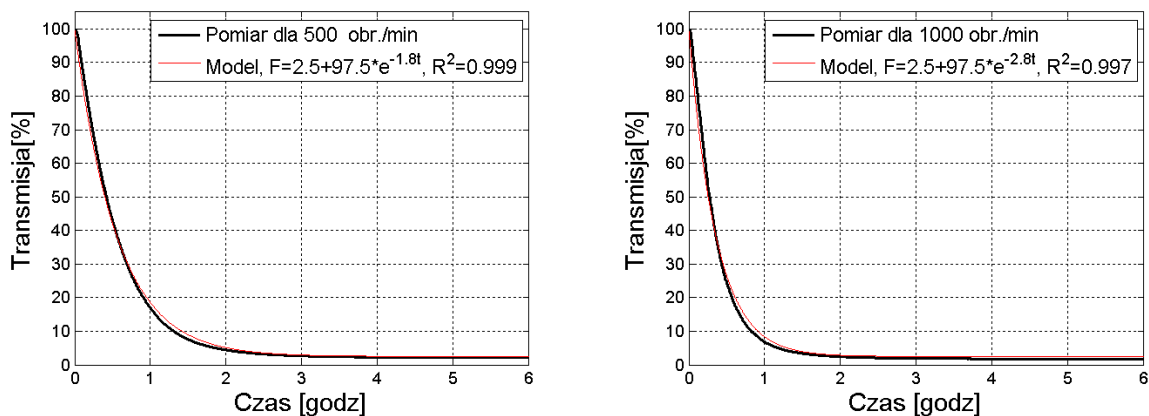
Tabela 6.12. Parametry k uproszczonego modelu First-Order do transmisji C_{70}

| Obr./min | k_1 | k_2 | k_3 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 0,215 | 97,5 | 2,5 | 0,994 |
| 200 | 1,234 | 97,5 | 2,5 | 0,998 |
| 500 | 1,803 | 97,5 | 2,5 | 0,999 |
| 1000 | 2,802 | 97,5 | 2,5 | 0,997 |

Na rys. 6.36 przedstawiono dopasowanie uproszczonego modelu First-Order.

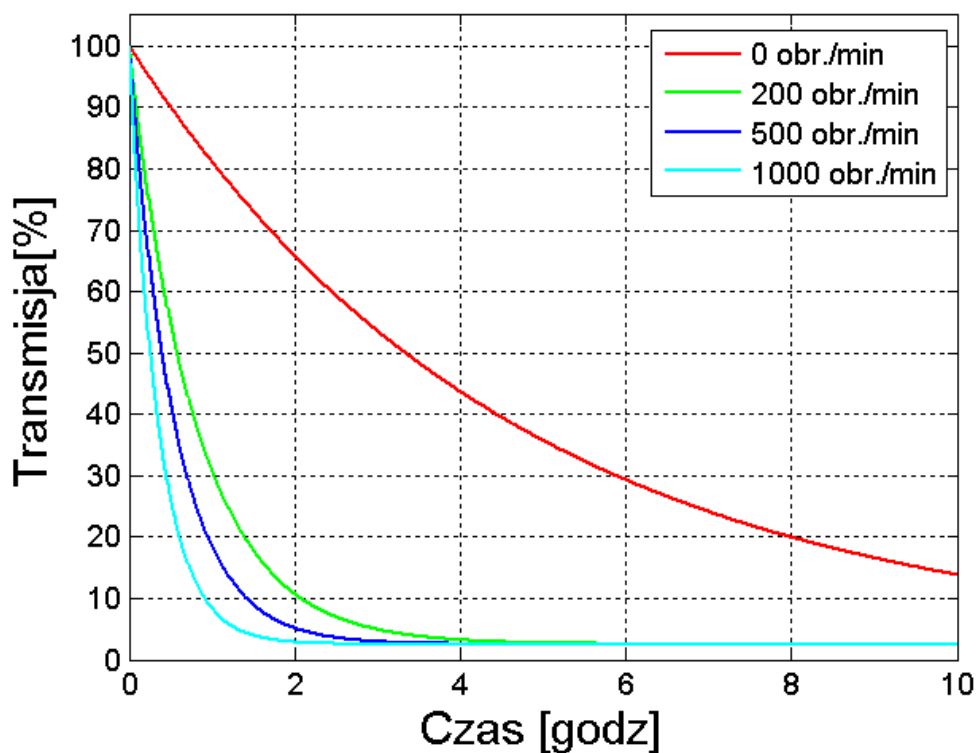


Rys. 6.36a. Dopasowanie uproszczonego modelu First-Order do transmisji C_{70}



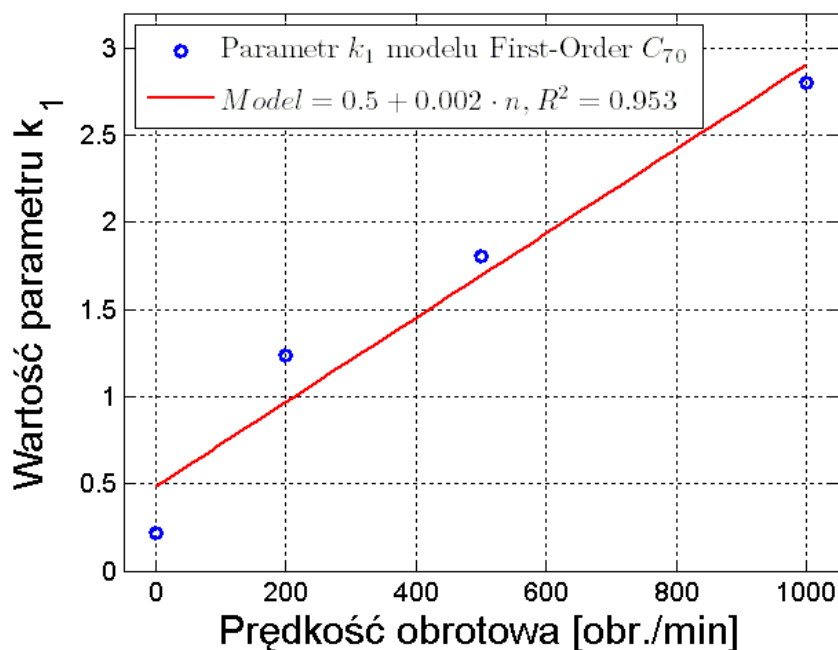
Rys. 6.36b. Dopasowanie uproszczonego modelu First-Order do transmisji C_{70}

Na rys. 6.37 przedstawiono uproszczone modele dla wszystkich prędkości obrotowych mieszadła.



Rys. 6.37. Dopasowanie uproszczonego modelu First-Order dla wszystkich prędkości obrotowych mieszadła

Na rys. 6.38 przedstawiono zależność parametru k_1 modelu od prędkości obrotowej n .



Rys. 6.38. Zależność parametru k_1 modelu od prędkości obrotowej mieszadła (dla C_{70})

$$k_1 = 0,5 + 0,0024 \cdot n \quad (6.19)$$

Najlepsze dopasowanie parametru k_1 dał model liniowy.

6.9. Analiza czasu rozpuszczania fulerenów C_{70} w oleju transformatorowym

Określenie czasu rozpuszczania dokonano analogicznie jak dla fulerenów C_{60} . Z modelu First-Order wyznaczono wielokrotności MDT, wyznaczono absorbancję, a następnie wyznaczono zastępcze wartości, w których absorbancja wynosi kolejno 63%, 86 %, 95%, 98%, 99% wartości maksymalnej absorbancji.

W tabeli 6.13 przedstawiono czasy dla transmisji, a w tabeli 6.14 czasy dla absorbancji.

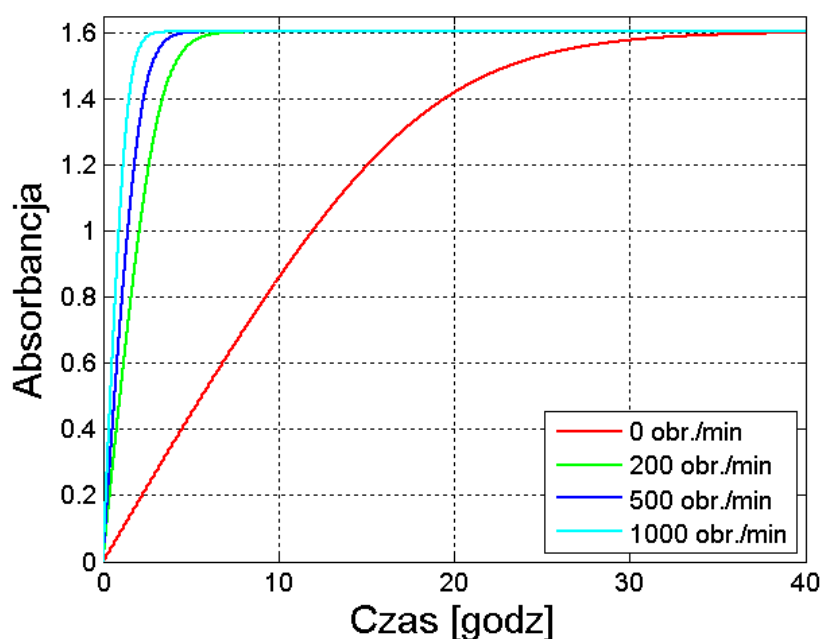
Tabela 6.13. Wartości czasów [w godz.] MDT dla transmisji C_{70}

| Obr./min | 1MDT | 2MDT | 3MDT | 4MDT | 5MDT |
|----------|------|------|-------|-------|-------|
| 0 | 4,65 | 9,29 | 13,93 | 18,54 | 23,11 |
| 200 | 0,81 | 1,62 | 2,43 | 3,24 | 4,06 |
| 500 | 0,56 | 1,11 | 1,67 | 2,22 | 2,78 |
| 1000 | 0,36 | 0,72 | 1,07 | 1,43 | 1,79 |

Tabela 6.14. Wartości czasów [w godz.] dla absorbcji C₇₀

| Obr./min | T63% | T86% | T95% | T98% | T99% |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 12,07 | 18,97 | 24,28 | 28,92 | 32,96 |
| 200 | 2,11 | 3,32 | 4,27 | 5,13 | 5,96 |
| 500 | 1,45 | 2,28 | 2,92 | 3,51 | 4,08 |
| 1000 | 0,93 | 1,46 | 1,88 | 2,26 | 2,62 |

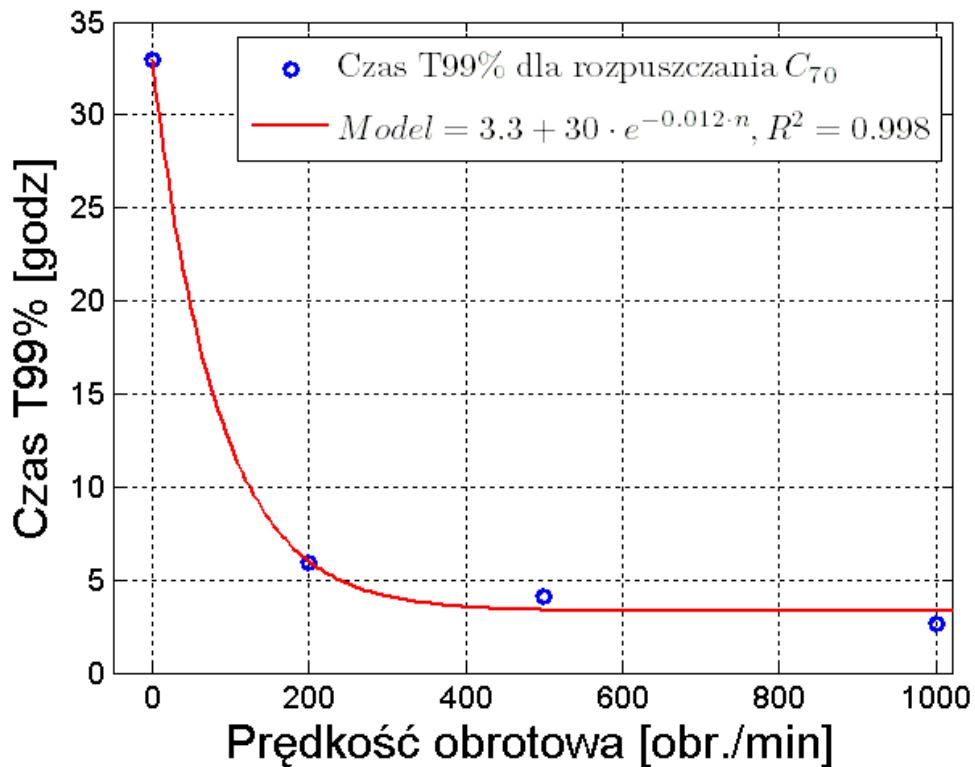
Na rys. 6.39 przedstawiono absorbcję dla C₇₀ podczas rozpuszczania w oleju.



Rys. 6.39. Absorbancja C₇₀ dla wszystkich prędkości obrotowych mieszadła

Absorbancja po całkowitym rozpuszczeniu C₇₀ ma większą wartość niż dla C₆₀ co wynika z większego współczynnika absorpcji.

Na rys. 6.40 przedstawiono zależność czasu rozpuszczania fulerenów C₇₀ w oleju transformatorowym od prędkości obrotowej n mieszadła.



Rys. 6.40. Czas T99% rozpuszczenia C_{70} w zależności od prędkości obrotowej

$$T_{99\%} = 3,3 + 30 \cdot e^{-0.012 \cdot n} \quad (6.20)$$

Porównując czasy rozpuszczenia dla C_{60} i C_{70} można wysnuć kilka wniosków:

Zwiększenie prędkości obrotowej mieszadła z 200 na 1000 obr./min daje ok. 4-krotne skrócenie czasu T99% dla C_{60} i ok. 2-krotne skrócenie tego czasu dla C_{70} .

Czas rozpuszczenia C_{70} przy 1000 obr./min jest prawie 6 razy krótszy od rozpuszczenia C_{60} w tych samych warunkach. Przy 500 obr./min, fulereny C_{70} rozpuszczają się 8 razy szybciej, a przy 200 – ponad 10 razy szybciej.

7. Badania wpływu temperatury na rozpuszczanie fulerenów

7.1. Wpływ temperatury na rozpuszczanie fulerenów

Jednym z czynników, które mają największy wpływ na przyspieszenie rozpuszczania jest temperatura. Energia kinetyczna cząstek w podwyższonej temperaturze ułatwia wiązanie się z innymi cząstkami.

7.2. Analiza transmisji w podwyższonej temperaturze

Badania wpływu temperatury na rozpuszczalność fulerenów, wykonano z wykorzystaniem aparatury opisanej w rozdz. 4.2. Zaplanowano pomiary transmisji przy sześciu temperaturach: 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C i w temperaturze pokojowej. Podczas procesu rozpuszczania regulator PI stabilizował temperaturę z dokładnością 0,25° C. Zakres do 80°C podyktowany był faktem, iż w temperaturze 90°C olej transformatorowy ulega nieznacznym procesom starzeniowym. Temperatura oleju pracującego w transformatorze dochodzi do 85°C [14]. Poza tym, z otrzymanego modelu łatwo przewidzieć czas rozpuszczania fulerenów w temperaturze 90°C.

Temperatura jaka panowała w laboratorium nieznacznie się zmieniała w ciągu 48 godzin i wynosiła 23±0,5°C. Lepszym rozwiązaniem byłoby przeprowadzenie badania w temperaturze 20°C, lecz nakład pracy i kosztów na zbudowanie aparatury do chłodzenia oleju przewyższałby korzyści z tego płynące.

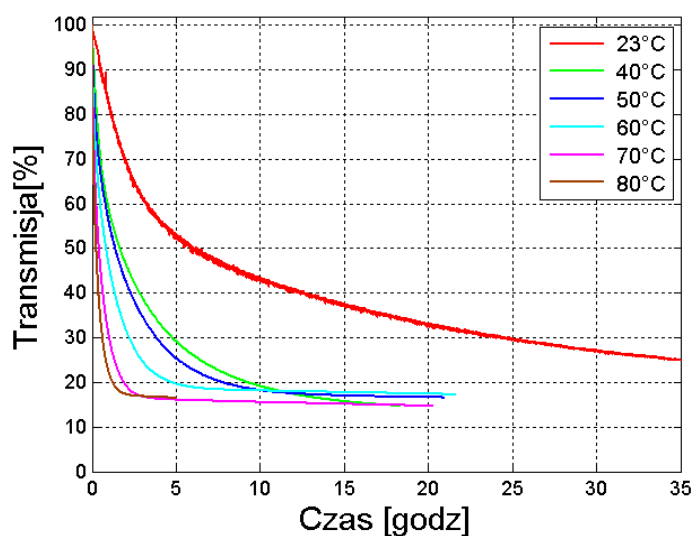
Zdecydowano się na pomiary wpływu temperatury na rozpuszczanie przy jednakowym wymuszeniu mieszania. Profesjonalna mieszarka magnetyczna wymuszała prędkość wirowania mieszadła (ok. 810 obr./min). Obroty mieszarki nie były na bieżąco mierzone, jednak stałość obrotów na zadowalającym poziomie zapewniał stabilizator napięcia zasilający silnik DC mieszarki.

Umieszczenie grzałki w oleju, jak i konieczność pomiaru temperatury oleju wymusiła użycie większej kolby o pojemności 100 ml. Badania przeprowadzono dla takiego samego stężenia jak wcześniej, czyli 40 mg fulerenów na litr oleju transformatorowego.

Do badań, tak jak poprzednio, przy badaniu wpływu prędkości obrotowej mieszadła, wykorzystano ten sam olej transformatorowy i te same fulereny C₆₀.

W tym badaniu skupiono się na dwóch modelach: First-Order i Weibulla, wytypowanych wcześniej jako najlepszych.

Na rys. 7.1 przedstawiono wykresy transmisji podczas rozpuszczania dla wybranych temperatur.



Rys. 7.1. Wykresy czasowe transmisji podczas rozpuszczania C_{60} dla wybranych temperatur

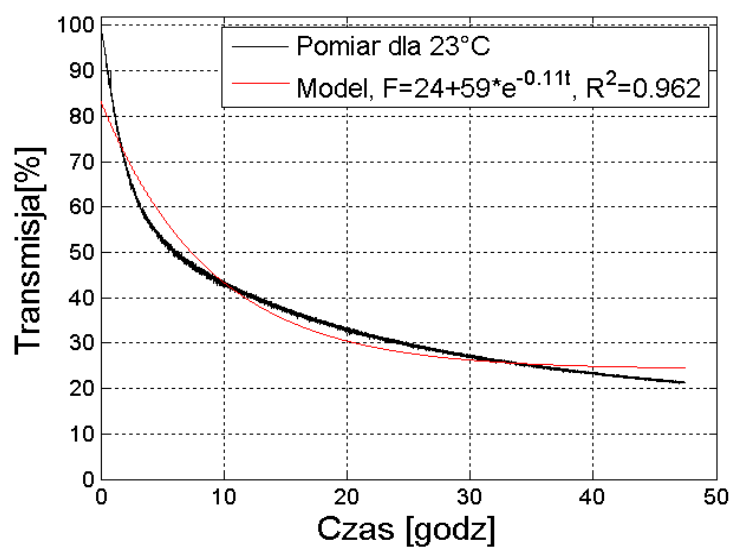
Już podczas pomiarów zauważono, że temperatura dość znacząco skraca czas rozpuszczania fulerenów. Badanie rozpuszczania w temperaturze 23°C trwało ok. 47 godzin i fulereny nie zostały w ciągu tego czasu całkowicie rozpuszczone. Natomiast w temperaturze 80°C wystarczyło 5 godzin by stwierdzić całkowite rozpuszczenie. Dość ciekawe jest porównanie pomiarów dla 40°C i 23°C. Podwyższenie temperatury do 40°C daje większe skrócenie czasu, niż podwyższenie temperatury z 40 na 80°C.

Analizując wartość transmisji w stanie ustalonym, czyli po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów można dostrzec rozrzut, choć nie tak duży, jak w przypadku rozpuszczania z poprzedniego badania. Wartości te mieszczą się w granicach od ok. 14 do ok. 17, co stanowi ok. 3% różnicy. Mniejszy błąd jest spowodowany mniejszym błędem odważania fulerenów. Pomiar masy C_{60} 4 mg jest obarczony błędem 2,5% ($\pm 1,25\%$). Przyspieszenie rozpuszczania fulerenów przez podwyższenie temperatury powoduje, że niejednorodność cząstek w proszku fulerenowym ma mniejszy wpływ na rozrzut pomiarów.

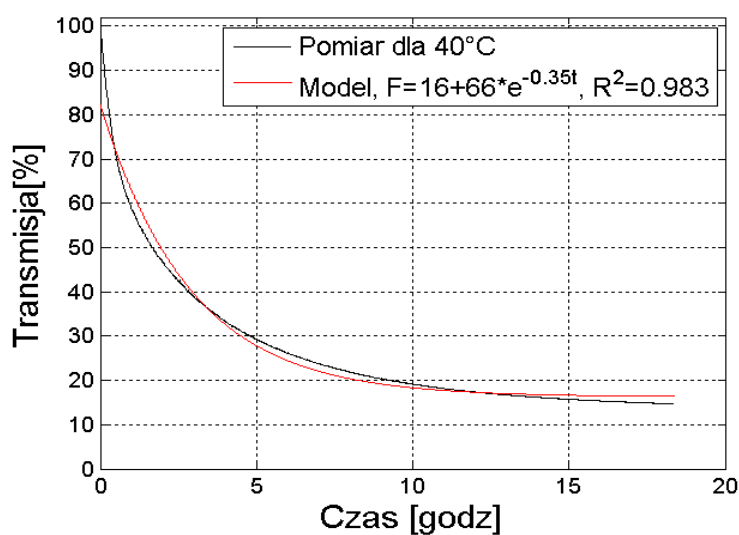
7.3. Dopasowanie modelu First-Order

Podobnie jak w poprzednim badaniu do zmian transmisji dopasowano model First-Order o trzech parametrach, zgodnie ze wzorem 6.2.

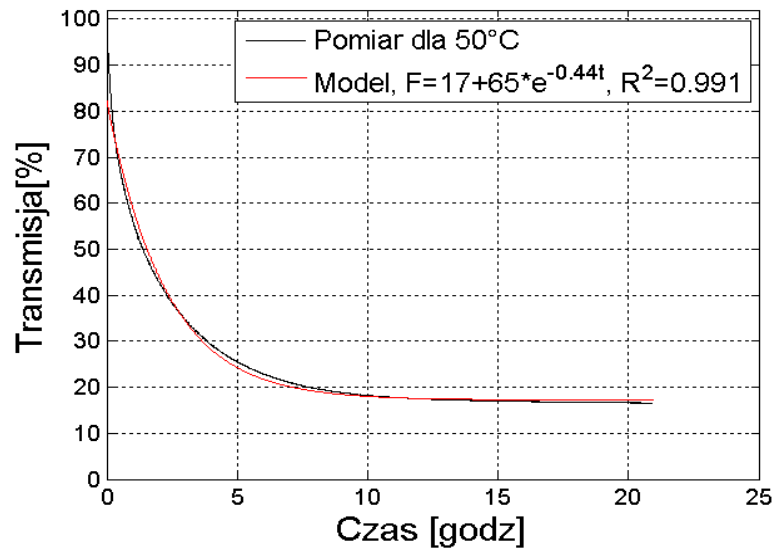
Na rys. 7.2 do 7.7 przedstawiono dopasowanie transmisji do modelu First-Order.



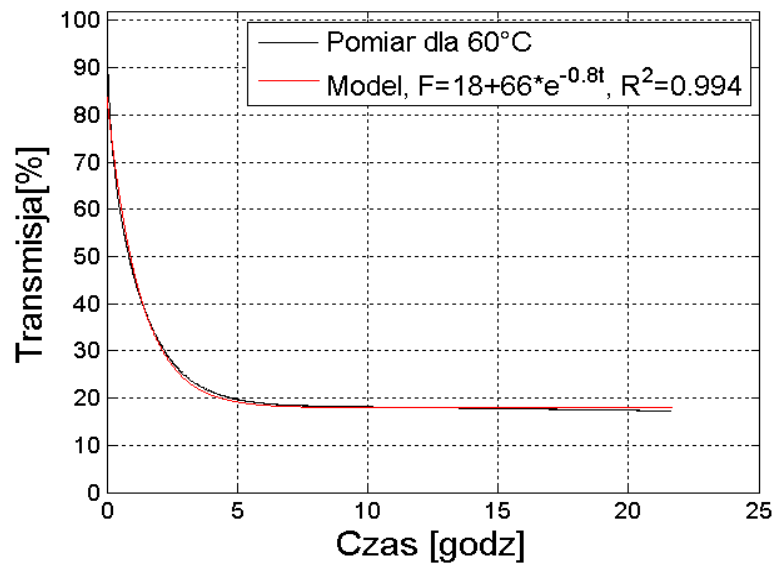
Rys. 7.2. Wykres czasowy transmisji podczas rozpuszczania C_{60} dla 23°C



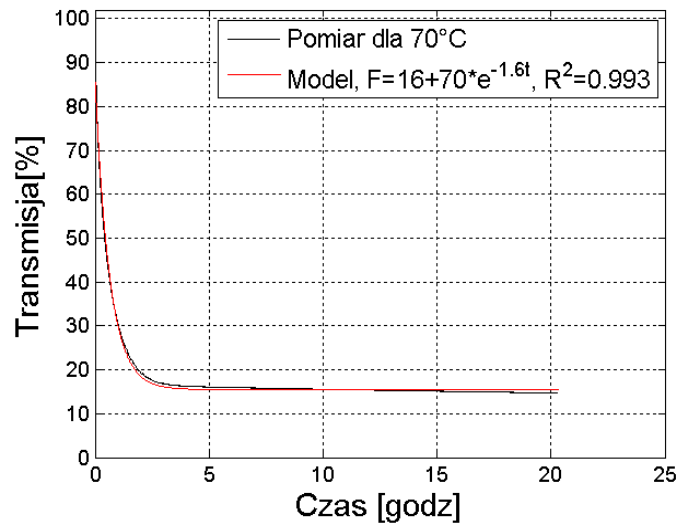
Rys. 7.3. Wykres czasowy transmisji podczas rozpuszczania C_{60} dla 40°C



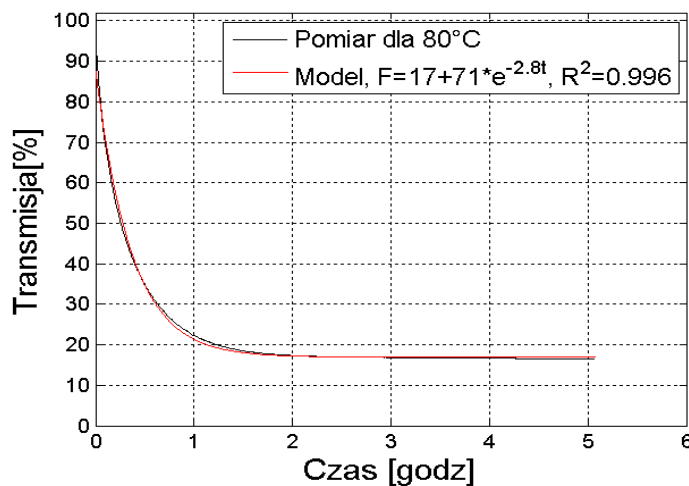
Rys. 7.4. Wykres czasowy transmisji podczas rozpuszczania C_{60} dla 50°C



Rys. 7.5. Wykres czasowy transmisji podczas rozpuszczania C_{60} dla 60°C



Rys. 7.6. Wykres czasowy transmisji podczas rozpuszczania C_{60} dla $70^{\circ}C$



Rys. 7.7. Wykres czasowy transmisji podczas rozpuszczania C_{60} dla $80^{\circ}C$

Po dopasowaniu do modelu First-Order zauważono ciekawą zależność: im wyższa temperatura, tym lepsze dopasowanie modelu. Największe odchyłki modelu od pomiaru zaobserwowano dla temperatury $23^{\circ}C$. Podobnej zależności nie dało się zauważyć przy coraz większych prędkościach obrotowych mieszadła w poprzednim badaniu. W tabeli 7.1 przedstawiono parametry modelu First-Order dla poszczególnych temperatur rozpuszczania fulerenów.

Tabela 7.1. Parametry k modelu First-Order

| Temp[°C] | k ₁ | k ₂ | k ₃ | R ² |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 23 | 0,11 | 59,50 | 24,40 | 0,962 |
| 40 | 0,35 | 66,07 | 16,30 | 0,983 |
| 50 | 0,44 | 64,98 | 17,25 | 0,991 |
| 60 | 0,80 | 66,05 | 17,95 | 0,994 |
| 70 | 1,57 | 70,42 | 15,50 | 0,993 |
| 80 | 2,78 | 71,14 | 16,95 | 0,996 |

Podobnie jak w poprzednim badaniu można zaproponować uproszczenie modelu eliminując parametr k₃, który jest zależny od stężenia w stanie całkowitego rozpuszczenia i powinien być taki sam dla każdej temperatury. Parametr k₂ będzie dopełnieniem k₃ do 100%.

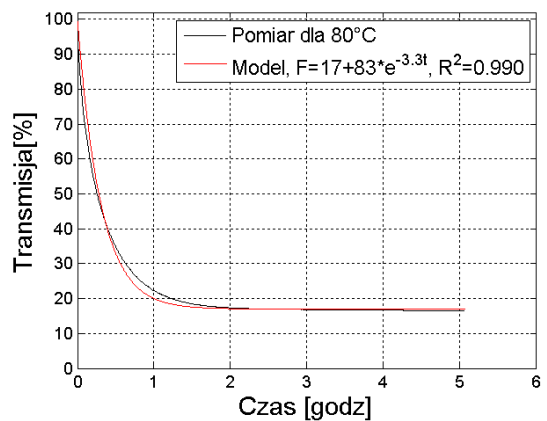
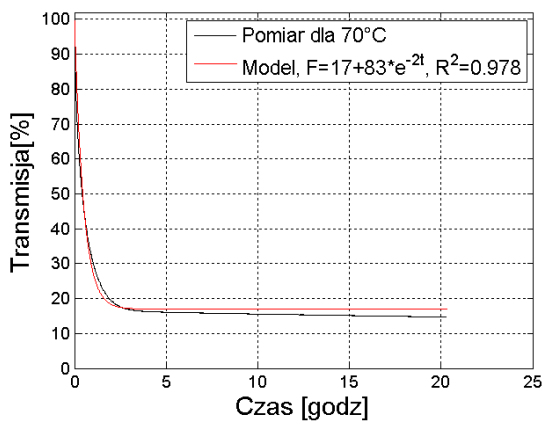
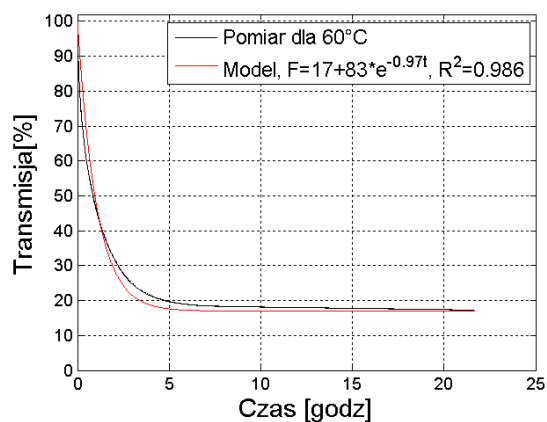
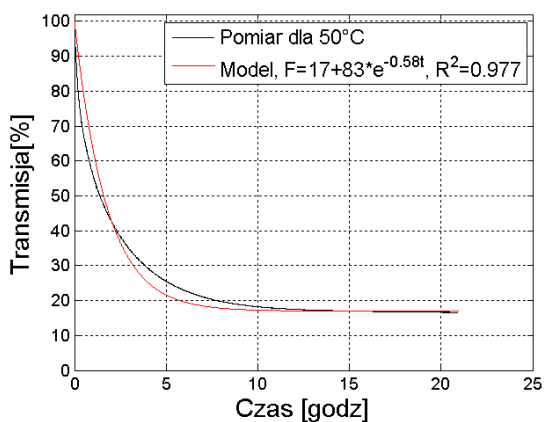
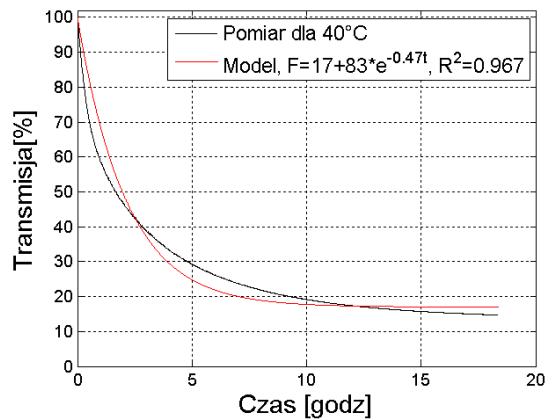
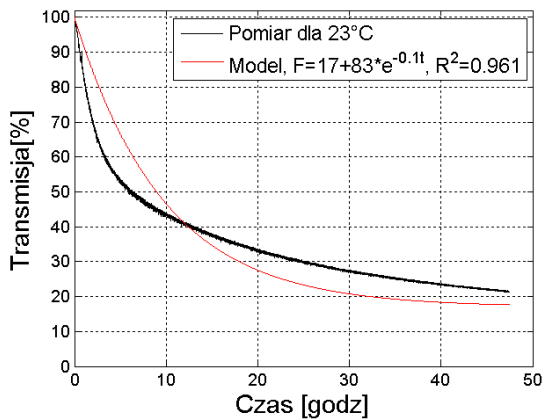
Jak widać, parametr k₃ dla temperatury 23°C wyraźnie odbiega od pozostałych wartości. Dlatego nie uwzględniono tej wartości przy obliczaniu wartości średniej równej 17.

$$F = 17 + 83 \cdot e^{-k_1 t} \quad (7.1)$$

Wykresy dopasowanych, uproszczonych modeli First-Order przedstawiono na rys. 7.8, a wyliczone parametry w tabeli 7.2.

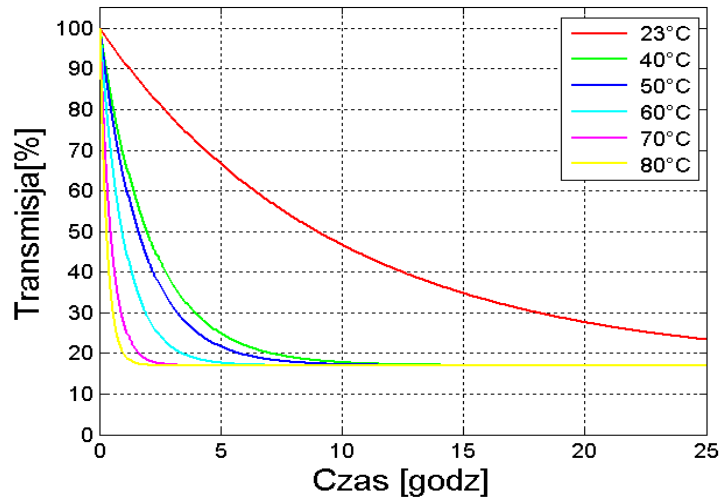
Tabela 7.2. Parametry k uproszczonego modelu First-Order

| Temp[°C] | k ₁ | k ₂ | k ₃ | R ² |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 23 | 0,103 | 83 | 17 | 0,961 |
| 40 | 0,470 | 83 | 17 | 0,968 |
| 50 | 0,576 | 83 | 17 | 0,977 |
| 60 | 0,971 | 83 | 17 | 0,986 |
| 70 | 2,040 | 83 | 17 | 0,978 |
| 80 | 3,290 | 83 | 17 | 0,990 |



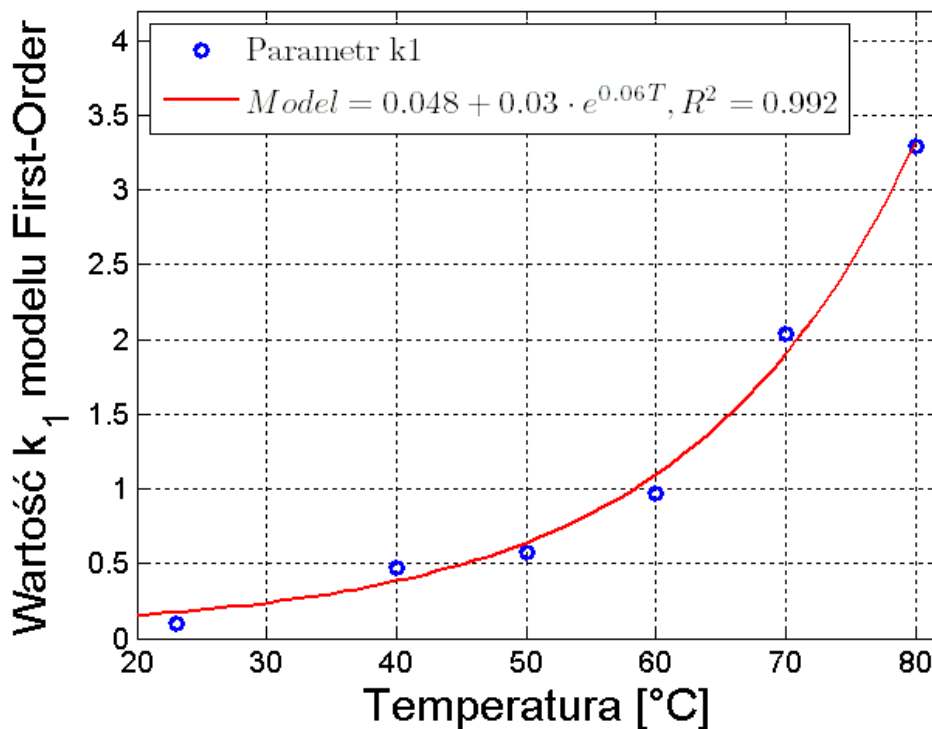
Rys. 7.8. Wykresy dopasowania uproszczonego modelu First-Order

Na rys. 7.9 przedstawiono wykresy uproszczonego modelu First-Order dla wszystkich temperatur.



Rys. 7.9. Wykres czasowy transmisji podczas rozpuszczania C_{60}

Z otrzymanych wyników można wyznaczyć model rozpuszczania zależny od temperatury zgodnie ze wzorem (6.4). Parametr k_1 tego modelu można opisać wzorem (7.2).



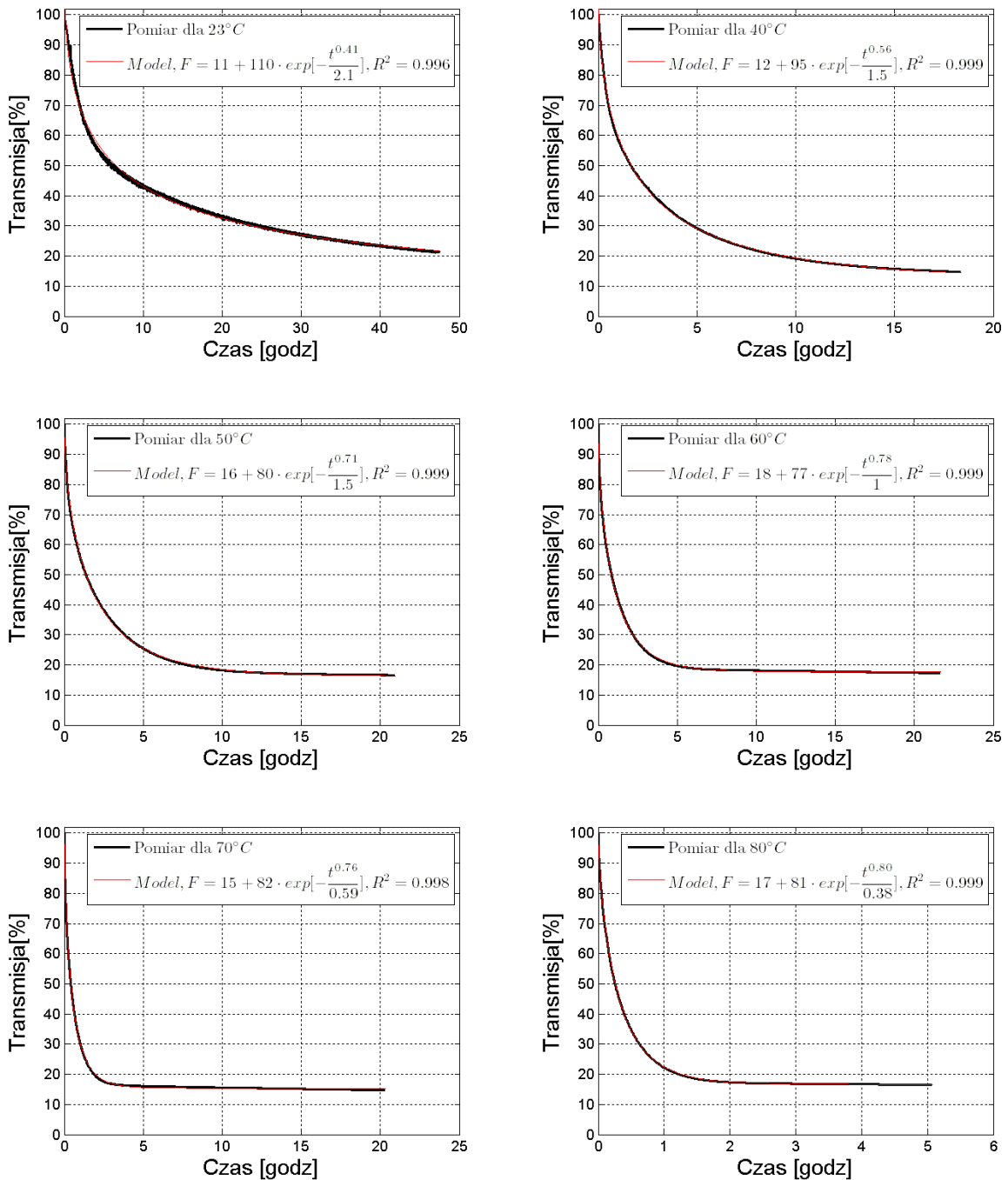
Rys. 7.10. Zależność parametru k_1 modelu First-Order od temperatury T

Wzór 7.2 przedstawia zależność parametru k_1 od temperatury T .

$$k_1 = 0,048 + 0,03 \cdot e^{0,06 \cdot T} \quad (7.2)$$

7.4. Dopasowanie modelu Weibulla

Dopasowanie modelu Weibulla przebiegało analogicznie jak w badaniu wpływu prędkości obrotowej mieszadła na czas rozpuszczania C_{60} . Na rys. 7.11 przedstawiono dopasowanie modelu dla wybranych temperatur.



Rys. 7.11. Dopasowanie modelu Weibulla dla wybranych temperatur

W tabeli 7.3 pokazano parametry k modelu Weibulla oraz współczynnik determinacji R^2 . Średnia wartość R^2 wynosi 0,995.

Tabela 7.3. Parametry k modelu Weibulla

| Temp[°C] | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 23 | 2,08 | 0,41 | 10,92 | 110,39 | 0,996 |
| 40 | 1,47 | 0,56 | 11,51 | 95,41 | 0,999 |
| 50 | 1,46 | 0,71 | 16,12 | 80,19 | 0,999 |
| 60 | 1,01 | 0,78 | 17,66 | 76,62 | 0,999 |
| 70 | 0,59 | 0,76 | 15,34 | 82,46 | 0,998 |
| 80 | 0,38 | 0,80 | 16,58 | 81,08 | 0,999 |

Tak jak poprzednio, parametry k_3 i k_4 można zastąpić stałymi. Parametr k_3 , jak już wspomniano, reprezentuje wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów C_{60} w oleju. Dla tych samych stężeń powinien mieć jednakową wartość. Z analizy wykresu z rys. 7.1 wynika, że wartość ta powinna mieścić się między 14 a 17. Uśredniona wartość k_3 (odrzucając skrajną wartość z pomiaru przy 23°C) wynosi 16, a tym samym k_4 będzie wynosić 84 zgodnie ze wzorem 7.3. Uproszczony model Weibulla ma wtedy postać:

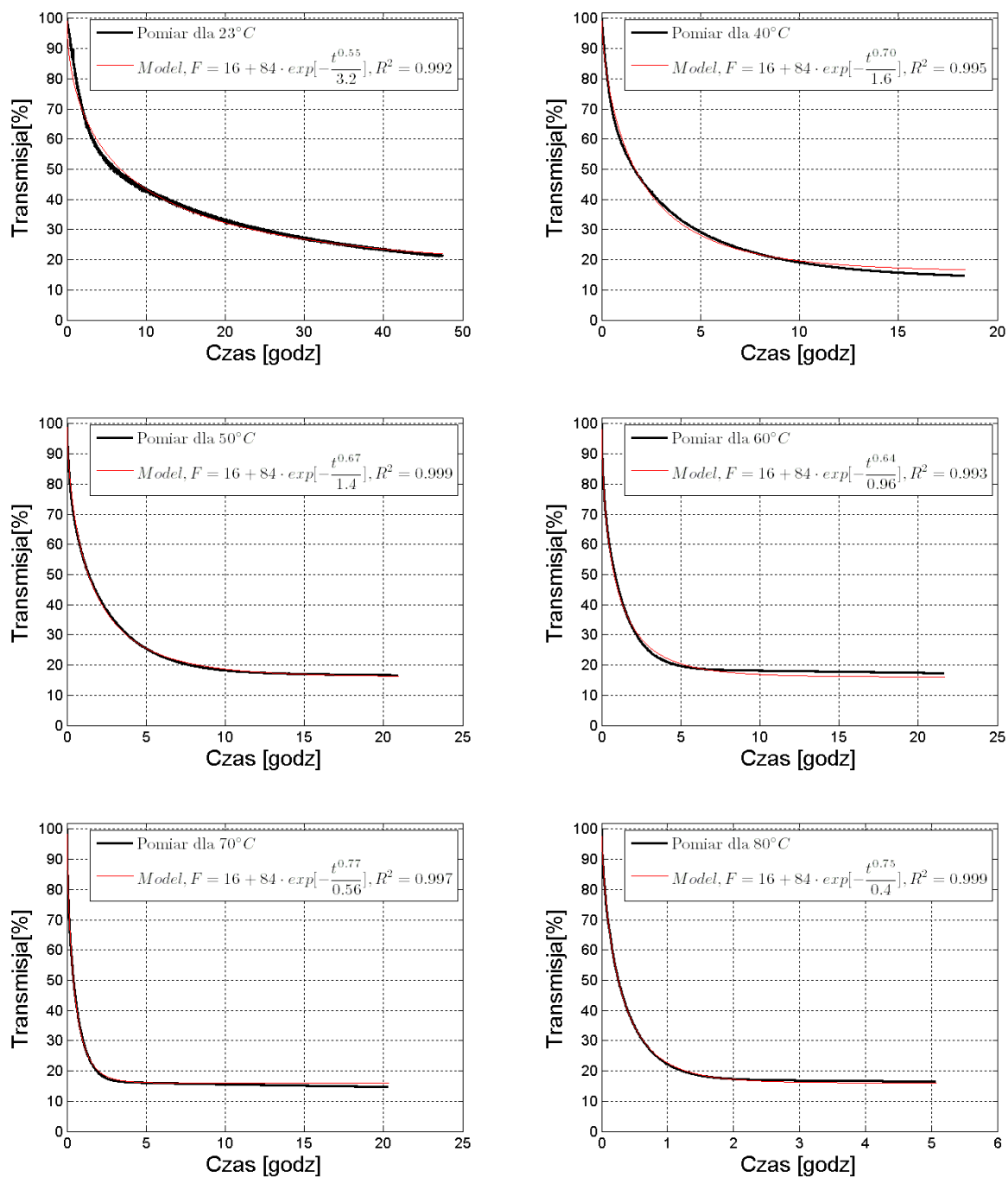
$$F = 16 + 84 \cdot \exp\left[-\frac{t^{k_2}}{k_1}\right] \quad (7.3)$$

W tabeli 7.4 przedstawiono parametry uproszczonego modelu Weibulla.

Tabela 7.4. Parametry k uproszczonego modelu Weibulla

| Temp[°C] | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 23 | 3,21 | 0,55 | 16 | 84 | 0,992 |
| 40 | 1,60 | 0,70 | 16 | 84 | 0,995 |
| 50 | 1,36 | 0,67 | 16 | 84 | 0,999 |
| 60 | 0,96 | 0,64 | 16 | 84 | 0,993 |
| 70 | 0,56 | 0,77 | 16 | 84 | 0,997 |
| 80 | 0,40 | 0,75 | 16 | 84 | 0,999 |

Na kolejnych rysunkach przedstawiono dopasowanie uproszczonego modelu Weibulla.



Rys. 7.12. Wykresy dopasowania uproszczonego modelu Weibulla

Podobnie jak dla rozpuszczania fulerenów C_{60} w mieszarce magnetycznej parametr k_2 można zastąpić stałą, obliczoną jako średnia wszystkich wartości k_2 . Średnia wartość k_2 wynosi 0,7.

W tabeli 7.5 przedstawiono parametry uproszczonego modelu Weibulla.

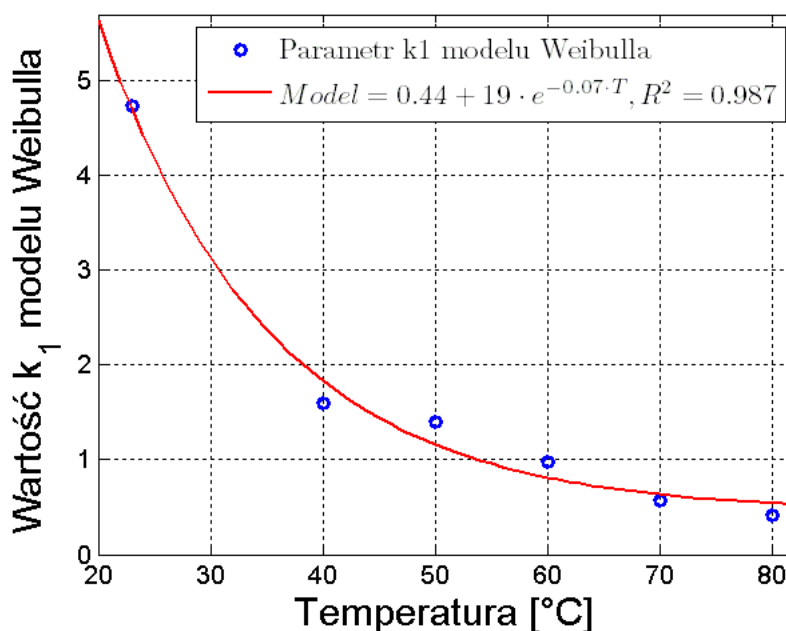
Tabela 7.5. Parametry uproszczonego modelu Weibulla po zastąpieniu k_2 , k_3 i k_4 stałymi

| Temp[°C] | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | R^2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 23 | 4,73 | 0,7 | 16 | 84 | 0,984 |
| 40 | 1,60 | 0,7 | 16 | 84 | 0,995 |
| 50 | 1,40 | 0,7 | 16 | 84 | 0,999 |
| 60 | 0,98 | 0,7 | 16 | 84 | 0,997 |
| 70 | 0,57 | 0,7 | 16 | 84 | 0,998 |
| 80 | 0,41 | 0,7 | 16 | 84 | 0,998 |

Wartość współczynnika determinacji po zastąpieniu k_2 stałą 0,7 wynosi 0,995. Mimo dalszego uproszczenia średnia wartość współczynnika determinacji R^2 zmniejszyła się jedynie o 0,001.

$$F = 16 + 84 \cdot \exp\left[-\frac{t^{0,7}}{k_1}\right] \quad (7.4)$$

Rys. 7.13 przedstawia aproksymację parametru k_1 .



Rys. 7.13. Wartość parametru k_1 uproszczonego modelu Weibulla

Wartość parametru k_1 zależnego od temperatury T dla uproszczonego modelu Weibulla ma postać:

$$k_1 = 0,44 + 19 \cdot e^{-0,07 \cdot T} \quad (7.5)$$

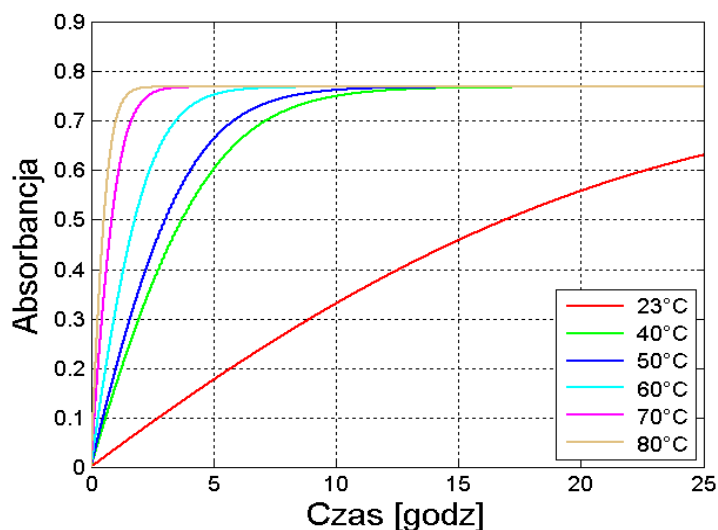
7.5. Analiza czasu rozpuszczania fulerenów C₆₀ w oleju transformatorowym

Określenie czasu rozpuszczania fulerenów C₆₀ w zależności od zmiennej temperatury tego procesu przebiega w identyczny sposób jak przy badaniu wpływu prędkości obrotowej mieszadła. W pierwszej kolejności wyznaczono czasy MDT dla modelu First-Order.

Tabela 7.6. Wartości MDT [w godz.] dla transmisji modelu transmisji First-Order

| Temp[°C] | 1MDT | 2MDT | 3MDT | 4MDT | 5MDT |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 23 | 9,7 | 19,5 | 29,2 | 38,9 | 48,6 |
| 40 | 2,1 | 4,3 | 6,4 | 8,5 | 10,6 |
| 50 | 1,7 | 3,5 | 5,2 | 6,9 | 8,7 |
| 60 | 1,0 | 2,1 | 3,1 | 4,1 | 5,2 |
| 70 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| 80 | 0,3 | 0,6 | 0,9 | 1,2 | 1,5 |

Następnie obliczono absorbancje dla wybranych temperatur rozpuszczania wg wzoru (3.7). Przedstawiono je na rys. 7.14.



Rys. 7.14. Wykres absorbancji modelu First-Order

W wyliczonych absorbancji wyznaczono ekwiwalentne wartości czasu MDT. Przedstawia je tabela 7.7.

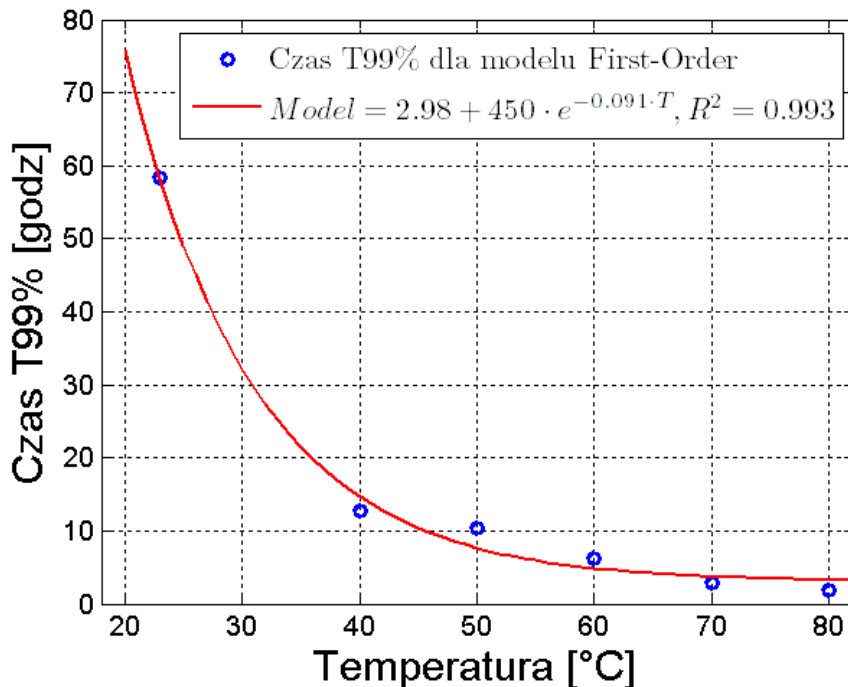
Tabela 7.7. Wartości ekwiwalentnych MDT dla absorbancji modelu First-Order

| Temp[°C] | T63%[h] | T86%[h] | T95%[h] | T98%[h] | T99%[h] |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 23 | 16,2 | 28,1 | 38,6 | 48,6 | 58,4 |
| 40 | 3,6 | 6,2 | 8,4 | 10,6 | 12,8 |
| 50 | 2,9 | 5,0 | 6,9 | 8,7 | 10,4 |
| 60 | 1,7 | 3,0 | 4,1 | 5,1 | 6,2 |
| 70 | 0,8 | 1,4 | 1,9 | 2,5 | 2,9 |
| 80 | 0,5 | 0,9 | 1,2 | 1,5 | 1,8 |

Na rys. 7.15 przedstawiono model czasu rozpuszczania fulerenów w zależności od temperatury T. Czas rozpuszczania można określić wzorem:

$$T_{99\%} = 2,98 + 450 \cdot e^{-0,091 \cdot T} \quad (7.5)$$

Należy przypomnieć, że model ten sprawdza się, gdy olej jest mieszany z prędkością ok.810 obr./min.



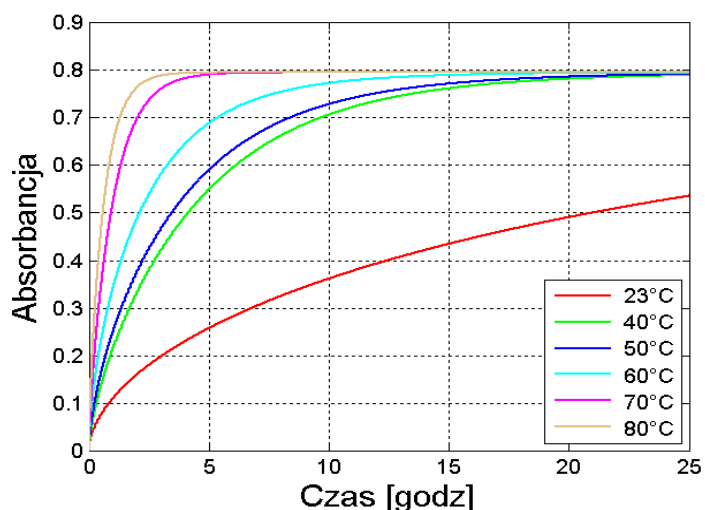
Rys. 7.15. Czas rozpuszczania fulerenów C₆₀ zależny od temperatury T

Dla modelu Weibulla ekwiwalentne czasy MDT dla transmisji przedstawiono w tabeli 7.8.

Tabela 7.8. Wartości ekwiwalentnych MDT dla transmisji modelu Weibulla

| Temp[°C] | T63%[h] | T86%[h] | T95%[h] | T98%[h] | T99%[h] |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 23 | 7,9 | 26,7 | 52,3 | 78,7 | 99,2 |
| 40 | 2,0 | 5,3 | 9,4 | 14,1 | 19,4 |
| 50 | 1,6 | 4,4 | 8,1 | 12,5 | 17,4 |
| 60 | 0,9 | 2,8 | 5,2 | 8,1 | 11,5 |
| 70 | 0,5 | 1,2 | 2,0 | 2,9 | 3,8 |
| 80 | 0,3 | 0,7 | 1,3 | 1,8 | 2,5 |

Następnie obliczono absorbancję i wyznaczono czasy rozpuszczania.

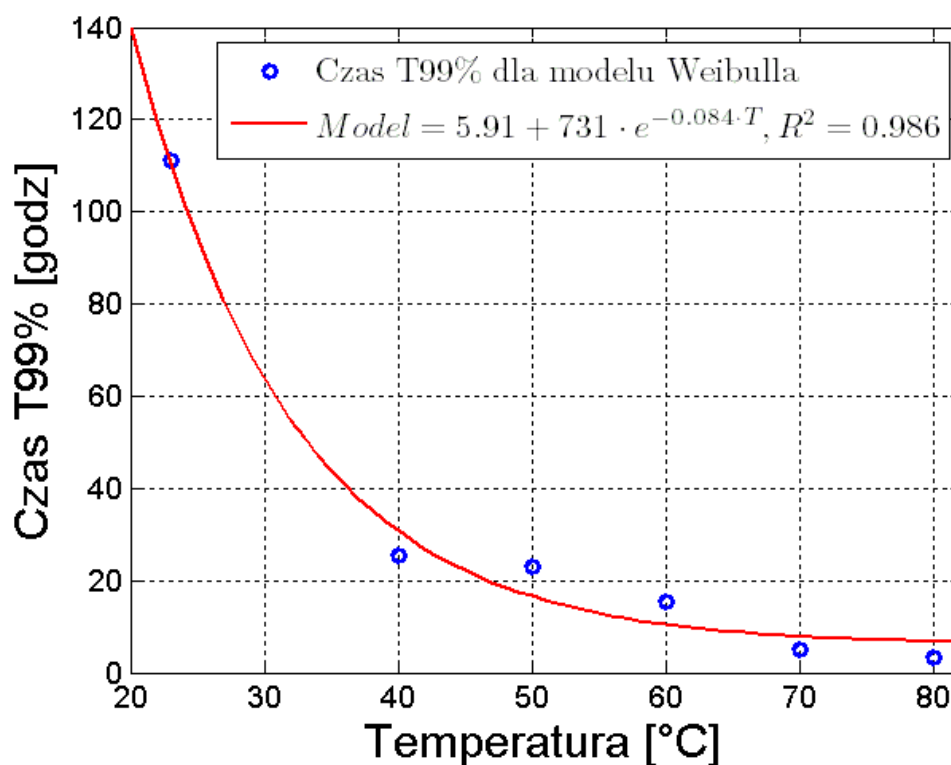


Rys. 7.16. Wykres absorbancji modelu Weibulla

Podobnie jak dla mieszania magnetycznego czasy rozpuszczania modelu Weibulla (T99%) są dłuższe niż czasy rozpuszczania wynikające z modelu First-Order. Czasy te różnią się nawet o ponad 100% (dla temperatury 50°C). Może to wynikać z innej wartości parametru odpowiadającego za wartość transmisji po całkowitym rozpuszczeniu. Dla modelu First-Order wynosi on 17% a dla modelu Weibulla - 16%. Inną przyczyną jest błąd modelu e^{-t} , który zakłada, że rozpuszczenie nastąpi w nieskończoności, natomiast rzeczywiste rozpuszczenie nastąpi w skończonym czasie.

Tabela 7.9. Wartości ekwiwalentnych MDT dla absorbancji modelu Weibulla

| Temp[°C] | T63%[h] | T86%[h] | T95%[h] | T98%[h] | T99%[h] |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 23 | 19,6 | 49,4 | 78,0 | 99,2 | 111,1 |
| 40 | 4,2 | 9,0 | 14,2 | 19,6 | 25,5 |
| 50 | 3,5 | 7,8 | 12,5 | 17,6 | 23,1 |
| 60 | 2,1 | 5,0 | 8,1 | 11,6 | 15,4 |
| 70 | 0,9 | 1,9 | 2,9 | 3,9 | 4,9 |
| 80 | 0,6 | 1,2 | 1,9 | 2,5 | 3,2 |



Rys. 7.17. Czas rozpuszczania fulerenów C_{60} zależny od temperatury (wg modelu Weibulla)

$$T_{99\%} = 5,91 + 731 \cdot e^{-0,084 \cdot T} \quad (7.6)$$

Mimo, że model Weibulla lepiej dopasowywał się do krzywych transmisji, model ten gorzej dopasowany jest do modelu krzywej czasu rozpuszczania niż model First-Order (rys. 7.15 i rys. 7.17). Podobnie jest w przypadku mieszania magnetycznego, gdzie model First-Order lepiej dopasował się do modelu czasu rozpuszczania.(rys. 6.28 i rys. 6.30).

7.6. Wyznaczenie modelu czasu rozpuszczania fulerenów C₆₀ w oleju transformatorowym zależnego od prędkości obrotowej i temperatury

Analizując modele First-Order i Weibulla czasu rozpuszczania dostrzec można, że czasy rozpuszczania modelu First-Order są lepiej dopasowane do modelu. Z tego względu ostatnią analizę czasu rozpuszczania oparto o ten model.

W efekcie badań nad rozpuszczaniem fulerenów w oleju transformatorowym otrzymano dwa modele: jeden zależny od prędkości obrotowej mieszadła w temperaturze ok. 35°C i drugi, zależny od temperatury, przy stałej prędkości obrotowej mieszadła ok. 810 obr./min. Poniżej jeszcze raz przedstawiono te wzory.

$$T_{99\%} = 9,2 + 74 \cdot e^{-0,002 \cdot n} \quad (6.16)$$

$$T_{99\%} = 2,98 + 450 \cdot e^{-0,091 \cdot T} \quad (7.5)$$

Można wnioskować, że czasy dla jednego i drugiego modelu będą takie same dla 35°C i 810 obr./min.

$$T_{99\%}(810) = 9,2 + 74 \cdot e^{-0,002 \cdot 810} = 21,66 \quad (6.16)$$

Czyli dla 810 obr./min czas rozpuszczania wynosi 21 godzin i 40 minut.

$$T_{99\%}(35) = 2,98 + 450 \cdot e^{-0,091 \cdot 35} = 21,48 \quad (7.5)$$

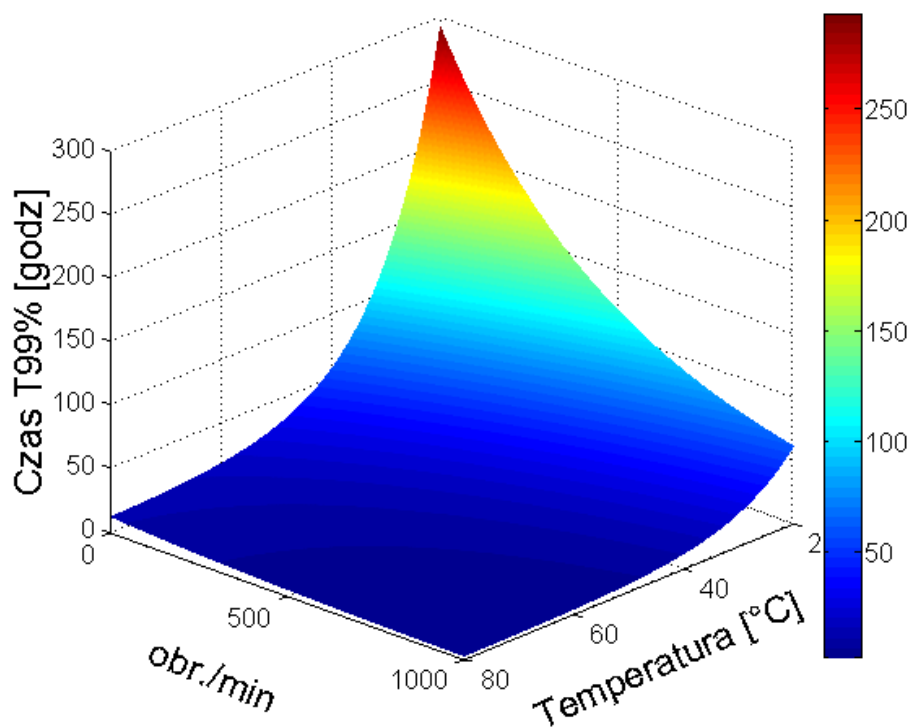
Dla modelu zależnego od temperatury czas rozpuszczania wynosi 21 godzin i 29 minut.

Błąd względny między tymi wartościami wynosi 0,8%. Można więc na tej podstawie wnioskować, że wyznaczone modele są poprawne.

Mając te dwa modele z punktem wspólnym można wyznaczyć dwuwymiarowy model czasu rozpuszczania fulerenów. Zaproponowano wyznaczenie modelu rozpuszczania w następujący sposób: pomnożono model zależny od temperatury przez model zależny od obrotów i podzielono przez czas rozpuszczania T_{99%} dla 35°C i 810 obr./min. Postać ogólną modelu przedstawia wzór:

$$T_{99\%}(T, n) = \frac{\text{model } (T) \cdot \text{model } (n)}{T_{99\%}(35^{\circ}\text{C})} \quad (7.7)$$

Na rys. 7.18 przedstawiono graficzną interpretację tego modelu.



Rys. 7.18. Model czasu rozpuszczania fulerenów C_{60} zależny od temperatury i obrotów mieszadła

Z przedstawionego modelu wynika, że czas rozpuszczania naturalnego powinien wynosić prawie 300 godzin, natomiast czas, wyznaczony z ekstrapolacji modelu First-Order dla rozpuszczania naturalnego wynosi 316 godzin.

8. Rozpuszczanie fulerenów za pomocą ultradźwięków

8.1. Mieszanie ultradźwiękami

Alternatywną metodą wymuszenia przyspieszenia rozpuszczania w stosunku do mieszania mechanicznego jest mieszanie za pomocą ultradźwięków. Metoda ta stosowana jest do przyspieszania rozpuszczania związków trudno rozpuszczalnych oraz tam, gdzie wymagana jest jednorodna zawiesina - m.in. do mieszania betonu, cementu, farb [25,72]. Ultradźwięki o wysokim natężeniu przyspieszają procesy transportu masy podczas mieszania, suszenia, ekstrakcji oraz odgazowywania. Mieszarki ultradźwiękowe nazywane są homogenizatorami. Homogenizację stosuje się często w przemyśle spożywczym [5] m.in. przy produkcji margaryny i majonezu.

Mieszanie za pomocą ultradźwięków jest związane z kilkoma problemami. Przetwornik piezoelektryczny może być zasilany napięciem o dość szerokim spektrum, od kilku do kilkuset woltów. Również zakres częstotliwości może mieścić się w granicach od kilkunastu kHz do nawet jednego MHz. W przypadku mieszania należałoby ustalić częstotliwość, przy której drgania cieczy będą najkorzystniej wpływać na rozpuszczanie. Wydaje się, że najwyższe napięcie będzie dawało największe drgania, jednak wiąże się to z wydzielaniem znacznych ilości ciepła. Aby zatem przebadać rozpuszczanie w zależności od częstotliwości, należałoby zastosować chłodzenie oleju.

W zaproponowanym układzie mieszania przetwornik ultradźwiękowy przymocowany był od spodu kolby. Takie rozwiązanie ograniczało zakres napięcia zasilania ze względu na ciepło wydzielane przez przetwornik. Podwyższona temperatura powodowała odlutowanie się przewodów zasilających przetwornik. Aby nie doprowadzić do przegrzania przetwornika był on chłodzony strumieniem powietrza z wentylatora.

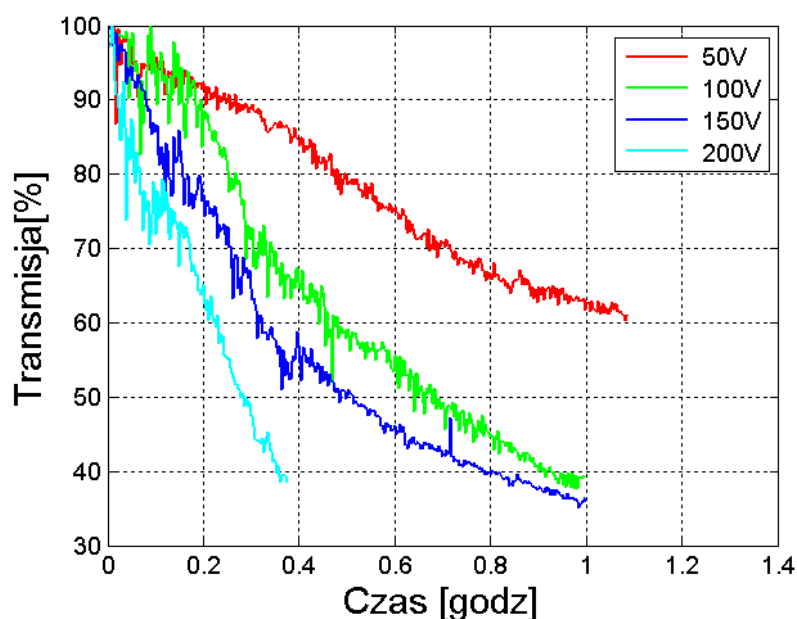
Innym rozwiązaniem było umieszczenie przetwornika w oleju co zapewniało chłodzenie przetwornika a wydzielane ciepło przyspieszało rozpuszczanie fulerenów. Przeprowadzenie badań porównywalnych z poprzednimi utrudniało wydzielane ciepło z przetwornika. Wydzielane ciepło zależne było zarówno od napięcia zasilającego jak i od częstotliwości drgań przetwornika.

Ze względu na bardzo szerokie pasmo częstotliwości w badaniu rozpoznawczym, przeskanowano częstotliwości drgań od pasma słyszalnego do 1MHz. W trakcie badania wytypowano kilka częstotliwości, przy których zaobserwowano największe drgania oleju a

kawitacja była największa. Najczęściej częstotliwości te związane były z częstotliwością rezonansową i harmonicznymi. Zaproponowano więc następujący eksperyment: dla różnych napięć zasilających i jednej częstotliwości zbadano zmiany transmisji podczas rozpuszczania fulerenów C₆₀. Wytypowano częstotliwość 116,5 kHz i cztery napięcia zasilające: 50V 100V 150V i 200V.

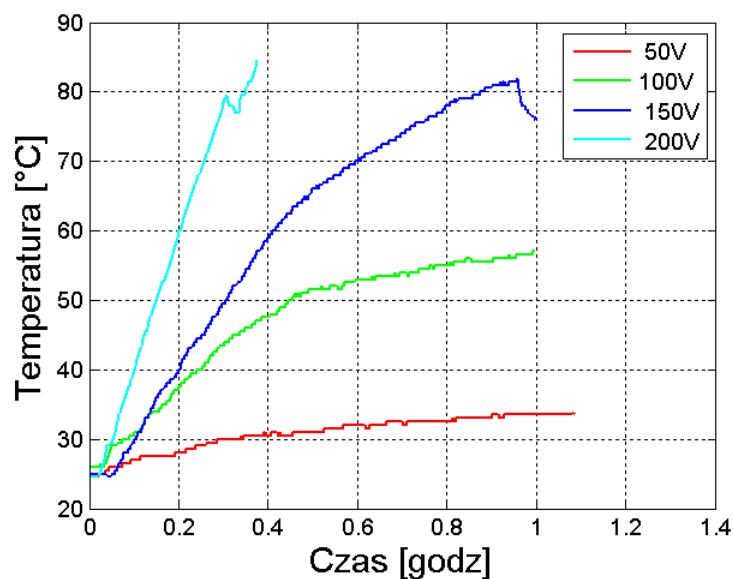
8.2. Analiza rozpuszczania fulerenów C₆₀ mieszanych ultradźwiękami

Na rys 8.1 przedstawiono krzywe transmisji dla częstotliwości 116,5 kHz i wybranych napięć zasilania.



Rys. 8.1. Wykres transmisji przy rozpuszczaniu za pomocą ultradźwięków

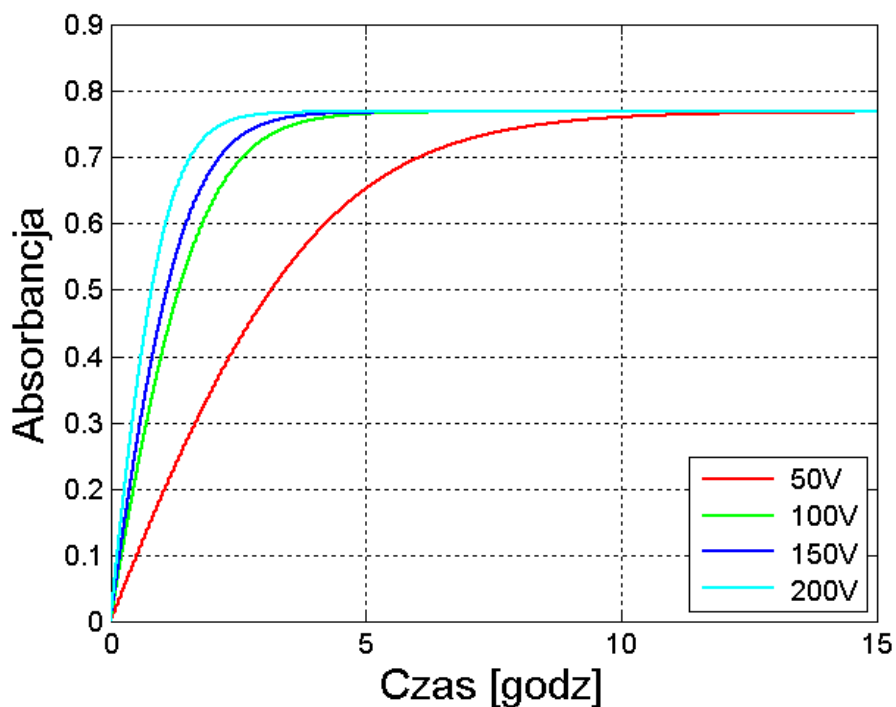
Na rys. 8.2 przedstawiono zmieniającą się temperaturę oleju podczas pomiarów.



Rys. 8.2. Zmiany temperatury podczas mieszczania za pomocą ultradźwięków

Do krzywych transmisji z rys. 8.1 dopasowano model. Do tego celu wykorzystano model First-Order, otrzymany z badań z rozdziału 6.5.

Następnie w analogiczny sposób wyznaczono absorbancję (rys 8.3).



Rys. 8.3. Absorbancja modelu First-Order podczas mieszania za pomocą ultradźwięków

Tabela 8.1 Ekwiwalentne czasy rozpuszczania dla mieszania ultradźwiękami

| Napięcie[V] | T63%[h] | T86%[h] | T95%[h] | T98%[h] | T99%[h] |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 50 | 3,0 | 5,2 | 7,2 | 9,0 | 10,8 |
| 100 | 1,3 | 2,2 | 3,1 | 3,8 | 4,6 |
| 150 | 1,1 | 1,8 | 2,5 | 3,2 | 3,8 |
| 200 | 0,8 | 1,3 | 1,8 | 2,3 | 2,8 |

Z krzywych zmian temperatury można przez aproksymację otrzymać temperaturę końcową procesu rozpuszczania za pomocą ultradźwięków. Dla poszczególnych napięć zasilających od 50V do 200V, temperatury te kolejno wynoszą ok.: 35°C, 60°C, 95°C i 170°C. Aby nie dopuścić do sztucznego starzenia oleju, temperatura powinna mieć wartość poniżej ok. 85°C. Z tego powodu należy odrzucić pomiary dla 150V i 200V. Optymalne napięcia zasilania nie powinno przekroczyć 120V.

Wyznaczone czasy rozpuszczania dla napięć 50V i 100V można porównać z otrzymanymi wcześniej. Ponieważ temperatura dla 50V była zbliżona do temperatury rozpuszczania w mieszarce magnetycznej można było dokonać porównania tych wyników. Podstawiając model ze wzoru (6.16) wynika, że mieszanie ultradźwiękami z parametrami 116,5 kHz i 50V odpowiada rozpuszczaniu w mieszarce magnetycznej z prędkością wirowania ok. 400 obr./min.

Z porównania czasu rozpuszczania dla 100V i czasu rozpuszczania dla 60°C i 810 obr./min wynika, że metoda mieszania ultradźwiękami daje krótszy czas rozpuszczania o ok. 20%.

Należy tu dodać, że kawitacja wprowadza zakłócenia do pomiaru. Pęcherzyki gazu wydobywające się na powierzchnię przecinają tor promieni światła powodując jego rozproszenie. To z kolei skutkuje zmniejszeniem wartości transmisji i błędnym wyznaczeniem czasu rozpuszczania. Z tego względu metodę tę brano pod uwagę tylko jako porównawczą w stosunku do mieszania magnetycznego i mieszania w podwyższonej temperaturze.

Mieszanie ultradźwiękami jest dość kłopotliwe, ze względu na skomplikowaną aparaturę i znaczne zakłócenia. Trudno jest ustalić takie warunki pomiaru, przy których inne parametry byłyby stałe. Największy problem stanowi wydzielane ciepło, które jest zależne od napięcia i częstotliwości. Dodatkowo pomiar transmisji utrudnia kawitacja, choć im większa kawitacja, tym większy ruch cząstek fulerenów w oleju i szybsze rozpuszczanie.

9. Dyskusja błędów

9.1. Błędy aparaturowe

Jako pierwszą przyczynę rozrzutu pomiarów można podać niejednorodność proszku fulerenowego. Zaproponowano badanie, w którym odważono 6 próbek fulerenów jak w poprzednich doświadczeniach, a następne 6 próbek odważono z wyselekcjonowanych największych cząstek proszku. Wymagało to dość długiego czasu, by dobrać takie cząstki proszku, które dają w sumie masę 2 mg. W proszku największe cząstki miały ponad 3 mg. Jak widać na rys. 9.1, wyselekcjonowane próbki mają od dwóch do czterech cząstek.

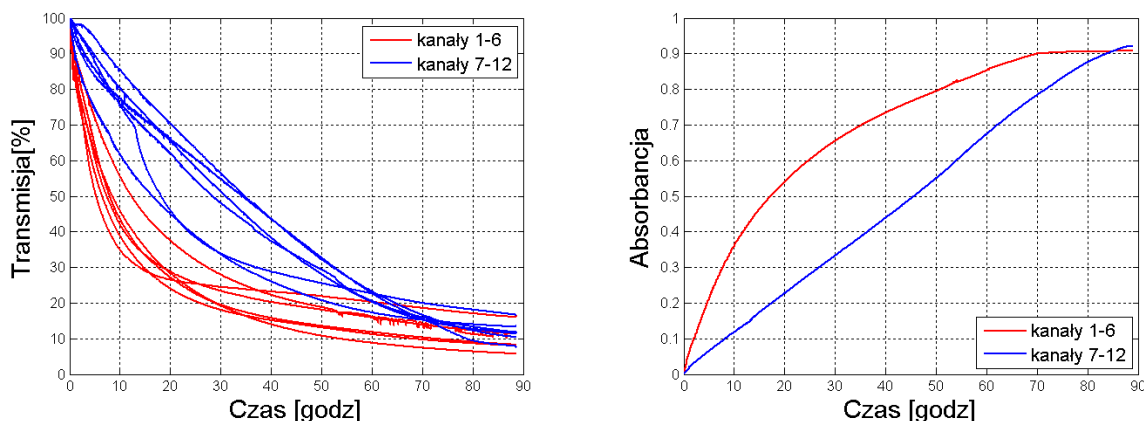


Rys. 9.1. Zdjęcie 12-tu próbek fulerenów po 2 mg. Sześć próbek na górze zdjęcia ma wyselekcjonowane cząstki proszku

Wszystkie próbki wsypano do kolb z olejem, a silniki rozpędzono do prędkości 500 obr./min.

Na rys. 9.2 przedstawiono wykresy transmisji. Jak się spodziewano, dla próbek z wyselekcjonowanymi cząstkami fulerenów (kanały 7-12, kolor niebieski), transmisja podczas rozpuszczania zmniejszała się o wiele wolniej niż pozostałych próbek (kanały 1-6, kolor czerwony).

Uśredniając wyniki pomiarów i obliczając absorbancję można zauważyć, że próbki z wyselekcjonowanymi dużymi cząstkami rozpuszczały się ponad 10 godzin dłużej.



Rys. 9.2. Transmisje wyselekcjonowanych cząstek proszku. Z prawej strony uśrednione absorbancje

Drugą przyczyną rozrzutów pomiarów, zwłaszcza wartości transmisji po całkowitym rozpuszczeniu fulerenów (rozrzut parametru k_3 w modelu) jest niedokładność wykonania szklanych kolb. Mimo wykorzystania kolb tej samej firmy i z tej samej partii produkcji, zadziwiający był rozrzut średnic kolb. Przykładowe pomiary średnic ośmiu kolb o takiej samej pojemności 50 ml dały następujące wyniki: 48,5mm, 49,5mm, 49,7mm, 50,25mm, 50,6mm, 50,65mm, 50,8mm i 50,9mm. Błąd względny średnic kolb wynosi 4,7%.

Innym czynnikiem, który mógł zniekształcać pomiar jest różna grubość ścian na obwodzie tej samej kolby. Zauważono, że obrót kolby powodował zmiany w transmisji. Jedynym wytłumaczeniem tego zjawiska jest to, że inaczej ustawiona kolba powodowała załamanie światła z diody LED. W efekcie tego, część promieniowania mogła nie padać na fotodetektor.

9.2. Błędy metody pomiaru transmisji (absorbancji)

Najmniejszy błąd pomiaru transmisji przypada na wartość 36,8% co odpowiada absorbancji 0,4343. Zakres pomiarowy transmisji od około 15% do 65% daje błąd niewiele większy od minimalnego. Odpowiada to absorbancji od 0,8 do 0,2. Wynika z tego, że należy unikać takich pomiarów, gdzie zmiana transmisji będzie niewielka – od 100% do 65% lub względnie duża – poniżej 15%. Wynika to z prawa Beera (wzór 3.1). Z rozważań tych wynika, że pomiary transmisji dla C_{70} mogą być obarczone znacznym błędem, gdyż

transmisja przy całkowitym rozpuszczeniu fulerenów wynosiła poniżej 3%. Dokładnie błąd metody opisany jest w pracy [65].

9.3. Błędy pomiaru masy fulerenów.

Mimo dołożenia największych starań podczas odważania fulerenów pomiar mógł być obarczony błędem aparatury. Czułość wagi wynosiła 0,1 mg, więc przy odważaniu 2 mg błąd mógł wynieść $\pm 2,5\%$ (5%). Przy badaniu wpływu temperatury na rozpuszczanie, masa próbki wynosiła 4 mg $\pm 1,25\%$ (2,5%).

9.4. Błędy przy rozpuszczaniu naturalnym.

Pomiar transmisji rozpuszczania naturalnego budził największe wątpliwości. Z samego wykresu widać, że ten pomiar najbardziej odbiega od innych. Jak już wspomniano, mieszarka magnetyczna nie jest idealnie szczelna, więc światło z zewnątrz mogło mieć wpływ na wyniki pomiarów. Długi czas trwania pomiaru mógł być powodem dodatkowych błędów.

9.5. Odchyłka od monochromatyczności.

Prawo Lamberta-Beera zakłada, że promieniowanie jest ściśle monochromatyczne. Spektrofotometry profesjonalne mają szerokość spektralną wiązki od ułamków nanometra do 10 nm. Zaproponowany układ pomiarowy wykorzystuje diodę LED, która ma pewną szerokość spektralną promieniowania. Szerokość połówkowa typowej diody LED wynosi ok. 25 nm [60]. Nie zbadano na ile odchyłka od monochromatycznego promieniowania wpływa na wyniki. Jednak porównując wyniki z promieniowania 560 nm, przedstawione w pracy [37] można wnioskować, że nie jest to znaczący wpływ. Krzywe mają podobne kształty a różnice wynikają z innej przepuszczalności dla różnych długości.

10. Podsumowanie

Na podstawie wyników prac naukowo-badawczych wskazano metodę pomiaru rozpuszczalności oraz wykazano, że możliwe jest znaczne skrócenie czasu rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym. Najprostszym i najbardziej efektywnym sposobem jest połączenie mechanicznego mieszania z podwyższeniem temperatury oleju. Czynnikiem, który najmocniej wpływa na skrócenie czasu rozpuszczania jest temperatura.

Czas rozpuszczania naturalnego wynosi ok. 316 godzin, natomiast podgrzewając olej do temperatury 80°C i wymuszając ruch oleju mieszadłem, czas ten można skrócić do ok. dwóch godzin.

Dość obiecującą wydawała się metoda mieszania oleju ultradźwiękami. Przeprowadzone badania wskazują, iż czas rozpuszczania fulerenów jest porównywalny a nawet krótszy niż mieszanie mechaniczne w podwyższonej temperaturze. Jednak ze względu na duży stopień skomplikowania aparatury, jak i dużą niepewność pomiarów transmisji spowodowanych kawitacją, metoda ta raczej będzie miała niewielkie znaczenie w rozpuszczaniu fulerenów w oleju transformatorowym na skalę przemysłową.

Czas eksploatacji transformatorów mocy w największym stopniu zależy od stanu izolacji. Każda operacja wydłużająca ten czas przynosi wymierne korzyści finansowe. Domieszkowanie oleju transformatorowego fulerenami jest na etapie badań, lecz dotychczasowe wyniki zachęcają do dalszego rozwoju tych badań. Dlatego ważna jest wiedza na temat rozpuszczalności fulerenów w oleju transformatorowym.

11. Problemy otwarte

W pracy badawczej napotkano na kilka problemów. Jednym z nich jest zwiększenie dokładności pomiarów transmisji przez zastosowanie np. monochromatora lub zielonej diody laserowej.

Innym rozwiązaniem jest zastosowanie bardziej czułego fotodetektora. Może nim być fotopowielacz zamiast fotodiody.

Dla celów przemysłowych wygodne byłoby uzyskanie koncentratu o bardzo dużym stężeniu, co wyeliminuje mieszanie dużych ilości oleju transformatorowego. Wiązałoby się to z wydłużeniem czasu rozpuszczania, jednak technologicznie prościej jest mieszać mniejsze ilości oleju. W chwili obecnej nie jest znane stężenie roztworu nasyconego. Nie wiadomo również, czy z takiego roztworu fulereny nie będą się same wytrącać. Pozostaje też problem pomiaru transmisji bardzo dużych stężeń. Możliwe jest, że metoda spektrofotometryczna nie będzie się spełniała oczekiwań, ze względu na bardzo dużą absorpcję. Możliwe jest, że roztwór nasycony będzie całkowicie pochłaniał promieniowanie.

Problem pomiaru transmisji dużych stężeń można rozwiązać w inny sposób. Zgodnie z prawem Beer'a absorbancja, a tym samym transmisja, zależy od współczynnika absorpcji, stężenia i grubości warstwy badanej. Aby zwiększyć wartość transmisji w stanie całkowitego rozpuszczenia należy zmniejszyć grubość warstwy roztworu.

W celu przyspieszenia procesu rozpuszczania warto byłoby proszek fulerenowy mechanicznie rozdrobnić. Przy okazji jednorodnie cząstki proszku nie będą wprowadzały tak dużych rozrzutów w pomiarach.

Bibliografia

- [1] Aksamit P.: Analiza wpływu fulerenów C₆₀ na elektryzację mineralnego oleju transformatorowego. Rozprawa doktorska, Opole 2009.
- [2] Aksamit P.: Elektryzacja toluenu domieszkowanego fulerenami. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej – Elektryka, nr 326, Opole 2008, s. 7-8.
- [3] Allan D., Diesendorf J., Jones S., Rungis J.: Insulation Failures and Dielectric Diagnostics; Practices and Challenges in the Australian Region. In Cigre, 15/21, 1996 pp. 33-04.
- [4] Anderson N.H., Bauer M, Boussac N, Khan-Malek R, Munden P, Sardaro M.: An evaluation of fit factors and dissolution efficiency for the comparison of in vitro dissolution profiles. J Pharm Biomed Anal.17, 1998, pp. 811–22.
- [5] Arzeni C., Martinez K., Zema P., Arias A., Perez O.E., Pilosof A.M.R.: Comparative study of high intensity ultrasound effects on food proteins functionality. Journal of Food Engineering, 108, 2012, pp. 463 – 472.
- [6] Baehr R.: Zjawisko elektryzacji statycznej w transformatorach dużej mocy. Transformator’93, Kołobrzeg 1993, s. 189-200.
- [7] Bartoszynski R, Powers J.D., Herderick E.E., Pultz J.A.: Statistical comparison of dissolution curves. Pharmacol Res. 43, 2001, pp. 369–87.
- [8] Bielecki Z., Rogalski A.: Detekcja sygnałów optycznych. WNT, Warszawa 2001.
- [9] Brzostek E., Kędzia J.: Elektryzacja statyczna oleju transformatorowego. ZN WSI Opole, 21, 1983, s. 79-88.
- [10] Brzostek E., Kędzia J.: Elektryzacja statyczna w układach izolacyjnych transformatorów. Wiad. Elektrot., 5-6, 1986, s. 100.
- [11] Brzostek E., Kędzia J.: Problemy elektryzacji statycznej w układach izolacyjnych transformatorów. Trzecia Konferencja Elektrostatyki Elstat’85, Kraków, 19-21 września 1985, s. 180-184.
- [12] Brzostek E., Kędzia J.: Static Electrification in aged transformer oil. IEEE EI, Vol. 21, No 4, 1986, pp. 609-614.
- [13] Chow S.C., Shao J.: On the assessment of similarity for dissolution profiles of two drug products. J Biopharm Stat. 12, 2002; pp. 311–321.
- [14] Cichoń A.: Wpływ parametrów fizykochemicznych oleju izolacyjnego na deskryptory charakteryzujące sygnały emisji akustycznej generowanej przez wyładowania niezupełne. Rozprawa doktorska. Opole 2006.
- [15] Cohen, G.H., Coon, G.A.: Theoretical consideration of retarded control, Trans. ASME vol. 75,1953, pp. 827-834.
- [16] Comets E, Mentre F.: Evaluation of tests based on individual versus population modeling to compare dissolution curves. J Biopharm Stat. 11, 2001, pp. 107–123.
- [17] Costa, P., Lobo, J. M. S.: Modeling and comparison of dissolution profiles. Eur. J. Pharm. Sci. 2001, 13 (2), pp. 123–133.
- [18] Crofts D.: The static electrification phenomena in power transformers. Annual Report. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Claymont, Delaware 1986, pp. 222-236.

- [19] Croft D.W.: The Static Electrification Phenomena in Power Transformers. IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol. 23, No. 1, 1988, pp. 137-146.
- [20] Datasheet BPW21R.pdf. www.vishay.com/docs/81519/bpw21r.pdf, 02,2012.
- [21] Djordjević A., Medas I.: A method for modeling in vitro dissolution profiles of drugs using gamma distribution. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 44,1997, pp. 215-217.
- [22] Dobry D., Zmarzły D.: Właściwości fizykochemiczne nanomodyfikowanych olejów transformatorowych. Przegląd Elektrotechniczny 11b,2010, s. 30-32
- [23] Gohel M.C., Parikh R.K., Nagori S.A., Jena D.G.: Fabrication of Modified Release Tablet Formulation of Metoprolol Succinate using Hydroxypropyl Methylcellulose and Xanthan Gum, AAPS PharmSciTech, Vol. 10, No. 1, March 2009, pp. 62-68.
- [24] Gohel M.C., Panchal M.K.: Comparison of in vitro dissolution profiles using a novel, model-independent approach. Pharm Technol. 24,2000, pp. 92–102.
- [25] Halaciński, B., Kotlicka, E., Latuszek A.: Ultrasonic mixer for paints and emulsions. Ultrasonics Symposium, 1994. Proceedings IEEE, vol.1,1994, pp. 521 - 523.
- [26] Higaki M., Kako Y., Moriyama M., Hirano M., Kurita K.: Static electrification and partial discharges caused by oil flow in forced oil cooled core type transformers. IEEE Trans. PAS, 98, 4, 1979, pp. 1259-1267.
- [27] Higuchi T.: Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension. J Pharm Sci. 50,1961, pp. 874–875.
- [28] Hixson A.W., Crowell J.H.: Dependence of reaction velocity upon surface and agitation. Ind Eng Chem. 23,1931; pp. 923–931.
- [29] Hopfenberg, H.B., Paul, D.R., Harris, F.W.: Controlled Release Polymeric Formulations. ACS Symposium Series 33. American Chemical Society, Washington, DC 1976, pp. 26–31.
- [30] Hosier I. L., Vaughan A. S., Sutton S. J., Cooper J.: An ageing study of blends of dodecylbenzene and mineral oil. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulations 16, 2009, pp. 1664-1680.
- [31] Ieda M., Goto K., Okubo H., Miyamoto T., Tsukioka H., Kohno Y.: Suppression of Static Electrification of Insulating Oil For Large Power Transformers. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 23, 1988, pp. 153-157.
- [32] Kalus P.: An ultrasonic mixer for fullerene solution in transformer oils. Zeszyty naukowe Politechniki Opolskiej – Elektryka, z.62, nr 329, Opole 2009, s. 25-26.
- [33] Kalus P.: Dissolution profile of fullerene-doped mineral oil. Zeszyty naukowe Politechniki Opolskiej – Elektryka, z. 63, nr 335, Opole 2010, s. 21-22.
- [34] Kalus P.: Comparison of the transmission during dissolution fullerenes in transformer oil. Zeszyty naukowe Politechniki Opolskiej – Elektryka, z.66, nr 342, Opole 2011, s. 31-32.
- [35] Kalus P., Wotzka D.: Wykorzystanie światła UV do badania stopnia rozpuszczenia cząsteczek fulerenów w oleju elektroizolacyjnym. Pomiary Automatyka Robotyka 4, 2010, s. 52-54.
- [36] Kalus P., Zmarzły D.: Widma absorpcji transformatorowych olejów izolacyjnych modyfikowanych fulerenami. Przegląd Elektrotechniczny 11b, 2010, s. 33-35.
- [37] Kalus P., Zmarzły D.: Transmisje promieniowania podczas rozpuszczania fulerenów w oleju transformatorowym. Pomiary Automatyka Robotyka. 12, 2010, s. 127-129.
- [38] Kamiński J.: Mieszanie układów wielofazowych. WNT Warszawa 2004.

- [39] Kędzia J.: Badania elektryzacji statycznej mineralnych olejów izolacyjnych. Studia i monografie, z.28, Wydawnictwa WSI, Opole 1988.
- [40] Kędzia J.: Zagrożenia izolacji transformatorów energetycznych wywołane elektryzacją statyczną. Oficyna wydawnicza Politechniki Opolskiej, 1999.
- [41] Kędzia J., Wolny S., Zdanowski M., Zmarzły D.: Zagrożenia wynikające z elektryzacji strumieniowej w transformatorach energetycznych. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej, 05,2008, s. 63-69.
- [42] Korsmeyer R.W., Gurny R., Doelker E., Buri P., Peppas N.A.: Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *Int J Pharm.* 15, 1983, pp. 25–35.
- [43] Krause C., Moser H., Praxl G., Spandonis G., Stonitsch R.: Electrostatic Charging in Large Models of Power Transformer Cooling Ducts. In *Cigre*, jwg 12,15.13 tf-01, tf-02, session Paris. 1992.
- [44] Langenbucher F.: Linearization of dissolution rate curves by the Weibull distribution. *J Pharm Pharmacol.* 24,1972, pp. 979–989.
- [45] Lánský P., Weiss, M.: Classification of dissolution profiles in terms of fractional dissolution rate and a novel measure of heterogeneity. *J. Pharm. Sci.* 92, 2003, pp. 1632–1647.
- [46] Lánský P., Weiss, M.: Does the dose-solubility ratio affect the mean dissolution time of drugs? *Pharm. Res.* 16, 1999, pp. 1470–1478.
- [47] Lánský P., Weiss, M.: Modeling heterogeneity of particles and random effect in drug dissolution. *Pharm. Res.* 18, 2001, pp. 1061–1067.
- [48] Lánský P., Weiss M.: Role of heterogeneity in deterministic models of drug dissolution and their statistical characteristics. *BioSystems* 71, 2003, pp. 123–131.
- [49] Lindgren S.R.: Progress in the Control of Static Electrification in Power Transformers. *Electra*, No. 133, 1992, pp. 51-59.
- [50] Lindgren S. R., Washabaugh A. P., Zahn M., Guggenberg P., Brubaker M., Nelson J.K.: Temperature and Moisture Transient Effects on Flow Electrification in Power Transformers. *CIGRE Paris, General Session, Paper 15,1992*, pp. 12-22.
- [51] Makoid M.C., Dufour A., Banakar U.V.: Modelling of dissolution behaviour of controlled release systems. *STP Pharma.* 3,1993, pp. 49– 58.
- [52] Metwally I. A.: Characterization of Static Electrification in Power Transformer. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 3 No. 2, April 1996, pp. 307-315.
- [53] Metwally I. A.: Influence of Solid Insulating Phase on Streaming Electrification of Transformer Oil. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 4 No. 3, June 1997, pp. 327-340.
- [54] Moore J.W., Flanner H.H.: Mathematical comparison of dissolution profiles. *Pharm Technol.* 20,1996, pp. 64–74.
- [55] Moreau E., Paillat T., Touchard G.: Flow Electrification in High Power Transformers: BTA Effect on Pressboard Degraded by Electrical Discharges. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 10, No. 1, February 2003, pp. 15-21.
- [56] Morin A., Zahn M., Melcher J.: Fluid Electrification Measurements in Transformer Pressboard-Oil Insulation. In *Sixth international symposium on HV engineering*, paper 13.13. 1989.
- [57] Nelder J.A., Mead R.: A simplex method for function minimization. *Comput J.* 7, 1965, pp. 308–313.

- [58] Niederliński A.: Systemy komputerowe automatyki przemysłowej.T.2, WNT Warszawa 1985.
- [59] O'Hara T., Dunne A., Butler J., Devane J.: A review of methods used to compare dissolution profile data. PSTT Vol. 1, No. 5 August 1998, pp. 214-222.
- [60] O'Toole M., Diamond D.: Absorbance Based Light Emitting Diode Optical Sensors and Sensing Devices. Sensors 8, 2008, pp. 2453-2479.
- [61] Pabón C.V., Frutos P., Lastres J.L., Frutos G.: Matrix tablets containing HPMC and polyamide 12: comparison of dissolution data using the Gompertz function. Drug Dev Ind Pharm.20, 1994; pp. 2509-2518.
- [62] Peppas N.A., Sahlin J.J.: A simple equation for the description of solute release III. Coupling of diffusion and relaxation. Int J Pharm. 57, 1989, pp. 169–172.
- [63] Peyraque L., Boisdon C., Beroual A., Buret F.: Static Electrification and Partial Discharges Induced by Oil Flow in Power Transformers. IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 2, No. 1, 1995, pp. 40-45.
- [64] Pinta M.: Absorpcyjna spektrometria. Zastosowania w chemii analitycznej. PWN, Warszawa 1977.
- [65] Piotrowski J., Buchezik D., Ilewicz W., Waluś S., Wyżgolik R., Żelezik J.: Pomiarzy – czujniki i metody pomiarowe wybranych wielkości fizycznych i składu chemicznego. WNT 2009.
- [66] Podczeczek F.: Comparison of in vitro dissolution profiles by calculating mean dissolution time (MDT) or mean residence time (MRT). Int J Pharm. 97,1993, pp. 93–100.
- [67] Poittevin J., Sapet J.: Preventive Detection of Electrostatic Phenomena in Transformers. CIGRE Paris 1992, General Session, Paper 15, 1992, pp. 12-01.
- [68] Polli J.E., Rekhi G.S., Augsburger L.L., Shah V.P.: Methods to compare dissolution profiles and a rationale for wide dissolution specifications for metoprolol tartrate tablets. J Pharm Sci. 86, 1997, pp. 690–700.
- [69] Radwan R.M., El-Dewieny R.M., Metwally I.A.: Investigation of Static Electrification Phenomenon due to Transformer Oil Flow in Electric Power Apparatus. IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol. 27 No. 2.04.1992, pp. 278-286.
- [70] Samaha D., Shehayeb R., Kyriacos S.: Modeling and comparison of dissolution profiles of diltiazem modified-release formulations. Dissolution Technologies 05,2009. pp. 41-46
- [71] Sathe P.M., Tsong Y., Shah V.P.: In-vitro dissolution profile comparison: statistics and analysis, model dependent approach. Pharm Res. 13, 1996, pp. 1799–1803, 1, 1987, pp. 365–374.
- [72] Sliwinski A.: Ultradźwięki i ich zastosowania. WNT, Warszawa; 2001.
- [73] Tagaki T., Ishii T., Okada T., Kunta K., Tamura R., Yamada N., Murata H.: Reliability improvement of 500kV large capacity power transformer. CIGRE Paper 1978, pp. 12-02.
- [74] Wadher K.J., Kakde R.B., Umekar M.J.: Formulation and Evaluation of Sustained Release Matrix Tablets of Metformin Hydrochloride Using pH Dependent and pH Independent Methacrylate Polymers. British Journal of Pharmaceutical Research, 1(2), 2011, pp. 29-45.
- [75] Wang J., Haolong M.: Computation of streaming current in oil pipes. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 16, 2009, pp. 299-304.

- [76] Washabaugh A., Zahn M.: A Study of the Effect of BTA on Flow Electrification Using Rotating Cylindrical Electrodes. EPRI TR-105019, 1995.
- [77] Washabaugh A.P., Zahn M.: Flow Electrification Measurements of Transformer Insulation using a Couette Flow Facility. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 3 No. 2, April 1996, pp. 161-181.
- [78] Washabaugh A., Zahn M.: A chemical reaction-based boundary condition for flow electrification. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 4, 1997, pp. 688-709.
- [79] Wstrom K.J., Hagglund T.: PID Controllers: Theory, Design, and Tuning. Triangle Park, NC: ISA. 1995.
- [80] Zeng H.P., Zeng Z., Yang D.G.: Transient Spectroscopic Properties of [60]Fullerene-Containing Cyclic Sulphoxide. Chinese Chemical Letters Vol. 13, No. 6, 2002, pp. 567–570.
- [81] Zhang Y., Huo M., Zhou J., Zou A., Li W., Yao C., Xia S.: DDSolver: An add-in program for modeling and comparison of drug dissolution profiles. The AAPS Journal, Vol.12, No.3, 12,2000, pp. 263-271.
- [82] Ziegler J.G., Nichols N.B.: Optimum settings for automatic controllers. Trans. ASME, vol. 64, 1942, pp. 759-768.
- [83] Zmarzły D., Aksamit P.: Badanie elektryzacji węglowodorów domieszkowanych fulerenami. Przegląd Elektrotechniczny 10, 2008, s. 44-46.
- [84] Zmarzły D.: Streaming electrification current density distribution inside pipes assuming overcharged boundary layer. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 16, 2009, pp. 372-376.