

Mjerenje toplinskog kapaciteta praškastih uzoraka

Antonije Oreški, Gabriela

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:936848>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Antonije Oreški

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Antonije Oreški

MJERENJE TOPLINSKOG KAPACITETA PRAŠKASTIH UZORAKA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2022.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada.

Također, zahvaljujem i svim svojim prijateljima i kolegama koji su bili dio mojih studentskih dana i bez kojih studij ne bi prošao tako zabavno.

I na kraju, zahvaljujem svojoj obitelji, koja je uvijek bila uz mene, podržavala me i upućivala na pravi put.

SAŽETAK

U ovom radu izvedena je jednostavna aparatura za mjerenje toplinskog kapaciteta praškastih nevodljivih uzoraka. Postavljena je bilanca topline ispitivanog sustava, te je odziv sustava na puls grijanja konstantnom snagom uspješno opisan kao proces prvog reda. Temperatura uzorka tijekom pulsa grijanja se mijenja, odnosno ovisi o vremenu i o prostornim koordinatama. Rješavanje ovog problema je složeno zbog komplicirane geometrije grijača i uzorka, te nepoznavanja toplinskih svojstava uzorka (praškasti i porozni materijal) koje eksperimentom zapravo treba odrediti. Promjena temperature određena je mjerenjem, te je poslužila za određivanje toplinskog kapaciteta NaCl. Određena je vrijednost toplinskog kapaciteta 24-28% veća od literaturne referentne vrijednosti, a posljedica je neuračunatih gubitaka topline u okolinu, akumulacije topline u grijaču i drugih nesavršenosti aparature.

Ključne riječi: kalorimetrija, toplinski kapacitet, natrijev klorid

SUMMARY

In this work, a simple apparatus for measuring the heat capacity of powdered non-conductive samples was developed. The heat balance of the tested system was established, and the response of the system to a constant power heating pulse was successfully described as a first-order process. The temperature of the sample changes during the heating pulse, i.e. it depends on time and spatial coordinates. Solving this problem is complex due to the complicated geometry of the heater and the sample, and the lack of knowledge of the thermal properties of the sample (powder and porous material), which should actually be determined by experiment. The change in temperature was determined by measurement, and was used to determine the heat capacity of NaCl. The determined value of the heat capacity is 24-28% higher than the reference value in the literature, and it is the result of unaccounted heat losses to the environment, heat accumulation in the heater and other imperfections of the apparatus.

Keywords: calorimetry, heat capacity, sodium chloride

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1 Toplinska svojstva materijala	2
2.1.1 Toplinski kapacitet.....	2
2.1.1.1 Toplinski kapacitet plinova	4
2.1.1.2 Toplinski kapacitet čvrstih tvari	6
2.1.1.3 Metode mjerenja toplinskog kapaciteta.....	8
2.1.2 Toplinska vodljivost	11
2.1.2.1 Zakon očuvanja energije.....	14
2.1.2.2 Kondukcija	14
2.1.2.3 Konvekcija.....	18
2.1.2.4 Radijacija.....	19
2.2 Dinamika procesa	21
2.2.1 Proces prvog reda.....	22
2.2.2 Proces drugog reda	23
2.2.3 Proces nultog reda	24
2.3 Mjerenje temperature	26
2.3.1 Otporni termometar.....	26
2.3.2 Termistor	27
2.3.3 Termopar.....	28
2.3.4 IR termometar	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1 Aparatura	32
3.1.1 Čelija za mjerenje	32
3.1.2 Senzor tlaka	33
3.1.3 Siglent SPD3303s	34
3.1.4 PicoLog TC-08	35
3.2 Uzorak	36
3.2.1 Kuhinjska sol - „Paška sol“	36
3.3 Postupci provedenih ispitivanja	37
3.3.1 Rad termopara	37
3.3.2 Baždarenje senzora tlaka.....	38
3.3.3 Propusnost ćelije za mjerenje	38
3.3.4 Uzorak	39
4. REZULTATI	41
4.1 Rad termopara	41
4.1.1 Staklena ćelija sa grijačem debljine 0,2 mm.....	41

4.1.2 Staklena ćelija sa grijačem debljine 0,6 mm.....	43
4.2 Baždarenje senzora tlaka.....	44
4.3 Propusnost ćelije za mjerenje.....	47
4.4 Ispitivanje uzorka kuhinjske soli.....	48
4.5 Metoda proračuna.....	58
5. RASPRAVA.....	59
5.1 Rad termopara.....	59
5.2 Baždarenje senzora tlaka.....	60
5.3 Propusnost ćelije za mjerenje.....	61
5.4 Ispitivanje uzorka kuhinjske soli.....	61
6. ZAKLJUČAK.....	64
7. POPIS OZNAKA.....	65
8. LITERATURA.....	67

1. Uvod

Svojstva materijala imaju sve veću važnost za kontrolu kvalitete proizvoda i ujednačenosti procesa proizvodnje. Poznavanje toplinskih svojstva (specifičnog toplinskog kapaciteta i toplinske vodljivosti) potrebno je za pravilan odabir materijala za određenu primjenu, primjerice odabir izolacijskih građevnih materijala za izvedbu zgrade i proračuna toplinskog toka kroz građevne dijelove zgrade. Iz ekološkog (klimatske promjene, efekt staklenika i dr.) i ekonomskog aspekta (manja cijena grijanja/hlađenja u kontekstu kontinuiranog povećanja energenata), pravilnom primjenom izolacijskih građevinskih materijala ostvaruje se značajna ušteda energije.

Toplinska svojstva, na fundamentalnom nivou, ovise o strukturi i sastavu materijala. Za razliku od homogenih materijala, kod uporabe heterogenih materijala najveća je poteškoća pitanje o konkretnoj strukturi i sastavu materijala, a stvarne vrijednosti svojstva dosta se razlikuju od poznatih/tiskanih. Mjerenje toplinskih svojstva građevinskih materijala najčešće se provodi stacionarnim metodama koje su dugotrajne i skupe, a zahtijevaju uzorke velike dimenzije. Pri odabiru metode mjerenja potrebno je uzeti u obzir agregatno stanje i dimenziju reprezentativnog uzorka te raspon temperature u kojemu se određuju svojstva. Razvoj kalorimetrijskih metoda za mjerenje toplinskih svojstva ide prema razvoju što jednostavnijih i jeftinijih uređaja kako bi se ispitivanja provela u što kraćem vremenu.

Cilj ovog rada je utvrđivanje mogućnosti mjerenja toplinskog kapaciteta praškastih materijala izradom jednostavne i jeftine aparature. Istražiti će se dobiveni odzivi sustava na pulseve grijanja/pobude i time odrediti dinamika procesa koja je određena toplinskim svojstvima materijala.

2. Opći dio

2.1 Toplinska svojstva materijala

Toplina, Q [J], je procesna fizikalna veličina koja se može definirati kao energija koja zbog razlike temperatura prelazi iz područja više temperature u područje niže temperature, dok se ne ustanovi toplinska ravnoteža [1].

Sredinom 19. stoljeća, engleski fizičar James Prescott Joule prvi je izveo niz eksperimenata kojima je proučavao odnose između mehaničke, električne i toplinske energije. Kvantitativnim dovođenjem topline, dobivene mehaničkim radom ili na račun električne energije, različitim sustavima mjerio je povišenje temperature i time ustanovio da se ove vrste energije mogu pretvarati jedna u drugu. Danas Joulesovi eksperimenti služe da bi se ustanovile promjene koje sustav pretrpi kad mu se dovede određena količina energije odnosno za proučavanje toplinskih svojstava materijala [1].

Znanost koja se bavi mjerenjem količina topline naziva se kalorimetrija. To je znanost o određivanju promjene energije sustava mjerenjem izmjene topline pri nekom fizikalnom ili kemijskom procesu. Glavna poteškoća je činjenica da ne postoji savršen izolator topline odnosno dolazi do gubitka topline tijekom mjerenja, te je to potrebno korigirati [1, 2]. Kalorimetrijskim mjerenjem proučavaju se toplinska svojstva materijala, a to su toplinski kapacitet, toplinska vodljivost, toplinska difuzivnost i toplinska efuzivnost. Njihovo poznavanje važno je zbog određivanja tehničke primjene samih materijala.

2.1.1 Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet, C [J K⁻¹], je fizikalna veličina koja predstavlja količinu topline Q koju je potrebno dovesti nekoj tvari da bi se temperatura povisila za 1 K, a definira se kao:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

gdje je ΔQ količina apsorbirane topline, a ΔT temperaturna razlika [3].

Iz iskustva znamo da je toplinski kapacitet karakteristično svojstvo pojedine vrste tvari. Na primjer, za podizanje temperature željeza od 20 do 30 °C potrebno je dovesti 4,5 kJ energije, dok za podizanje temperature tekuće vode za isti iznos potrebno je dovesti devet puta više energije (41,8 kJ) [4].

Ovisno o uvjetima pod kojim je učinjen prijelaz od jedne temperature na drugu, razlikujemo dvije vrste toplinskog kapaciteta:

1. Toplinski kapacitet pri stalnom tlaku, dakle pri izobarnim uvjetima:

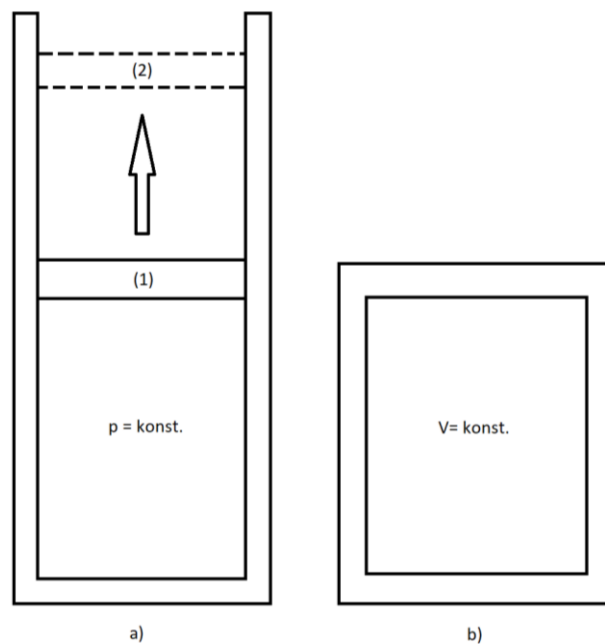
$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad (2)$$

Može se promatrati kao energija potrebna za podizanje temperature za 1 K dok se tlak održava konstantnim (slika 1a).

2. Toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu, dakle pri izohornim uvjetima:

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V \quad (3)$$

Može se promatrati kao energija potrebna za podizanje temperature tvari za 1 K dok se volumen održava konstantnim (slika 1b) [4].



Slika 1 Toplinski kapacitet a) pri konstantnom tlaku i b) pri konstantnom volumenu [4]

Prema jednadžbama 2 i 3 te prvom zakonu termodinamike:

$$dQ = dU + pdV \quad (4)$$

gdje je U unutarnja energija tijela, može se izvesti opažanje da C_V ovisi o promjeni unutarnje energije, a C_p o promjeni entalpije. Drugim riječima, C_V je mjera promjene unutarnje energije tvari s temperaturom u promatranom sustavu, a C_p je mjera promjene entalpije tvari s temperaturom [3, 5]. Pa slijedi da je kod svih tvari, bez obzira na agregatno stanje, toplinski

kapacitet pri konstantnom tlaku C_p veći od toplinskog kapaciteta pri konstantnom volumenu C_V . Međutim, kod čvrstih tvari i kapljevine ta je razlika puno manja nego kod plinova, jer se volumen kapljevine i čvrstih tvari neznatno mijenja s promjenom temperature (jednadžba 5). Kod plinova, razlika između C_p i C_V je značajna, jer je u sustav pri konstantnom tlaku potrebno dovesti više topline da bi se plin zagrijao za 1 K pošto se dio dovedene topline troši na rad širenja plina (jednadžba 6) [4]. Pa vrijedi:

$$C_p \approx C_V = C \quad (5)$$

$$C_p > C_V \quad (6)$$

Osim o uvjetima određivanja, toplinski kapacitet ovisi i o masi odnosno količini tvari u mjerenom sustavu. Prema tome razlikujemo specifični i molarni toplinski kapacitet [3]. U raznoj literaturi i u raznim tablicama, za tvari u čvrstom, kapljevitom i plinovitom stanju najčešće će se naići na podatke o specifičnom toplinskom kapacitetu. Specifični toplinski kapacitet, c [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$], predstavlja količinu topline Q koju je potrebno dovesti 1 kg-u neke tvari da bi se temperatura povisila za 1 K, a definira se kao:

$$c_{p,v} = \frac{C_{p,v}}{m} = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p,v} \quad (7)$$

gdje je $C_{p,v}$ toplinski kapacitet tvari, a m masa [3]. S obzirom da je $m = n \cdot M$, gdje je M molarna masa, veza između molarnog i specifičnog toplinskog kapaciteta je:

$$C_m = M \cdot c \quad (8)$$

gdje je C_m molarni toplinski kapacitet, a c specifični toplinski kapacitet. Molarni toplinski kapacitet, C_m [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], predstavlja količinu topline Q koju je potrebno dovesti 1 molu neke tvari da bi se temperatura povisila za 1 K, a definira se:

$$C_{p,v,m} = \frac{C_{p,v}}{n} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p,v} \quad (9)$$

gdje je $C_{p,v}$ toplinski kapacitet tvari, a n količina tvari [3, 4].

2.1.1.1 Toplinski kapacitet plinova

Kod plinova postoji značajna razlika između toplinskog kapaciteta pri konstantnom tlaku C_p i konstantnom volumenu C_V odnosno c_p i c_V (jednadžba 6). Specifični toplinski kapacitet plina, općenito je definiran za svojstva idealnog plina odnosno idealni plin služi kao teorijski koncept, a realni plin mu se približava tek pri visokim temperaturama i niskim

tlakovima. To znači da se molekule plina smatraju kao sitne čestice zanemarivo malog vlastitog volumena te da su između molekula plina zanemarive međumolekulske Van de Waalsove sile što plinu omogućuje samo pri određenim uvjetima prelazak u kapljevito i čvrsto stanje [4].

U slučaju idealnog plina, osobito se dobro može objasniti prvi zakon termodinamike (jednadžba 4). Ovaj zakon je izravna posljedica zakona o očuvanju energije, a opisuje odnos između promjene unutarnje energije plina dU , topline koju plin izmjenjuje s okolinom dQ i obavljenog rada plina $dW = pdV$ [5]. Prema tome, vrijedi molarni toplinski kapacitet plina u izohornim uvjetima:

$$C_{V,m} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT} \quad (10)$$

a u izobarnim uvjetima:

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dU}{dT} + p \cdot \frac{dV}{dT} \right) \quad (11)$$

Diferenciranjem jednadžbe stanja idealnog plina $pV = nRT$, uz pretpostavku konstantnog tlaka p , vrijedi:

$$pdV = nRdT \quad (12)$$

gdje je R univerzalna plinska konstanta. Uvrštavanjem jednadžbe 10 i 12 u jednadžbu 4, dobiva se:

$$dQ = nC_{V,m}dT + nRdT \quad (13)$$

pa slijedi:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (14)$$

Uzimajući u obzir vezu između specifičnog i molarnog toplinskog kapaciteta tvari (jednadžba 8), jednadžbu 14 može se i definirati:

$$c_p - c_v = \frac{R}{M} \quad (14)$$

gdje je M molarna masa plina [5].

Adijabatska konstanta plina, još je jedno svojstvo idealnog plina, te predstavlja omjer molarnih odnosno specifičnih toplinskih kapaciteta plina pri konstantnom tlaku i pri konstantnom volumenu:

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{c_p}{c_v} \quad (15)$$

Adijabatska konstanta, γ , je veća od jedan, a vrijednost joj ovisi o molekularnoj strukturi ili o vrsti plina. Za jednoatomne je plinove (helij, argon) γ je jednak 1,667, a za dvoatomne (kisik, dušik) i za zrak je γ je jednak 1,4. Poznavanjem vrijednosti individualne konstante R i konstante γ , specifični toplinski kapaciteti se mogu odrediti pomoću izraza:

$$c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}; c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (16)$$

odnosno množenjem jednadžbe 16 sa molarnom masom M pomoću izraza:

$$C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}; C_{v,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (17)$$

gdje je R univerzalna plinska konstanta [4, 5].

2.1.1.2 Toplinski kapacitet čvrstih tvari

Kod čvrstih tvari postoji zanemarivo mala razlika između toplinskog kapaciteta pri konstantnom tlaku C_p i konstantnom volumenu C_V odnosno c_p i c_V (jednadžba 5) [4]. Prema prvom zakonu termodinamike (jednadžba 4), pri uvjetima konstantnog volumena ukupna se dovedena količina topline troši na povećanje temperature odnosno na promjenu unutarnje energije tvari. Jednostavna čvrsta tvar sadrži N atoma koji slobodno titraju oko svojih ravnotežnih položaja i šire te titraje kroz kristalnu rešetku. Povećanjem temperature dolazi do povećanja amplitude titranja te titranja postaju neharmonična što je rezultat razvijanja unutarnje energije. Pri uvjetima konstantnog tlaka tek mali dio topline troši se na toplinsko širenje, pa je promjena volumena mala [4, 5].

1819. godine, francuski fizičari A. T. Petit i P. L. Dulong postavili su pravilo koje je danas poznato kao Dulong-Petitovo pravilo, sa kojim su objasnili ponašanje toplinskog kapaciteta čvrstih tvari pri sobnoj i visokoj temperaturi [5]. Eksperimentalno su potvrdili da su molarni toplinski kapaciteti većine čvrstih tvari jednaki trostrukoj vrijednosti univerzalne plinske konstante R , te vrijedi:

$$C_{v,m} = 3 \cdot N_A \cdot k_B = 3R = 24,94 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (18)$$

gdje je N_A Avogardova konstanta, a k_B Boltzmannova konstanta ($1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Na niskim temperaturama eksperimenti pokazuju značajna odstupanja te su potvrdili da je specifični toplinski kapacitet čvrstih tvari proporcionalan trećoj potenciji temperature:

$$c_V = konst. \cdot T^3 \quad (19)$$

Za objašnjenje toplinskih kapaciteta čvrstih tvari pri niskim i visokim temperaturama, fizičari A. Einstein i P. J. W. Debye razradili su detaljnu kvantnu teoriju [5]. 1907. godine, Einstein je pretpostavio da je svaki atom u rešetki nezavisan kvantni harmonijski oscilator i da je frekvencija titranja ista za sve atome te je definirao toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu:

$$C_{V,m} = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (20)$$

Na visokim temperaturama, $kT \gg \hbar\omega$ [6], Einsteinov model točno predviđa ponašanje toplinskog kapaciteta čvrstih tvari te su rezultati u skladu sa Dulong-Petitovim pravilom (jednadžba 18). Na niskim temperaturama, $kT \ll \hbar\omega$, model odstupa od eksperimentalnih vrijednosti odnosno predviđa brži pad toplinskog kapaciteta nego što je određeno eksperimentalnim opažanjima koja pokazuje jednadžba 19 (slika 2) [5, 6]. Eksponencijalni pad toplinskog kapaciteta pri smanjenju temperature može se opisati sa:

$$C_{V,m} = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (21)$$

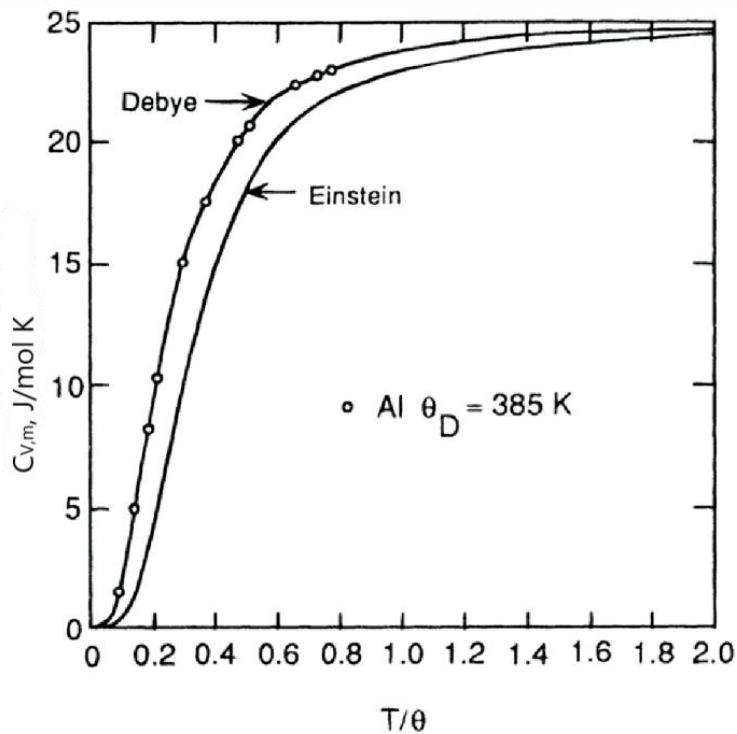
1902. godine, Debye je predložio model sa kojim ispravno predviđa ovisnost toplinskog kapaciteta o niskim temperaturama. Pretpostavio je da vibracije koje su lokalizirane u prostoru nisu nezavisne jer svaki atom gura svog susjeda. Odnosno to je model kristalne strukture čvrstih tvari u kojoj su oscilatori povezani, a njihova titranja formiraju valove koji putuju kristalom. Pri niskim temperaturama ($T \ll \Theta_D$) molarni toplinski kapacitet modela prati podatke klasičnog modela, odnosno ovisi o trećoj potenciji temperature [6]:

$$C_{V,m} = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (22)$$

gdje je Θ_D Debyeova temperatura [7]:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (23)$$

Naprotiv, molarni toplinski kapacitet pri visokim temperaturama ($T \gg \Theta_D$) prati rezultate dobivene klasičnim i Einsteinovim modelom (slika 2). Na slici 2 prikazane su teorijska krivulja prema Einsteinu i eksperimentalno dobivene vrijednosti prema Debyevu modelu, te se vidi da se Debyeova krivulja puno bolje slaže s eksperimentalnim rezultatima (točke).

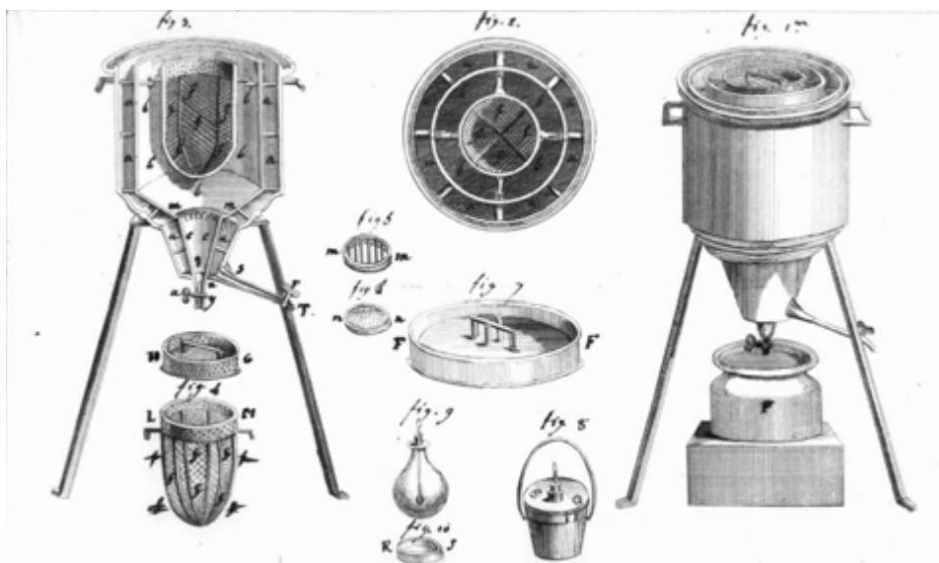


Slika 2 Temperaturna ovisnost molarnog toplinskog kapaciteta $C_{v,m}$ aluminija

2.1.1.3 Metode mjerenja toplinskog kapaciteta

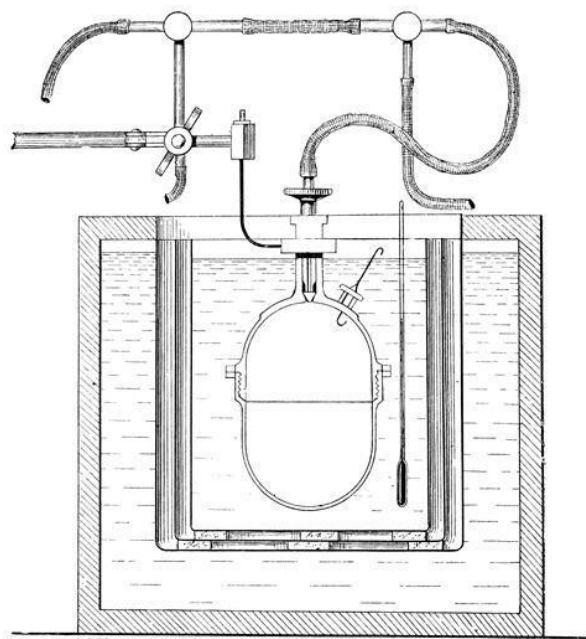
Toplinski kapacitet je osnovno svojstvo svake tvari, a njegovo mjerenje potrebno je za razna ispitivanja u području fizike, kemije te istraživanja materijala. 1761. godine škotski liječnik i kemičar Joseph Black dao je prvi poznat doprinos povijesti njegova mjerenja. Na temelju provedenih eksperimenata sa ledom i opažanja latentne topline, definirao je specifičnu toplinu i dokazao da postoji razlika između temperature i topline.

Sljedeći korak u ovoj povijesti napravili su kemičar A. Lavoisier i matematičar P. S. de La Place 1789. godine sa izumom prvog adiabatskog kalorimetra (slika 3) [8, 9]. Napravljeni stroj sastojao se od komore, u koju je stavljen uzorak, okruženom sa dva odvojena sloja leda. Toplina uzorka iz komore otopila je led prvog sloja koji je zatim kapao kroz lijevak. Drugi sloj leda za to vrijeme služio je kao izolacija. Provedenim eksperimentom znanstvenici su vaganjem količine otopljene vode uspjeli izmjeriti topline izgaranja šećera, sumpora i fosfora. Ova metoda posjeduje nekoliko eksperimentalnih nedostataka, kao što su potreba za uzorcima veće mase i komplicirana instrumentacija zbog dugotrajnih mjerenja. Također, niti jedan adijabatski kalorimetar nije potpuno adijabatski odnosno dolazi do gubitka topline koja se korigira pomoću određenog matematičkog faktora [9].



Slika 3 Lavoisierov i Laplaceov niskotemperaturni adijabatski kalorimetar[7]

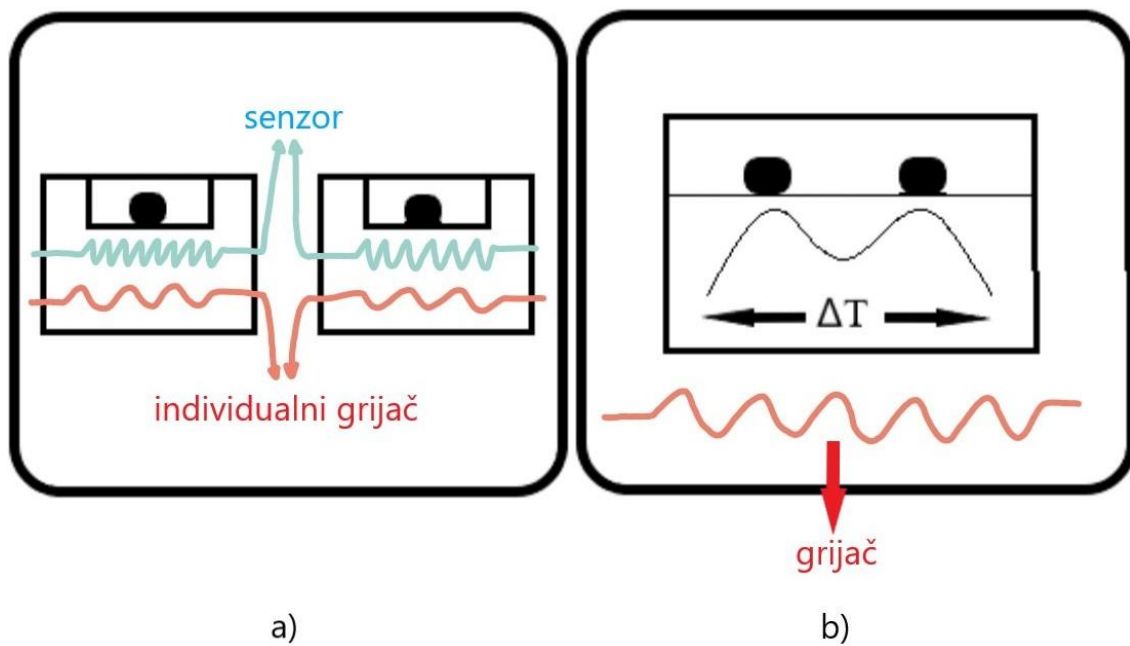
1841. godine, engleski fizičar J. P. Joule sa preciznim i ponovljivim eksperimentima napravio je velik korak u razvoju termodinamike. Sa radom je dokazao da je toplina mjerljiv oblik energije te su mjerenja ukazala na važnost održavanja adijabatskih uvjeta [1, 9]. Svi njegovi koncepti još se i danas koriste. U istom razdoblju, ruski kemičar Hess u poznatoj je publikaciji dokazao da je ukupna entalpija tijekom kemijske reakcije ista bez obzira na to koliko je međukoraka između početnog i završnog koraka. Odnosno kemijski proces je neovisan o putu od početne do završne faze pri konstantnom tlaku [9].



Slika 4 Berthelotov kalorimetar oblika „bombe“

1870. godine, francuski kemičar P. E. Berthelot napravio je prvi moderni kalorimetar oblika „bombe“ (slika 4). Također mu se pripisuje izum koncepta endotermne i egzotermne reakcije. Svi ovi povijesni doprinosi doveli su nas do razvoja prvih modernih kalorimetara [9].

Danas su najčešće korištene tehnike mjerenja toplinskog kapaciteta diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) (slika 5a) i diferencijalna termalna analiza (DTA) (slika 5b). Mjerenja se provode pomoću promjene temperature zbog čega kod uzorka dolazi do različitih promjena, poput faznih prijelaza. Obje tehnike koriste se sa inertnom referencom kako bi se temperaturna razlika uzorka i reference koristila za dobivanje važnih informacija. DSC mjeri toplinu koja ulazi (endotermno) u ili izlazi (egzotermno) iz uzoraka te pruža kvantitativne i kvalitativne podatke o materijalu. Pošto je DTA kombinacija klasičnog i diferencijalnog kalorimetra, on mjeri toplinu u odnosu na drugi uzorak ili referencu pod istim uvjetima. Stoga se toplina potrebna uzorku za povišenje temperature i referentna vrijednost kod obje tehnike mjeri u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Tehnike DSC i DTA često se koriste pri mjerenju na vrlo visokim temperaturama i agresivnim okruženjima [9, 10, 11].



Slika 5 Shematski prikaz a) DSC i b) DTA aparature

Metode koje se često koriste za mjerenje toplinskih kapaciteta pri niskim temperaturama su tehnika toplinskog pulsa, A.C. kalorimetrija, metoda relaksacije, metoda dvostrukog nagiba i metoda modulacije termalne kupke [12].

Tehnika toplinskog pulsa (HP) uvedena je prije više od 25 godina za brzo i jednostavno in situ određivanje širokog raspona fizičkih svojstava tla [13]. Metoda se temelji na teoriji radijalnog protoka topline iz linearnog izvora a mjeri promjenu temperature kao funkcija vremena $T(t)$ iz kojih se preračunavaju toplinska svojstva. Tri međusobno povezana toplinska svojstva tla koja se istovremeno određuju ovom metodom su: toplinska vodljivost λ koja opisuje sposobnost tla da provodi toplinu, toplinski kapacitet C koji definira količinu topline u tlu potrebnu da izazove porast temperature i toplinsku difuzivnost α koja opisuje brzinu prijenosa temperaturnih promjena unutar tla [14]. Usporedbom vremena trajanja HP metode sa drugim tehnikama, HP metoda je veoma brza i osjetljiva te se tako izbjegne značajan gubitak topline. Obično se koristi u temperaturnom rasponu od 0,05 do 4 K [12].

A. C. kalorimetrija je osjetljiva metoda za mjerenje toplinskih svojstava materijala, osmišljena 1968. godine od znanstvenika Sullivana i Seidela kako bi se riješili problemi pri mjerenju na niskim temperaturama [11]. Metoda se temelji na periodičnom dovođenju topline, a amplituda temperaturnih oscilacija obrnuto je proporcionalna specifičnoj toplini uzorka. Korištenjem tehnike oporavka signala omogućuje se poboljšanje omjera signala i šuma, koji je važan čimbenik u određivanju malih promjena u toplinskom kapacitetu. Do poboljšanja omjera signala i šuma dolazi jer se signal na poznatoj frekvenciji lako izdvaja iz širokopoljasnog šuma. Ako je frekvencija ω veličine $\omega^2 \tau^2 \gg 1$, vrijedi da je toplinski kapacitet:

$$C_p = \frac{I_0^2 \cdot R}{4 \cdot m \cdot \omega \cdot \Delta T_{ac}} \quad (24)$$

odnosno da je ΔT_{ac} amplituda temperaturne oscilacije:

$$\Delta T_{ac} = \frac{I_0^2 \cdot R}{4 \cdot m \cdot \omega \cdot C_p} \quad (25)$$

Ako je gore navedena jednadžba zadovoljena, može se zanemariti problem gubitka topline u okolinu tijekom izračuna toplinskog kapaciteta [11]. Ova metoda se koristi u temperaturnom rasponu od 1 do 70 K [12].

2.1.2 Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost poznata i kao toplinska provodnost, λ [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$], je fizikalna veličina koja predstavlja količinu topline Q koja u jedinici vremena prođe na jedinici puta u smjeru strujanja topline kroz sloj materijala površine presjeka 1 m^2 da bi se temperatura povisila

za 1 K. Drugim riječima, predstavlja sposobnost prijenosa toplinske energije u obliku topline kroz tvar, a definira se kao I. Fourierov zakon provođenja topline:

$$q = -\lambda \nabla T \quad (26)$$

gdje je q gustoća toplinskog toka, a ∇T gradijent temperature, odnosno vrijedi da je:

$$\lambda = \frac{Q}{S \cdot t} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad (27)$$

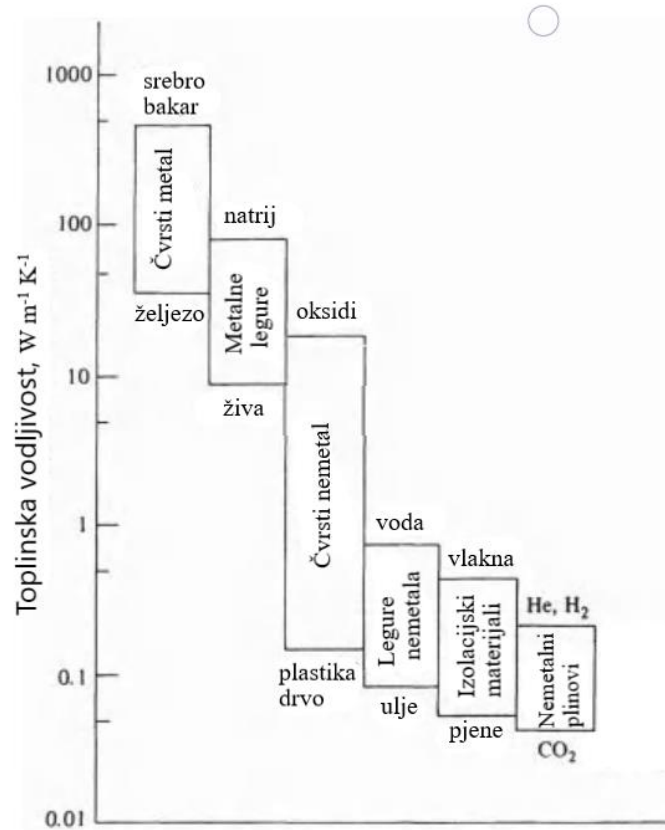
gdje je S površina presjeka tvari ili materijala, t vrijeme vođenja topline, a Δx duljina samog vodiča.

Postoje tri različita načina prijenosa topline: kondukcija, konvekcija i radijacija. Svi načini prijenosa zahtijevaju postojanje gradijenta temperature te se toplina koju izmjenjuju sastavne čestice materijala (atomi, molekule ili slobodni elektroni) prijenosi iz visokotemperaturnog u niskotemperaturno područje. Postoji široka razlika između toplinske vodljivosti λ različitih materijala (slika 6). Općenito se najveće vrijednosti mogu pronaći kod čistih metala, najniže kod plinova i para, a između njih od amorfni izolacijskih materijala i anorganskih tekućina [4, 7].

Toplinska vodljivost λ čvrstih tvari ovisi o vrsti i kemijskom sastavu, gustoći odnosno poroznosti materijala te o temperaturi i sadržaju vlage. Kroz metala, toplina se prenosi gibanjem slobodnih elektrona. Povećanjem raspršenosti elektrona s povećanjem temperature, kod čistih metala dolazi do smanjenja λ , a kod legura i nemetala do njenog povećanja [7]. Povećanjem gustoće čvrstih tvari dolazi do povećanja vrijednosti λ . Ova se promjena može objasniti činjenicom da gustoća čvrstih tvari ovisi o njoj poroznosti odnosno o količini i povezanosti pora i šupljina ispunjenih zrakom. Iz tog razloga, vrijednost λ jednaka je srednjoj vrijednosti λ apsolutno gustog materijala ($> 0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i zraka ($0,023 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) u porama, jer je λ manji što u strukturi ima više pora. Kod jednake poroznosti na λ veliki utjecaj imaju i dimenzije pora. Odnosno vrijedi da povećanjem dimenzije pore povećava se i vrijednost λ zraka u porama, a kod međusobno povezanih pora dolazi do povećanja λ zbog većeg utjecaja prijenosa topline konvekcijom. Zamjenom zraka u porama sa vodom ($0,57 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) raste i vrijednost λ , pa vrijedi da s povećanjem vlažnosti materijala raste i vrijednost λ . Kod smrzavanja vode u materijalu, porast λ je još veći zbog mnogo veće vrijednosti λ leda ($2,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [15].

Kroz plinove u mirovanju, zbog slučajnog gibanja i sudara molekula plina, toplina se prenosi kondukcijom. Ovdje λ ovisi o srednjoj brzini gibanja molekula, srednjem slobodnom putu molekula između dva sudara i temperaturi. Ne ovisi o gustoći jer se povećanjem gustoće

povećava broj molekula koje nose energiju i smanjuje prosječni slobodan put molekule odnosno ove se dvije varijable poništavaju. O tlaku ovisi samo pri vrlo niskim ($<2,66$ mPa) i vrlo visokim (>2 GPa) vrijednostima. Međutim iznimka su para i neidealni plinovi, gdje je utjecaj tlaka znatan. Vrijednost toplinske vodljivosti λ plinova raste s porastom temperature. Kroz kapljevine, toplina se prenosi putem nestabilnih elastičnih oscilacija. Osim kod vode i glicerina, vrijednost λ ostalih kapljevina uglavnom opada s porastom temperature. Za razliku od plinova, utjecaj tlaka na λ je velika odnosno s porastom tlaka raste i toplinska vodljivost λ [15].



Slika 6 Raspon toplinske vodljivosti λ različitih vrsta materijala [7]

Na temelju gore navedenog, ovisno o vrijednosti toplinske vodljivosti razlikujemo dvije vrste materijala: toplinski izolatori (npr. plastika ili većina nemetala) i toplinski vodiči (npr. čisti metali ili dijamant). Navedene vrste imaju veliku ulogu u elektrotehnici, proizvodnji električne opreme, dizajnu zgrada i arhitekturi i dr. Toplinski izolatori su materijali koji se sastoje od velikih lanaca molekula, koji ne mogu vibrirati djelovanjem toplinske energije. Pošto ne postoji savršen toplinski izolator, prijenos topline odvija se nižom brzinom te takvi materijali imaju malene vrijednosti toplinske vodljivosti. S druge strane, toplinski vodiči su materijali koji su izrađeni od pojedinačnih atoma ili spojeva u obliku rešetke i mogu vibrirati. Imaju velike vrijednosti toplinske vodljivosti i prijenos topline je velike brzine [16].

2.1.2.1 Zakon očuvanja energije

Sve promjene ili fenomeni u prirodi, uključujući i populacijsku bilancu, temelje se na općem zakonu očuvanja, a može se pisati u obliku:

$$\text{AKUMULACIJA} = \text{ULAZ} - \text{IZLAZ} + \text{GENERACIJA}$$

Promatrajući zakon u tzv. procesnom prostoru kontroliranog volumena, tokom određenog vremena dolazi do prijenosa neka količina gibanja, tvari ili energije. Također se u prostoru zbiva barem jedan od mnogobrojnih procesa koji je po pripadnosti dio kemijskog inženjerstva (npr. destilacijska kolona, filtarski uređaj, izmjenjivač topline). Promatranjem je moguće postaviti mikroskopsku bilancu koja promatra beskrajno male ili prosječne veličine, a glasi:

$$V \cdot \frac{dX_V}{dt} = \dot{V}_{ul} X_{V,ul} - \dot{V}_{izl} X_{V,izl} + V_r \quad (28)$$

gdje je X_V količina gibanja, tvari ili energije, V_r generirana količina gibanja, tvari ili energije X u procesnom prostoru, a \dot{V} volumni protok. Pa vrijedi da je brzina akumulacije količine X u nekom procesnom prostoru jednaka \dot{V} količine X koja je ušla u sustav, umanjena za \dot{V} količine X koja je izašla iz sustava i uvećana za generiranu količinu X u sustavu [17].

Ovisno o promjeni količine X s vremenom razlikujemo dva karakteristična procesa: stacionaran proces u kojem se brzina prijenosa ne mijenja u vremenu odnosno $dX_V/dt = 0$ i nestacionaran proces u kojem se brzina prijenosa mijenja u vremenu odnosno $dX_V/dt \neq 0$.

Zakon očuvanja energije je fizikalni zakon prema kojemu se ukupna količina energija zatvorenog sustava ne mijenja s vremenom. Drugim riječima, u zatvorenom sustavu jedan oblik energije može prelaziti u druge oblike, a da se pri tom energija niti stvara niti poništava. Primjenom navedenog na opći zakon očuvanja, X_V jest $\frac{Q}{V}$, a zamjeni se sa Q_V [J m^{-3}]:

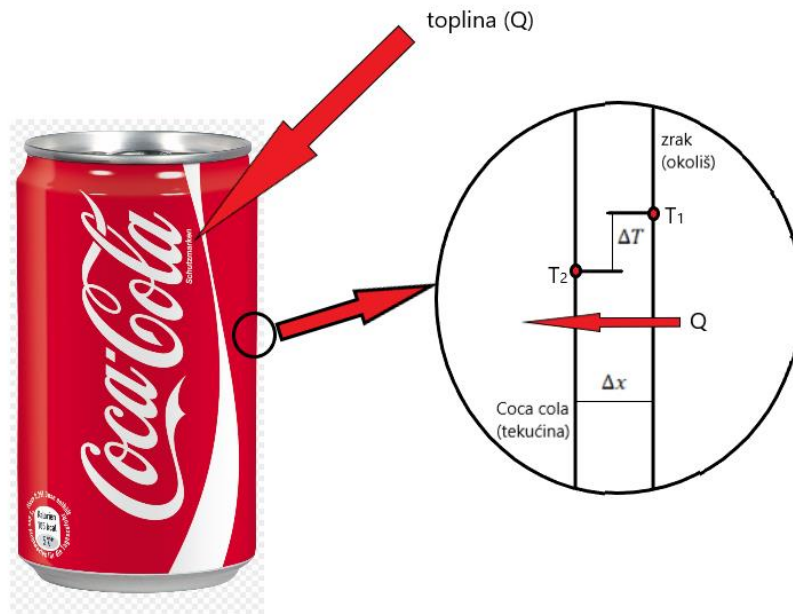
$$V \cdot \frac{dQ}{dt} = \dot{V}_{ul} Q_{V,ul} - \dot{V}_{izl} Q_{V,izl} + V_r \quad (29)$$

Pokretačka sila procesa je razlika temperatura. Proces je stacionaran ako je gradijent temperature konstantan $(dT/dy)/dt = 0$, a nestacionaran ako se mijenja odnosno ukoliko postoji ovisnost $(dT/dy)/dt \neq 0$ [17].

2.1.2.2 Kondukcija

Kondukcija ili toplinsko provođenje (slika 7) je molekularni mehanizam prijenosa topline od čestica tvari s većom energijom do susjednih čestica u direktnom kontaktu s manjom

energijom. Karakterističan je prijenos topline kod čvrstih tvari, no može biti prisutan i kod kapljevina i plinova u mirovanju uz prisutnost gradijenta temperature. U čvrstim tvarima kondukcija je posljedica kombinacije brzog kretanja ili vibracija atoma i molekula u kristalnoj rešetki i prijenosa energije slobodnim elektronima. Naprotiv, u plinovima i tekućinama, kondukcija je posljedica sudara molekula tijekom njihovog nasumičnog gibanja [4, 7].



Slika 7 Kondukcijski prijenos topline sa zraka u tekućinu kroz stijenku aluminijske limenke[4]

Provođenje topline u stacionarnim uvjetima odvijanja se kada je gradijent temperature konstantan, a temelji se na I. Fourierovom zakonu:

$$\dot{Q} = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (30)$$

Odnosno:

$$q = \lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (31)$$

gdje je λ toplinska vodljivost. Gustoća toplinskog toka q direktno je proporcionalna gradijentu temperature i toplinskoj vodljivosti materijala λ . Na slici 7, topline se prenosi u smjeru pada temperature čime gradijent temperature postaje negativan kada temperatura opada s povećanjem x . Kako bi se održala pozitivna vrijednost prenesene topline u smjeru osi x , jednadžbi 31 dodaje se negativan predznak, pa vrijedi [4]:

$$q = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (32)$$

Integriranjem jednadžbe 31 i 32, dobije se:

$$q = \frac{\lambda}{l} \cdot (T_1 - T_2) = -\frac{\lambda}{l} \cdot (T_2 - T_1) \quad (33)$$

gdje l predstavlja debljinu tijela ($x_2 - x_1$), a može se i zapisati na sljedeći način:

$$q = \frac{\Delta T}{\frac{l}{\lambda}} = \frac{\text{pokretačka sila}}{\text{otpor}} \quad (34)$$

Za prijenos topline kondukcijom kroz cilindrične površine (npr. stijenka cijevi kružnog presjeka na slici 8), može se primijeniti jednadžba 30, u obliku [7]:

$$\dot{Q} = \lambda \cdot \bar{A} \cdot \frac{\Delta T}{r_v - r_u} \quad (35)$$

gdje je r_v vanjski promjer, a r_u unutrašnji promjer. Kao mjerodavna površina izmjene topline, najčešće se uzima srednja vrijednost površine \bar{A} temeljena na srednjem polumjeru \bar{r} te vrijedi:

$$\bar{A} = 2 \cdot \bar{r} \cdot \pi \cdot L \quad (36)$$

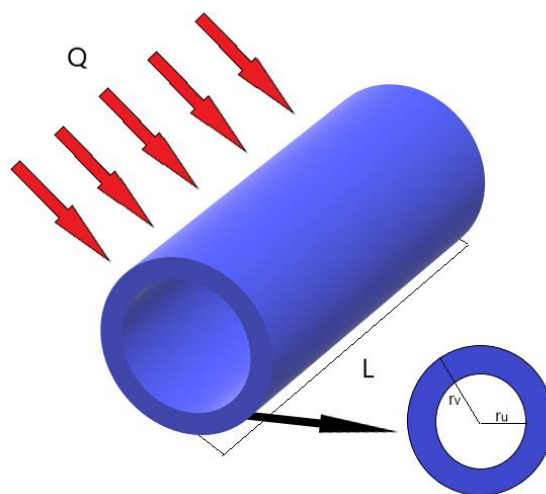
Ovisno o debljini stijenki promatrane cilindrične površine, razlikujemo:

1. Kod tankih stijenki ($\frac{r_v}{r_u} < 2$) – aritmetička sredina polumjera

$$\bar{r} = r_A = \frac{r_v + r_u}{2} \quad (37)$$

2. Kod debljih stijenki ($\frac{r_v}{r_u} > 2$) – logaritamska sredina polumjera

$$\bar{r} = r_{LM} = \frac{r_v - r_u}{\ln \frac{r_v}{r_u}} \quad (38)$$



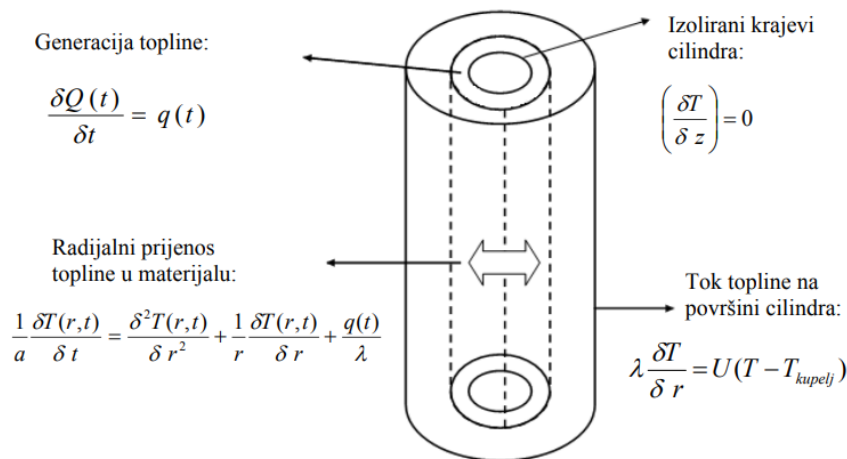
Slika 8 Izmjena topline kroz cilindričnu stijenku [17]

U slučaju odvijanja kondukcije kroz višeslojnu površinu ili cilindar, potrebno je uzeti u obzir pojedinačni toplinski otpor svakog sloja te preračunati ekvivalentnu toplinsku vodljivost [7, 17].

Naprotiv, provođenje topline u nestacionarnim uvjetima odvijanja se kada dolazi do promjene gradijenta temperature te je značajan faktor vremena izloženosti temperaturnoj promjeni. Zakon koji uzima u obzir nestacionarnos procesa i provođenje topline u smjeru x , y i z naziva se II. Fourierov zakon [17]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \nabla^2 T \quad (39)$$

gdje je α toplinska difuzivnost. U tijelu, temperaturno polje ovisi o čitavom nizu varijabli i konstanti koje nije moguće izraziti nekom diferencijalnom jednačbom te ih je potrebno definirati bezdimenzijskom analizom. Također, ovisno o vremenu izloženosti tijela višim ili nižim temperaturama razlikujemo tijela konačnih i beskonačnih dimenzija.



Slika 9 Prikaz nestacionarne kondukcije u beskonačnom cilindričnom tijelu

Promatrajući beskonačno cilindrično tijelo (odnos visine i polumjera $h / r > 50$) sa zatvorenim krajevima, gdje se toplina prenosi samo kroz plašt, temperatura se mijenja samo u radijalnom smjeru odnosno $T = T(r, t)$ (slika 9). Pa uz prisutnost unutrašnjeg izvora topline vrijedi [17, 18]:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\delta T(r, t)}{\delta t} = \frac{\delta^2 T(r, t)}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta T(r, t)}{\delta r} + \frac{q_v(t)}{\lambda} \quad (40)$$

gdje je q_v volumna generacija topline.

Odnosno bez izvora topline ($q_v = 0$):

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\delta T(r, t)}{\delta t} = \frac{\delta^2 T(r, t)}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta T(r, t)}{\delta r} \quad (41)$$

Analitičko rješenje parcijalne diferencijalne jednadžbe 40, uz početne i granične uvjete [18]:

1. Početni uvjet: $T(r, t = 0) = T_0$
2. Rubni uvjet: $T(r = R, t) = T_R$, gdje je R polumjer cilindra.
3. Uvjet simetrije: $\frac{\delta T}{\delta r}(r = 0, t) = 0$

definira se kao [17]:

$$\theta = \frac{2 \cdot J_1(\mu_1)}{\mu_1 \cdot [J_0^2(\mu_1) + J_1^2(\mu_1)]} \cdot J_0(\mu_1 \cdot X) \cdot e^{-\mu_1^2 \cdot F_0} \quad (42)$$

$$\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu}{B_i} \quad (43)$$

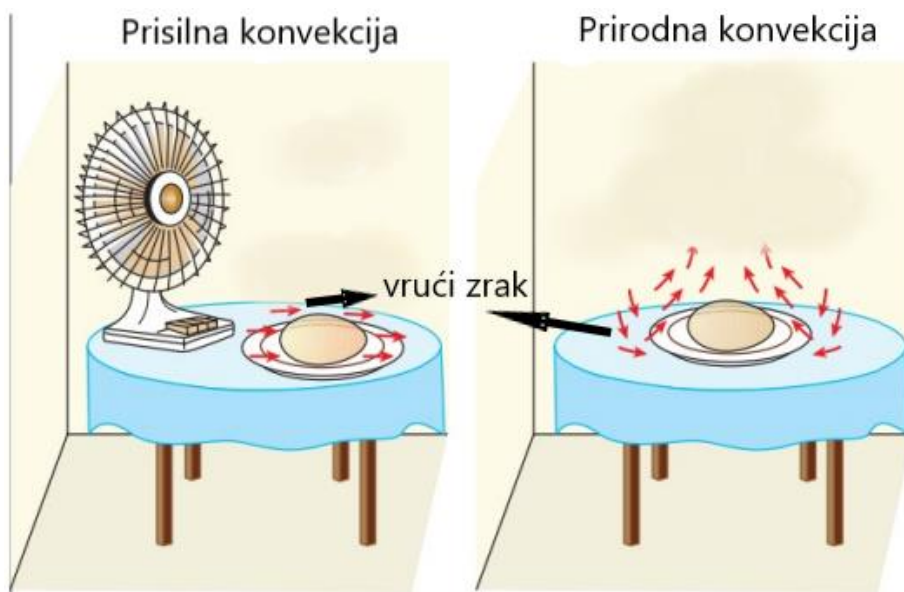
gdje su θ bezdimenzijska temperatura, J_0 i J_1 Besselove funkcije nultog i prvog reda, B_i biotova značajka, F_0 Fourierova značajka, μ konstanta (iz tablice) i $X = \frac{r}{r_0}$ bezdimenzijski položaj.

Pošto temperaturna promjena ovisi o vremenu te o vanjskom i unutarnjem otporu prijenosa topline, tok topline koja se prenosi s okoline na površinu cilindra prema zakonu očuvanja energije odgovara: $q_{okolina} = q_{tijelo}$ odnosno $q_{konv} = q_{kond}$. Izjednačavanjem Newtonovog zakona (konvekcija) i Fourierovog zakona (kondukcija) dobiva [17]:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\alpha}{\lambda} \cdot (T_p - T_f) \quad (44)$$

2.1.2.3 Konvekcija

Konvekcija ili prijenos topline miješanjem je vrtložni mehanizam prijenosa topline, gdje do prijenosa topline dolazi zbog gibanja hladnijih ili toplijih dijelova fluida između područja različitih temperatura. Karakterističan je prijenos topline kod fluida, a podrazumijeva izmjenu u masi fluida i između fluida i čvrste površine [4, 17]. Ovisno o uzroku gibanja fluida, razlikujemo prirodnu i prisilnu konvekciju (slika 10). Kod prirodne konvekcije, gibanje je uzrokovano lokalnim razlikama gustoće nastalih zbog lokalnih razlika temperatura u fluidu. Kod prisilne konvekcije, gibanje je uzrokovano vanjskim utjecajem odnosno primjenom raznih uređaja (pumpa, miješalica, ventilator) [4].



Slika 10 Prisilna i prirodna konvekcija na primjeru kuhanog jaja [4]

Konveksijski prijenos topline uključuje kombinaciju efekata kondukcije i gibanja fluida, a opisuje se jednadžbom [17]:

$$q = q_{kond.} + q_{konv.} = -\lambda \cdot \nabla T + \rho \cdot v \cdot h \quad (45)$$

gdje je ρ gustoća, v brzina strujanja fluida, a h entalpija (za realnu kapljevinu: $h = f(T, p)$). Dok se prijenos topline između čvrste površine i fluida definirata Newtonovim zakonom konvekcije:

$$Q_{konv.} = \alpha \cdot A \cdot (T_p - T_f) \quad (46)$$

gdje je α toplinska difuzivnost, A površina čvrstog tijela, T_p temperatura površine, a T_f temperatura fluida.

Općenito, proces prijenosa topline konvekcijom ovisi o fizikalnim svojstvima (λ , c_p , α , ρ i η), geometrijskim (veličina i oblik površine) i hidrodinamičkim (srednja brzina strujanja, debljina hidrodinamičkog graničnog sloja, Re) karakteristikama promatranog sustava [17].

2.1.2.4 Radijacija

Radijacija ili toplinsko zračenje je direktna je posljedica kretanja atoma i molekula sastavljenih od nabijenih čestica. To je mehanizam prijenosa topline gdje se energija prenosi elektromagnetskim valovima (ili fotonima) različitih valnih duljina između dviju površina ili tijela različitih temperatura. Za razliku od kondukcije i konvekcije, ne zahtijeva prisutnost

medija za prijenos, a intenzitet zračenja ovisi o temperaturi i valnoj duljini. Uglavnom se odvija u infracrvenom dijelu spektra.

Sva tijela mogu emitirati, apsorbirati ili propuštati toplinsko zračenje. Čvrsta tijela apsorbiraju i reflektiraju energiju zračenja svih valnih duljina, dok plinovi apsorbiraju ili reflektiraju energiju u strogo definiranom dijelu spektra. Apsolutno crno tijelo idealizirana je površina koja emitira zračenje maksimalnom brzinom danom Stefan-Boltzmannovim zakonom [4]:

$$q_0 = \sigma_0 \cdot T^4 \quad (47)$$

gdje je σ_0 Stefan-Boltzmannova konstanta ($5,77 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$). Sve stvarne površine na istoj temperaturi emitiraju manje zračenje od zračenja crnog tijela [4]:

$$q = \varepsilon \cdot \sigma_0 \cdot T^4 \quad (48)$$

gdje je ε koeficijent zračenja izveden iz stupnja crnoće. Omjer emitirane i apsorbirane energije na površini je konstantan za sva tijela i jednak je sposobnosti zračenja crnog tijela. Veza između emitirane i apsorbirane energije dana je Kirchhoffov zakon [17]

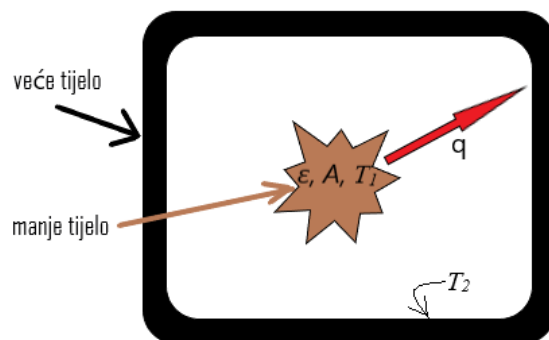
$$q = A \cdot \sigma_0 \cdot T^4 \quad (49)$$

gdje je A sposobnost apsorpcije tijela, a govori da dolazi do promjene energije zračenja sa četvrtom potencijom temperature. Ako je brzina apsorpcije zračenja veća od brzine emisije zračenja, površina dobiva energiju zračenja. Ako je obrnuto, površina gubi energiju zračenja.

Određivanje prijenosa topline zračenjem između dvije površine je kompliciranije, budući da ovisi o svojstvima površina, orijentaciji površina jedna prema drugoj i interakciji medija između površina. U slučaju da je tijelo relativno male površine zatvoreno u tijelu mnogo veće površine sa plinovitim medijem, količina prenesene topline zračenjem dana je jednadžbom [4]:

$$q = \varepsilon \cdot \sigma_0 \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (50)$$

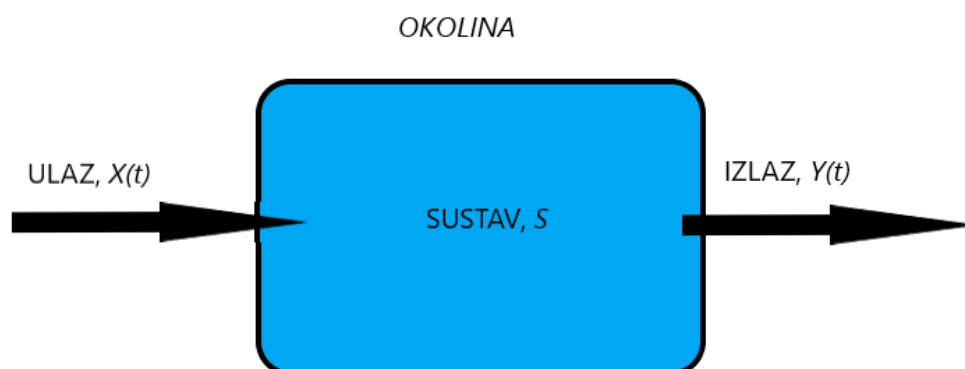
gdje je T_1 temperatura manjeg tijela, a T_2 temperatura većeg tijela.



Slika 11 Prijenos topline zračenjem između manjeg tijela zatvorenog u većem [4]

2.2 Dinamika procesa

Dinamika procesa je znanstvena disciplina koja se bavi istraživanjem i proučavanjem vremenskih promjena stanja sustava te opisivanjem osnovnih zakona njegova vladanja (slika 12). Za projektiranje i vođenje sustava unutar promatranog procesa, važno je znati kako se proces vlada pri željenim promjenama karakterističnih veličina i koliko se uspješno mogu otkloniti ili spriječiti posljedice neželjenih promjena tih veličina [19].



Slika 12 Pojednostavljeni blok dijagram procesa [19]

Za prikazivanje vođenja takvih procesa služe matematički opisi ili modeli. Koristi od matematičkog modela su višestruke, a najveći zadatak im je da omoguće bolje razumijevanje promatranih procesa. Osim toga, model služi kao osnova za analizu različitih načina vođenja procesa kako bi se odredili optimalni uvjeti za njegovu provedbu [20]. Razlikujemo dvije vrste matematičkog modela, statički i dinamički. Statički model pretpostavlja da se sustav nalazi u tzv. stacionarnom stanju odnosno u stanju u kojem se vrijednosti karakterističnih veličina s vremenom nikako ili samo neznatno mijenjaju. Skup odnosa koji se iskazuje ovim modelom vrijede samo za pretpostavljeno stanje. A pošto se u modelu ne pojavljuju derivacije veličina

po vremenu (npr. brzina, ubrzanje), vladanje sustava ne uzima u obzir promjene parametara. S druge strane, dinamički model uzima sve karakteristične veličine kao vremenski promjenjive te obuhvaća stvarnu sliku promatranog procesa u prostoru i vremenu [19].

Dinamika realnog procesa/sustava određuje se na temelju dobivenih podataka tijekom promjene izlazne veličine ili varijable Y u vremenu, koja se događa kao posljedica na promjenu ulazne veličine ili varijable X ili u . U općem slučaju veličine skupova X i Y mijenjaju se s vremenom te se često označavaju kao vremenske funkcije $X(t)$ i $Y(t)$. Pošto svaki stvarni sustav ima beskonačno mnogo svojstava, potrebno je prije početka samog istraživanja odrediti koji će se ulazni i izlazni parametri promatrati [19].

Većinu procesa u kemijskoj industriji moguće je opisati pojednostavljenim dinamičkim modelima i to: modelom procesa prvog reda, modelom procesa drugog reda i modelom integrirajućeg procesa [20]. Cilj svih navedenih modela je isti, ostvariti maksimalnu produktivnost i kvalitetu proizvoda uz minimalne troškove proizvodnje i utjecaja na okoliš.

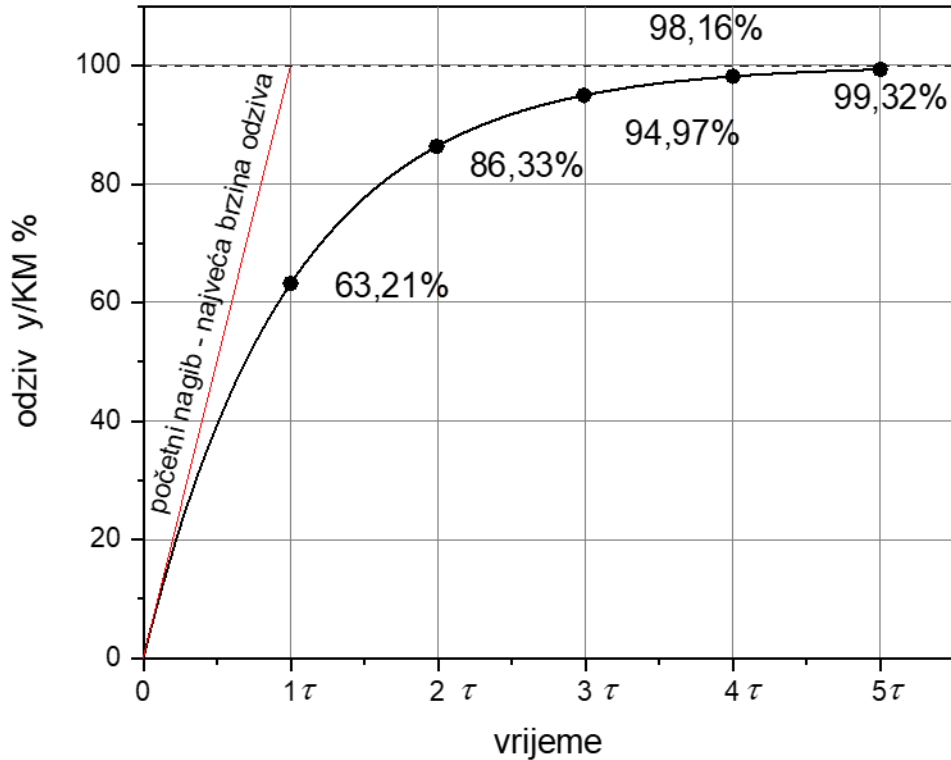
2.2.1 Proces prvog reda

Model procesa prvog reda općenito se definira običnom, nehomogenom linearnom diferencijalnom jednačinom s konstantnim koeficijentima:

$$\tau \cdot \frac{dy}{dt} + y = K \cdot u \quad (51)$$

gdje je y izlazna veličina, u ulazna veličina, τ vremenska konstanta procesa, a K statička osjetljivost procesa [20]. Vremenska konstanta procesa τ je mjera brzine odziva. Odnosno, može se definirati kao vrijeme potrebno da odziv poprimi 63,2 % konačne vrijednosti nakon skokovične promjene ulazne veličine. Što je manji τ , odziv procesa je brži. S druge strane, statička osjetljivost procesa K govori o tome koliko će se ukupno u konačnici promijeniti izlazna veličina procesa za određenu promjenu ulazne veličine:

$$K = \frac{\Delta y}{\Delta u} = \frac{\Delta y}{M} \quad (52)$$



Slika 13 Odziv procesa prvog reda [20]

Rješavanjem diferencijalne jednačbe 51 primjenom Laplaceovih transformacija, dobiva se odzivna funkcija koja opisuje ovisnost izlazne veličine y o vremenu za određenu promjenu ulazne veličine u (slika 13):

$$y(t) = K \cdot M \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (53)$$

gdje je M iznos pobude. U ovom modelu, brzina odziva je najveća u trenutku promjene ulazne veličine ($t = 0$), a odzivna krivulja se asimptotski približava konačnoj vrijednosti [19, 20].

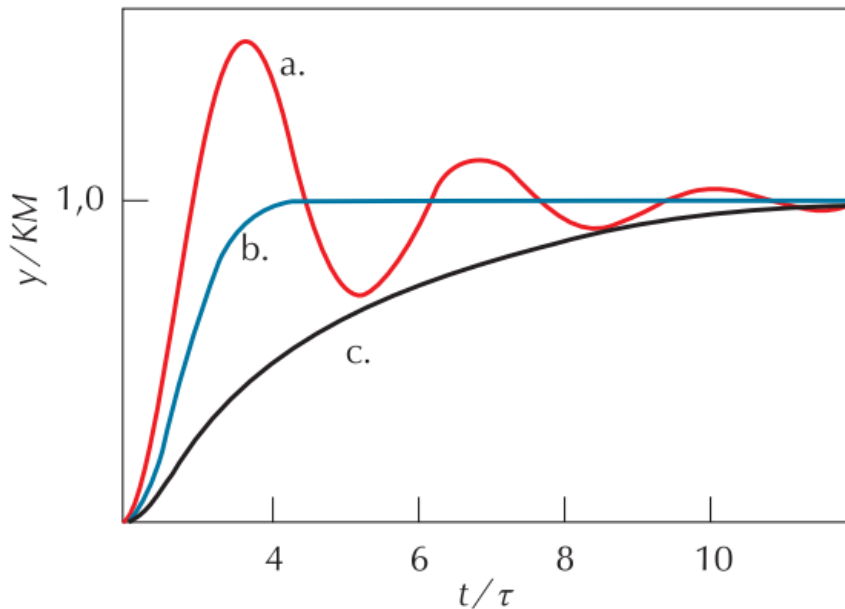
2.2.2 Proces drugog reda

Velik broj realnih procesa ne može se opisati modelom procesa prvog reda. Razlog tome je što se većina takvih procesa sastoji od nekoliko jediničnih procesa povezanih serijski ili paralelno. U ovom slučaju, procesi se opisuju modelom drugog ili višeg reda [20].

Model procesa drugog reda definira se diferencijalnom jednačbom drugog reda:

$$\tau^2 \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} + 2\xi \cdot \tau \cdot \frac{dy}{dt} + y = K \cdot u \quad (54)$$

gdje je ξ bezdimenzijski koeficijent prigušenja [20]. Sam oblik odziva ovisi o numeričkoj vrijednosti ξ , što je on veći, odziv procesa je tromiji. Pa vrijedi da je vladanje procesa prigušeno kada je $\xi > 1$, kritično prigušeno kada je $\xi = 1$, neprigušeno kada je $0 \leq \xi < 1$, a nestabilno kada je $\xi < 0$ (slika 14) [20].



Slika 14 Neprigušeni (a.), kritično prigušeni (b.) i prigušeni (c.) odziv procesa drugog reda [20]

Promatrajući krivulje na slici 14, neprigušene procese drugog reda karakteriziraju prebačaji ili nadvišenja te oscilacije koje se ne javljaju kod prigušenog i kritično prigušenog procesa. Usporedivši odzive procesa prvog (slika 13) i drugog reda (slika 14) na skokomičnu promjenu ulazne veličine, može se vidjeti da kod oba slučaja nakon određenog vremena procesi dosežu ustaljeno stanje koje je ujedno i novo ravnotežno stanje. Takvi procesi nazivaju se samoregulirajući procesi. Razlika između ovih procesa je da se kod procesa drugog (i višeg) reda najveća brzina odziva javlja nakon nekog vremena odnosno u točki infleksije odzivne krivulje [19, 20].

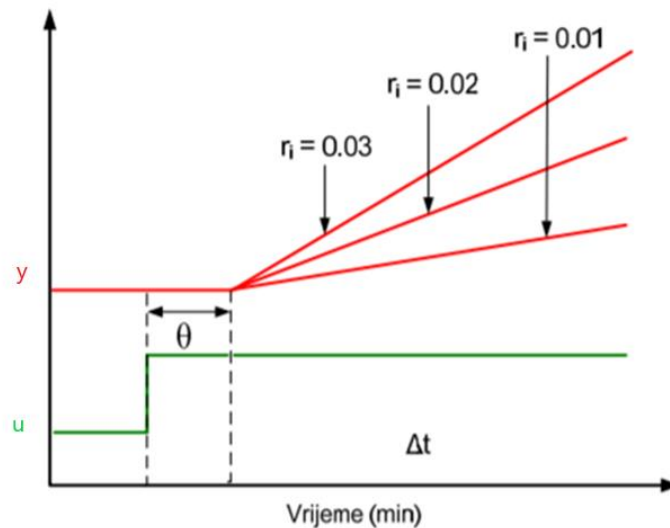
2.2.3 Proces nultog reda

Procesi nultog reda poznati su i pod nazivom integrirajući procesi. To su procesi kod kojih se novo ustaljeno stanje ne dostiže, već izlazna veličina nastavlja rasti odnosno padati ovisno o smjeru promjene ulazne veličine. Model se definira jednačinom [20]:

$$\frac{dy}{dt} = K \cdot u \quad (55)$$

S obzirom da se u procesu nultog reda ne doseže novo ustaljeno stanje, vremenska konstanta τ se ne može definirati. U tom slučaju, statičku karakteristiku procesa predstavlja nagib pravca poznat i pod nazivom integracijska brzina r_i , a govori o brzini promjene izlazne veličine (slika 15):

$$r_i = \frac{\frac{\Delta y}{\Delta t}}{\Delta u} \quad (56)$$



Slika 15 Odziv procesa nultog reda

Na slici 15, može se vidjeti promjenom ulazne veličine dolazi do stalnog raste izlazne veličine te proces ne dolazi u novo ravnotežno stanje. Međutim, kod integrirajućih procesa, ustaljeno stanje moguće je postići pri pulsnoj promjenu ulazne veličine, pri čemu se ulazna pobuda vraća na početnu vrijednost [20].

Pored vremenske konstante τ i statičke osjetljivosti K , treći karakteristični procesni parametar koji definira promatrani proces naziva se mrtvo vrijeme θ . Mrtvo vrijeme je vrijeme potrebno da nakon promjene ulazne veličine, započinje promjena odnosno odziv izlazne veličine. Može se pojaviti kod svih navedenih modela, a određuje se mjerenjem vremena od trenutka izazivanja pobude do pojave odziva na tu pobudu. Mrtvo se vrijeme smatra jednim od većih problema kod vođenja procesa jer bez odziva nema niti povratne informacije o stanju procesa, pa ne može započeti korekcijsko djelovanje. Može ga uzrokovati tuljac na mjernom osjetilu ili senzoru te udaljenost osjetila od mjesta nastanka promjene u procesu, a teško se može izbjeći [19, 20].

2.3 Mjerenje temperature

Temperatura, T [$^{\circ}\text{C}$, K], je jedna od osnovnih fizikalnih veličina u proučavanju toplinskih pojava, a može se definirati kao veličina koja opisuje toplinsko stanje i sposobnost tvari da izmjenjuju toplinu s okolinom. Nulti zakon termodinamike govori da ako su dva sustava u termičkoj ravnoteži s trećim, onda su sva tri sustava međusobno u termičkoj ravnoteži.

Da bi se temperatura mogla kvantitativno uspoređivati, potrebno je pronaći svojstva tijela ili procesa koja se mijenjaju s temperaturom i koja se mogu mjeriti. Kod prvih eksperimenata za mjerenje odnosno uspoređivanje temperature, kao osnovno svojstvo promatrala se promjena volumena nekog čvrsto, kapljevitog ili plinovitog tijela. S povišenjem temperature, tijela se najčešće rastežu. Volumen plinovitih tijela najviše se povećava s povišenjem temperature pod stalnim tlakom, manje kapljevita tijela, a najmanje čvrsta tijela.

Kroz povijest, nizom eksperimenata u kojima su promatrana razna svojstva koja se mijenjaju promjenom temperature (npr. promjena duljine, tlaka, električnog otpora ili intenziteta i frekvencije elektromagnetskog zračenja), izrađeni su mjerni instrumenti ili pretvornici temperature poznati kao termometri [1].

2.3.1 Otporni termometar

Otporni termometri, poznati i kao RTD (eng. resistance temperature detectors), su vrste termometra koje mijenjaju električni otpor materijala/detektora kada se promijeni temperatura. Opremljeni su sa senzorskim elementom od platine (Pt), nikla (Ni) ili bakra (Cu) čiji električni otpor približno linearno raste s porastom temperature. Otpor senzora može se izmjeriti na dva načina, izravnim propuštanjem male konstantne struje kroz senzor ili spajanjem senzora u mjerni most (koji je također potrebno napajati konstantnim naponom). U svakom slučaju potrebno je osigurati da je struja koja protječe kroz senzor dovoljno mala kako ne bi došlo do samozagrijavanja senzora (tzv. Jouleova toplina). Ova vrsta termometra upotrebljava se u širokom rasponu temperatura od -200 do oko 800 $^{\circ}\text{C}$. Termometar sa senzorom od platine koristi se za mjerenje temperature u intervalu od -200 do 800 $^{\circ}\text{C}$, sa senzorom od nikla u intervalu od -50 do 250 $^{\circ}\text{C}$, a sa senzorom od bakra u intervalu od -50 do 200 $^{\circ}\text{C}$. Prednosti ove vrste termometra su dobra točnost, mogućnost mjerenja vrlo malih razlika temperature, gotovo linearne karakteristike i stabilnost instrumenta. Nedostatak je mala promjena otpora s temperaturom, što zahtijeva visoku osjetljivost ostatka mjerne opreme [21].

Veličina i oblik senzora mogu značajno varirati, što rezultira u promjeni brzine odziva odnosno same dinamike senzora. Naziv tipa senzora, npr. Pt-100, daje nam dvije važne informacije o senzoru. Pt označava da je senzor napravljen od elementa platine, a 100 označava da ima otpor od 100 Ω na temperaturi od 0 °C. Na temelju toga, ovisno o materijalu senzora i otpornost, možemo razlikovati razne vrste otpornih termometra. Vrijednosti otpora prema temperaturi i tolerancija za senzore od platine su standardizirane. Zbog tog razloga, najčešće korišteni otporni termometri sadrže senzor od platine, a dostupni su u obliku Pt-100, Pt-250, Pt-500 i Pt-1000.



Slika 16 Pt-100 termometar [22]

Zbog izvrsne stabilnosti, točnosti i ponovljivosti, najpoznatiji i najčešći izbor za mjerenje temperature je Pt-100 otporni termometar (slika 16). Također, Pt-100 je relativno otporan na električne smetnje i stoga prikladan za mjerenje temperature u industrijskim procesima i laboratorijima, posebno oko motora, generatora i druge visokonaponske opreme. Koristi se kod konfiguracije strujnog kruga s tri ili četiri žice, gdje se otpor provedene žice mjeri i kompenzira instrumentom koji prihvaća konfiguracije sa tim žicama. Za razliku od Pt-100, Pt-1000 ima puno veći otpor, prikladan je za uporabu s konfiguracijom strujnog kruga s dvije žice koje troše manje energije. Pošto je potrošnja energije niža, proizvodi se manje topline i stoga su manje podložni pogreškama uzrokovanim samozagrijavanjem [22].

2.3.2 Termistor

Termistori su vrste otpornika izrađenih od poluvodičkog materijala čiji otpor znatno ovisi o temperaturi. Sastoje se od metalnih oksida, veziva i stabilizatora, prešani su u pločice i zatim izrezani na komade, te su nakon toga ostavljeni u obliku diska ili u nekom drugom obliku. Jako su osjetljivi na promjene temperature te pokazuju velike promjene otpora u odnosu na male promjene temperature. Ovisnost otpora o temperaturi se u užem rasponu temperatura mijenja se eksponencijalno i ovisi o točnom sastavu materijala termistora koji definira

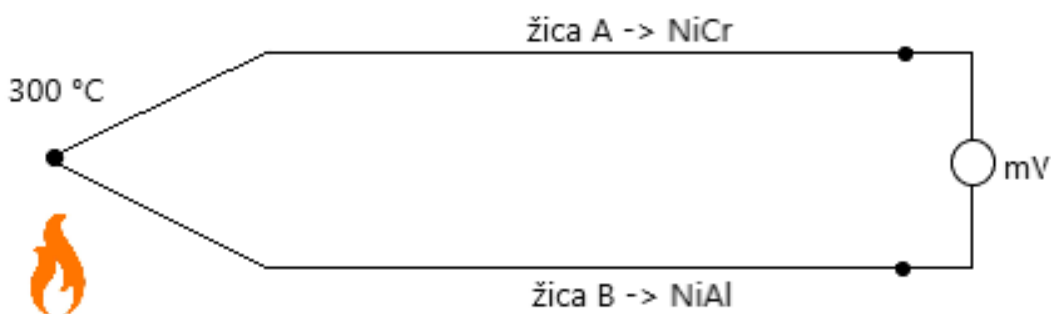
proizvođač. Ovisno o vrsti elementa, otpor se može povećati ili smanjiti pri zagrijavanju. Na temelju toga, razlikujemo dvije vrste termistora, PTC i NTC [23].

PTC termistor ima pozitivni temperaturni koeficijent te temperatura povećava otpor odnosno smanjuje vodljivost materijala. Drugim riječima, vrijedi činjenica da otpor raste s porastom temperature. PTC termistor često je izrađen od silicija (silistor) ili od polikristalnog keramičkog materijala dopiranog da postane poluvodič. U oba slučaja, s povećanjem temperature postaju otpornija na protok struje, te su zbog njihovih svojstava korisna za zaštitu od prekomjerne struje. S druge strane, NTC termistor najčešća je korištena vrsta termistora, koja ima negativni temperaturni koeficijent otpora te se otpor smanjuje s porastom temperature. NTC termistor se sastoji keramičkog materijala dobivenog termičkom obradom mljevenih prašaka oksida mangana, nikla, bakra, kobalta ili željeza pomiješanih sa vezivom. Klasificirani su prema otporu na 25 °C, vremenu potrebnom za odziv na promjenu temperature i omjeru snage s obzirom na struju [23, 24].

Svi termistori su izdržljivi čvrsti uređaji, jeftini za proizvesti, pa imaju širok raspon upotrebe. PTC termistori, najčešće se koriste u samoregulirajućim grijačima i u motoru za ograničenje struje paljenja. NTC termistori obično se koriste kao komponente digitalnih termometara i senzora koji reguliraju napajanje uređaja na temelju temperature [23, 24].

2.3.3 Termopar

Termopar je sastavljen od dva različita, međusobno spojena električna vodiča. Služi nam za mjerenje temperature, a napon koji daje ovisi o temperaturi tzv. toplog i hladnog spoja. Napon termopara ovisi i o vrsti spojenih materijala što je opisao fizičar Thomas Johann Seebeck 1822. godine. Seebeckov efekt definira se kao termoelektrična pojava, tj. pojava električnog napona u električnom strujnom krugu sastavljenom od dviju različitih vodiča kada im se spojevi nalaze na različitim temperaturama. Zagrijavanjem ili hlađenjem jednog spojišta, kao rezultat se javlja promjena napona koja je funkcija razlike temperature.



Slika 17 Shema termopara K tipa pri temperaturi vrućeg spojišta od 300 °C, dok je temperatura hladnog spojišta (desno, •, spoj za bakrenim vodičima voltmetra) na temperaturi od 0 °C. Ako je temperatura hladnog spojišta različita od 0 °C, potrebno je korigirati rezultat mjerenja.

Za izradu termopara najčešće se uzimaju dvije metalne žice sa što većom osjetljivošću odnosno koje na određenom temperaturnom području daju najveći napon (slika 17). Ovisno o mogućim kombinacijama metalnih žica razlikuju se radna područja termopara i osjetljivost termopara (promjena napona s promjenom temperature). Maksimalna moguća temperatura ovisi i o promjeru žice, te termopar s vrlo tankom žicom ne može mjeriti visoke temperature. Na temelju navedenog, temperaturni interval njegove primjene je od – 180 do 1800 °C. Spoj termopara izvodi se lemljenjem dvaju metala jer legura za lemljenje ne utječe na mjerenje ili varenjem dvaju metala da se ukloni problem niskog tališta legure za lemljenje. Za mjerenje nije dovoljno samo spojiti voltmetar, već je i potrebno provesti kompenzaciju hladnog spojišta [25].

Odabir vrste termopara najčešće ovisi o temperaturnom području mjerenja i osjetljivosti termopara, otpornosti i kompatibilnosti s postojećom opremom. Također je potrebno uzeti u obzir kemijsku inertnost i magnetičnost materijala žica. Prema izvedbi, termoparove dijelimo na one u žičnom ili u obliku sonde. Pri izboru potrebno je odabrati i odgovarajući tip konektora, „standardni“ s okruglim nožicama ili „minijaturni“ s plosnatim nožicama.

K žuti NiCr NiSi	J crni Fe CuNi	E ljubičasti NiCr CuNi	T plavi Cu CuNi	N narančasti NiCrSi NiSi

Slika 18 Vrste i boje konektora [25]

Najjednostavnija vrsta termopara je zavareni žični spoj (slika 18). Sastoji se od dvije žice zavarene na spojištu. Pošto su varovi izloženi mediju, ne mogu se upotrebljavati s medijima koji uzrokuju koroziju i oksidaciju legure od koje je termopar izrađen. Budući da je ova vrsta termopara malog promjera i ima brzi odziv, dobra je za mjerenje temperature plinova [25].

2.3.4 IR termometar

Svako tijelo emitira određenu količinu infracrvenog (IR) zračenja (zakon zračenja crnog tijela, poglavlje 2.1.2.4). IR termometar je uređaj koji mjeri intenzitet emitiranih IR zraka (često u području valnih duljina od 8-14 μm) tijela da bi mu se odredila temperatura. Poznati je i kao laserski ili bezkontaktni termometar te kao temperaturni pištolj, kako bi se opisala sposobnost uređaja da temperaturu mjeri iz daljine (slika 19).



Slika 19 IR termometar

Ova vrsta termometra koristi leću za fokusiranje emitiranih IR zraka na detektor. Detektor se sastoji od serijski ili paralelno povezanih termoparova. Kada IR zrake dođu do površine detektora, zrake se apsorbiraju i pretvaraju u toplinu. Kao rezultat dobiva se napon sloga termoparova koji je proporcionalan upadnom IR zračenju. Uređaj koristi dobivene podatke za određivanje temperature, a očitano temperaturu prikazuje na zaslonu [26]. Rad uređaja temelji se na Stefan-Boltzmannovom zakonu, koji govori da je snaga zračenja proporcionalna četvrtoj potenciji temperature (jednadžba 47).

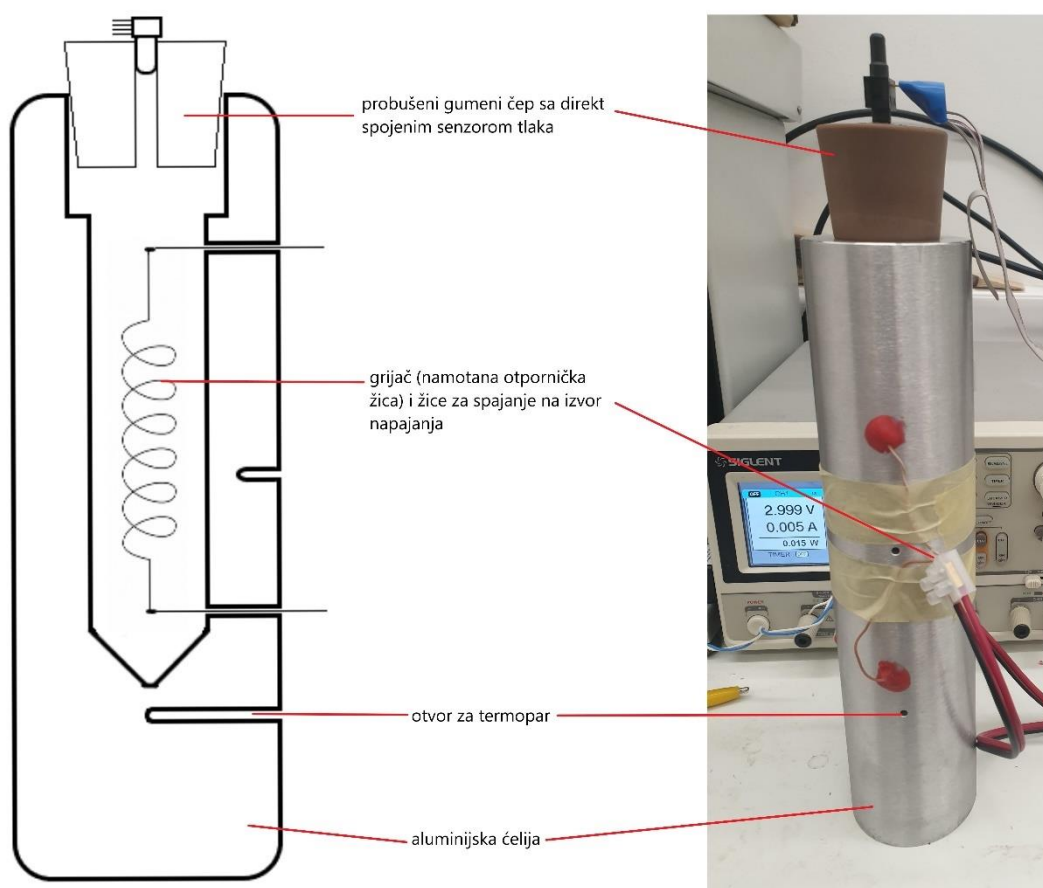
IR termometri se koriste pri mjerenju temperature raznih industrijskih okruženja te u okolnostima kada je predmet lomljiv i opasno mu se približiti ili kada druge vrste termometara nisu praktične. Najvažniji čimbenici koji utječu na odabir termometra su točnost, emisivnost tijela, temperaturni raspon mjerenja i brzina očitavanja. Koriste se u širokom rasponu temperatura, primjerice tijekom provjere mehaničke ili električne opreme zbog mogućeg pregrijavanja, provjere temperature grijača ili pećnice za kontrolu i kalibraciju te praćenje materijala u procesima koji uključuju grijanje ili hlađenje [26].

3. Eksperimentalni dio

3.1 Aparatura

U laboratoriju je sastavljena jednostavna i jeftina aparatura za mjerenje toplinskog kapaciteta praškastih uzoraka. Omogućuje izvršavanje mjerenja u kraćem vremenu što pridonosi većoj produktivnosti laboratorija. Aparatura se sastoji od metalne ćelije za mjerenje, senzora tlaka, PicoLog TC-08 uređaja, laboratorijskog izvora napajanja Siglent SPD3303s i prijenosnog računala.

3.1.1 Ćelija za mjerenje



Slika 20 Metalna ćelija

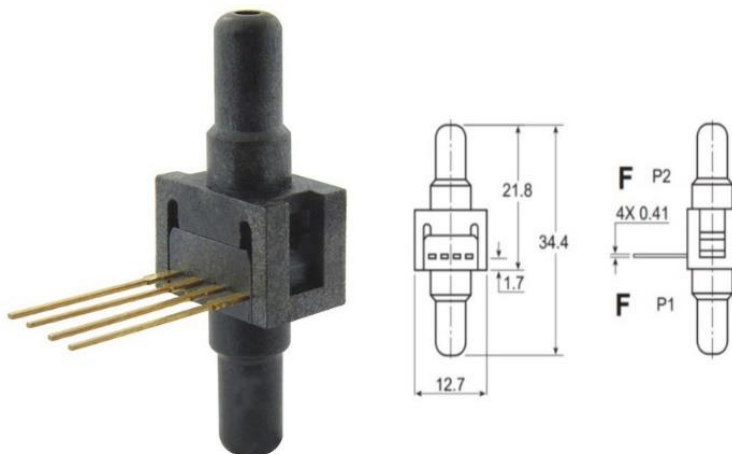
Kao ćelija služi aluminijski (Al) blok obložen izolacijskim materijalom, visine 26 cm i promjera 52 mm. Sa bočne strane ćelije probušene su dvije rupice promjera 2,5 mm (slika 20).

Kroz rupice je provedena bakrena žica spojena sa namotanom otporničkom Kanthal[®] žicom promjera 0,6 mm, koja služi kao grijač. Grijač je namješten na sredinu Al-bloka, a rupice su zatvorene plastelinom. Gornja, otvorena strana Al-bloka zatvorena je probušenim gumenim čepom promjera rupice 3 mm kroz koji je direktno spojen senzor tlaka.

3.1.2 Senzor tlaka

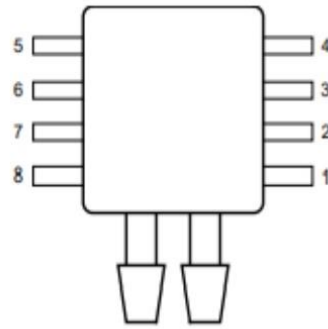
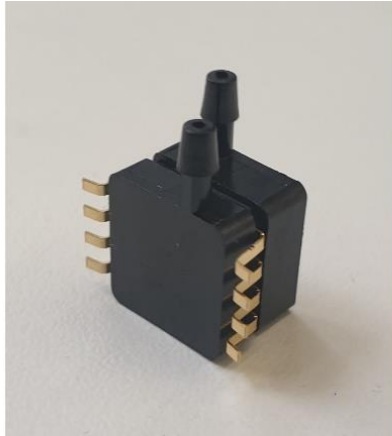
Kao senzori tlaka koriste se diferencijalni mjerni pretvornici tlaka, MPXV2010DP i Honeywell 26PCCFA6D. Oba senzora su senzori male snage, a sadrže električne priključke koji zajedno tvore Wheatstonov most. Imaju visoku pouzdanost i omogućuju točno i precizno mjerenje.

Senzor tlaka Honeywell 26PCCFA6D je silikonski senzor tlaka sa dva ulaza (P1 i P2) i četiri električna priključka. Daje linearan izlazni signal (napon) u mV koji je proporcionalan nastaloj razlici tlaka. Ograničen je za mjerenje medija koji ne napada polimerne materijale (npr, silikon, EPDM, neoprenske brtve). Dizajniran je za rad na tlaku od ± 15 psi (*eng.* pound per square inch) odnosno ± 103.42 kPa, području napajanja napona od 10 do 16 V/DC i u temperaturnom rasponu od -40 do 85 °C.



Slika 21 Diferencijalni senzor tlaka Honeywell 26PCCFA6D

Senzor tlaka MPXV2010DP je silikonski senzor tlaka s dva ulaza (P1 i P2) i osam električna priključka. Sadrži jednu monolitnu silikonsku matricu s integriranim mjerjačem naprezanja i mrežom otpornika u tehnici tankog filma. Daje vrlo precizan i linearan izlazni signal (napon) u mV, koji je proporcionalan nastaloj razlici tlaka. Senzor je dizajniran za mjerenje tlaka ± 10 kPa, u temperaturnom rasponu od -40 do 125 °C i području napajanja napona od 1 do 16 V/DC.



Slika 22 Diferencijalni senzor tlaka MPXV2010DP

3.1.3 Siglent SPD3303s

Siglent SPD3303s je izvor napajanja koji opskrbljuje trošila/uređaje istosmjernom električnom strujom.



Slika 23 Siglent SPD3303s

To je uređaj sa linearno programiranim DC napajanje maksimalne izlazne snage od 195 W. Sadrži tri izlaza; dva posebna izlaza sa podesivim vrijednostima napona (0 – 30 V) i struje (0 – 3 A) te jedan izlaz sa konstantnim naponom od 2.5 V, 3.3 V ili 5 V. Serijske i paralelne funkcije u uređaju omogućuju kombiniranje dva izlaza u jedan s većom izlaznom snagom što proširuje raspon same primjene. Uređaj pruža mogućnost postavljanja vrlo slabe struje (min. 1 mA), ima male smetnje, visoku stabilnost, preciznu kontrolu te brzo vrijeme odziva. Posjeduje

izlaznu zaštitu od kratkog spoja i preopterećenja zbog čega se može koristiti u proizvodnji i razvoju.

Zbog visoke preciznosti i prilagodljivog napajanja koristi se za različite potrebe eksperimenta. Tijekom izrade ovog rada uporabljen je za pobudu senzora tlaka te kontrolu snage i vremena grijanja/hlađenja uzorka.

3.1.4 PicoLog TC-08

PicoLog TC-08 je uređaj za brzo i precizno prikupljanje i bilježenje podataka tijekom mjerenja.



Slika 24 PicoLog TC-08

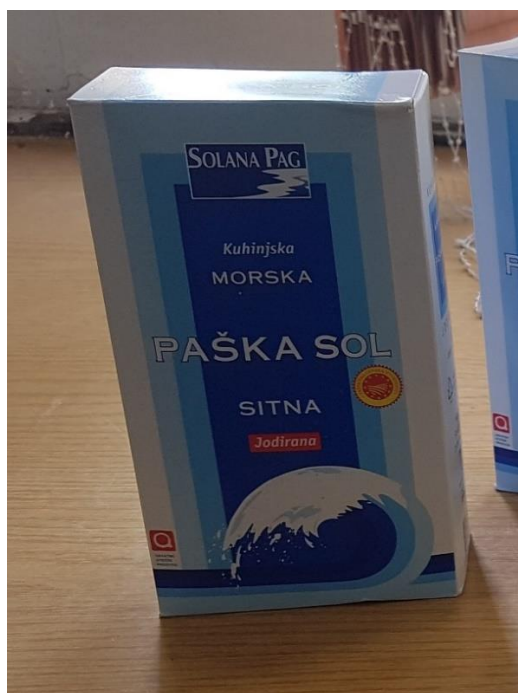
Uređaj se koristi za vrlo jednostavno mjerenje podataka priključivanjem odgovarajućih senzora. Sadrži osam ulaza koji omogućuju istovremeno mjerenje osam analognih naponskih signala. Podržava mjerenje temperature sa svim vrstama termopara ili termoelementa, a vrsta ili tip termopara utječe na mjereni temperaturni raspon. Na primjer, spajanjem popularnog termopara K tipa, TC-08 uređaj bilježi promjenu temperature od 0,025 °C u temperaturnom rasponu od – 250 do 1370 °C. Spajanjem senzora sa naponskim ili strujnim izlazom, moguće je mjerenje širokog raspona signala (± 50 mV, ± 500 mV, ± 5 V i 4 – 20 mA).

Zbog brzog i točnog prikupljanja podataka, tijekom ovog rada, TC-08 uređaj se koristi za praćenje promjene tlaka i temperature u dvjema ćelijama i izolaciji.

3.2 Uzorak

3.2.1 Kuhinjska sol - „Paška sol“

„Paška sol“ je morska sol dobivena iz morske vode Paškog zaljeva na otoku Pagu kontinuiranim ulijevanjem u sustav bazena za isparavanje, sve do kristalizacije. Sitna morska sol ima oblik pravilnih malih kristala kubičnog habitusa i bijele boje. Većina kristala je veličine od 1 mm pa tako > 98 % svih kristala prolazi kroz sito promjera 1,3 mm. U svojem sastavu sadrži natrijev klorid (NaCl) > 98,0 %, vodu < 0,40 %, magnezij (Mg) između 0,02 – 0,20 %, kalcij (Ca) između 0,01 – 0,10 %, kalij (K) > 0,02 %, arsen (As) < 0,25 mg/kg, kadmij (Cd) < 0,25 mg/kg, olovo (Pb) < 0,20 mg/kg i živu < 0,10 mg/kg. Gustoća soli je 2,16 g cm⁻³.

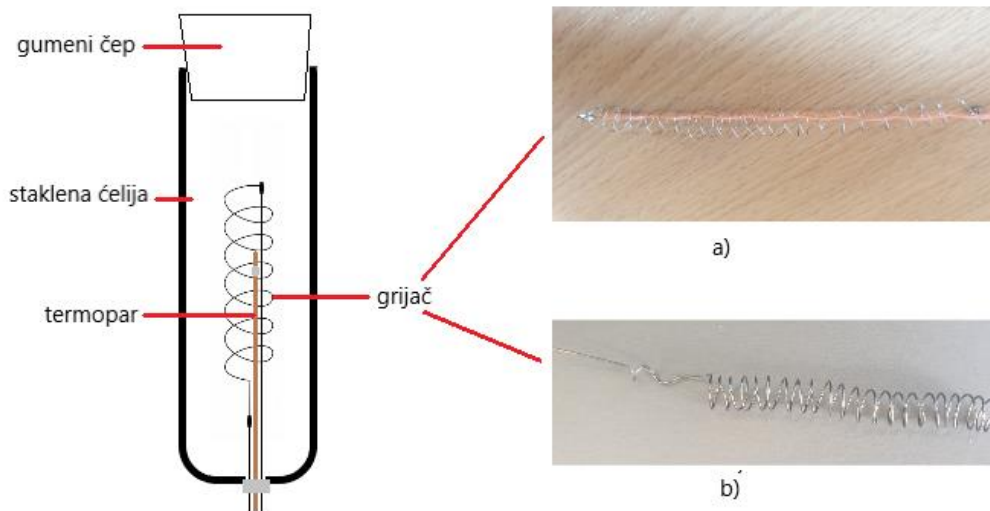


Slika 25 "Paška sol" – sitna kuhinjska sol

3.3 Postupci provedenih ispitivanja

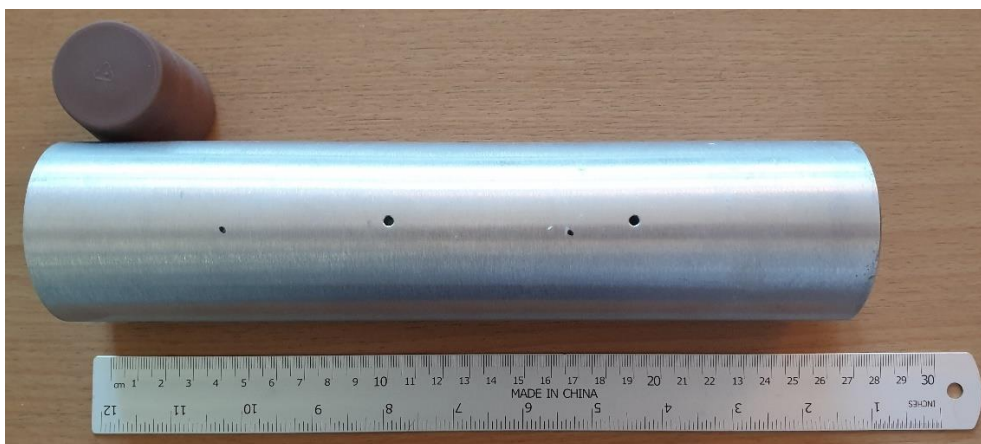
3.3.1 Rad termopara

Ispitivanja su se provela u klimatiziranim uvjetima i dvjema ćelijama za mjerenje, debljine grijača od 0,2 mm i 0,6 mm. Kao ćelija služi staklena bočica visine 127 mm i promjera 28 mm, kroz koju je sa donje strane probušena rupica promjera 6 mm (slika 26).



Slika 26 Staklena ćelija sa a) grijačem debljine 0,2 mm i otpora 17,8 Ω i b) grijačem debljine 0,6 mm i otpora 3,12 Ω

Kroz rupicu je provedena bakrena žica spojena sa namotanom otporničkom Kanthal[®] žicom koja služi kao grijač i termopar K-tipa za mjerenje temperature uzorka. Nakon toga su se grijač i termopar namjestili na sredinu bočice, a rupica je zatvorena vrućim ljepilom. Ćelija je napunjena uzorkom kuhinjske soli i zatvorena gumenim čepom te stavljena u Al-blok obložen izolacijskim materijalom (slika 27).



Slika 27 Al-blok obložen izolacijskim materijalom

Na uređaj za prikupljanje podataka PicoLog TC-08 spojena su dva termopara K-tipa koja služe za mjerenje temperaturu određenog dijela aparature. Prvi termopar nalazi se u staklenoj ćeliji, a drugi u stijenki Al-bloka. Za kontroliranje snage samog grijanja, grijač ćelije spojen je na izvor napajanja istosmjernom strujom, Siglent SPD3303s.

Ćelija debljine grijača od 0,2 mm napunjena je uzorkom mase 73,14 g, a ćelija debljine grijača od 0,6 mm sa uzorkom mase 75,39 g.

3.3.2 Baždarenje senzora tlaka

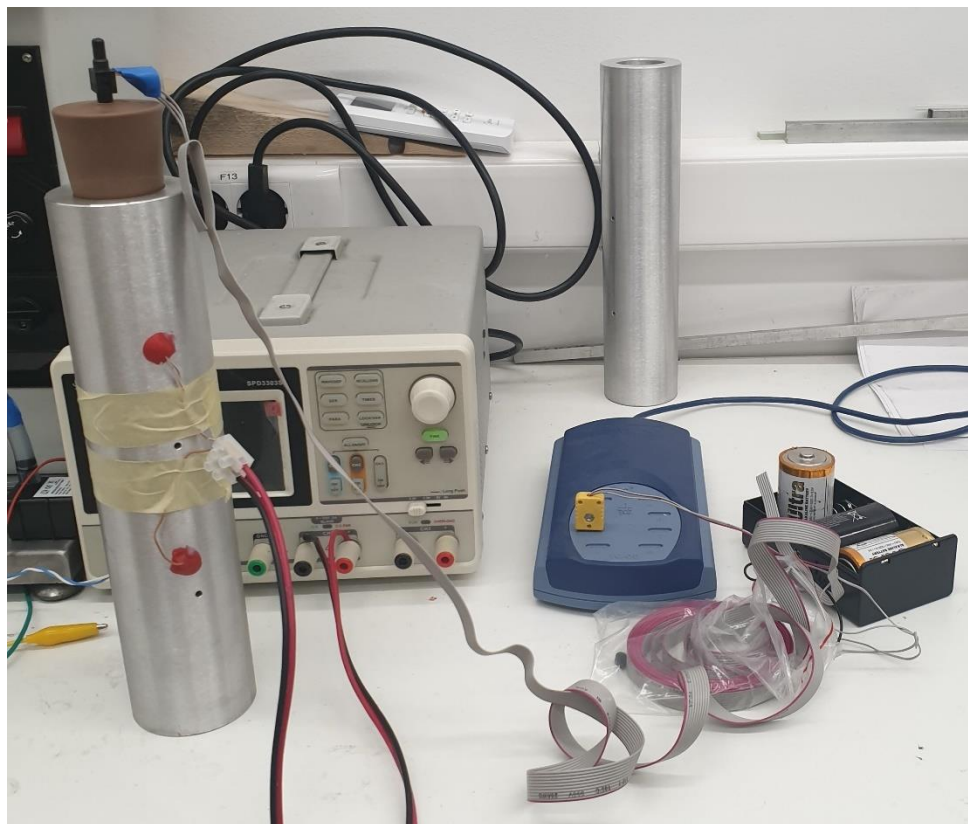
Ispravnost rada diferencijalnih senzora tlaka Honeywell 26PCCFA6D i MPXV2010DP provjerena je improviziranim U-manometrom koji se sastoji od stalka na koji je pričvršćena gumena cijev napunjena vodom i metar koji služi kao mjerilo za očitavanje promjene visine stupca vode u cijevi. Ulaz P1 oba dva senzora tlaka spojen je na jedan otvor gumene cijevi, a sa vodom napunjena medicinska injekcija na drugi otvor. Četiri električna priključka oba senzora spojena su lemlicom na četiri žice flah kabla promjera 1,27 mm koje podnose maksimalnu temperaturu od 105 °C i maksimalno napajanje napona od 300 V. Prvi i treći električni priključci spojeni su na dvije baterije ukupnog napona od 3,118 V koje služe kao kemijski izvora struje, a drugi i četvrti priključci na uređaj za prikupljanje podataka PicoLog TC-08.

Ulaz P2 senzora tlaka ostao je nespojen. Senzor tlaka Honeywell 26FCCFA6D je osjetljiv mjerni pretvornik koji ima mjerni opseg $\pm 1,034$ bar, što odgovara razlici tlakova od ± 10 m stupca vode. Senzor MPXV2010DP posjeduje veću osjetljivost i ima mjerni opseg od ± 10 kPa.

3.3.3 Propusnost ćelije za mjerenje

Ispitivanja su se provela u metalnoj ćeliji obloženoj izolacijskim materijalom (slika 20). Ulaz P1 senzora tlaka Honeywell 26PCCFA6D direktno je spojen na probušeni gumeni čep ćelije, a ulaz P2 ostaje nespojen što znači da na rezultate mjerenja utječe promjena atmosferskog tlaka i temperature u laboratoriju. Prvi i treći električni priključci senzora spojeni su na tri baterije ukupnog napona od 4,66 V koje služe kao kemijski izvor struje. Drugi i četvrti električni priključci senzora spojeni su na uređaj za prikupljanje podataka PicoLog TC-08 koji

izmjereni izlazni signal (napon) šalje na prijenosno računalo. Žice grijača spojene su na izvor napajanje istosmjerne struje Siglent SPD3303s koji služi za kontrolu snage napajanja grijača.



Slika 28 Sastavljena aparatura sa spojenom metalnom ćelijom

3.3.4 Uzorak

Mjerenje je provedeno sa 150,99 g uzorka kuhinjske soli.

Aparatura je spojena na način prikazan na slici 28. Metodom vaganja na odsip, metalna ćelija napunjena je do vrha uzorkom i čepom dobro zatvorena.

Ispitivanja su se provela sa metalnom ćelijom pod utjecajem uvjeta u laboratoriju i izoliranom u kutiji od stiropora sa (slika 29a) i bez (slika 29b) šamotnih ploča kao dodatni izolacijski materijal. Stavljanjem ćelije u kutiju, smanjuje se utjecaj atmosferskog tlaka i temperature u laboratoriju na rezultate mjerenja. U stijenku ćelije, naknadno je stavljen termopar K-tipa za praćenje promjene temperature ćelije uzrokovane tijekom pobude signala.



a)



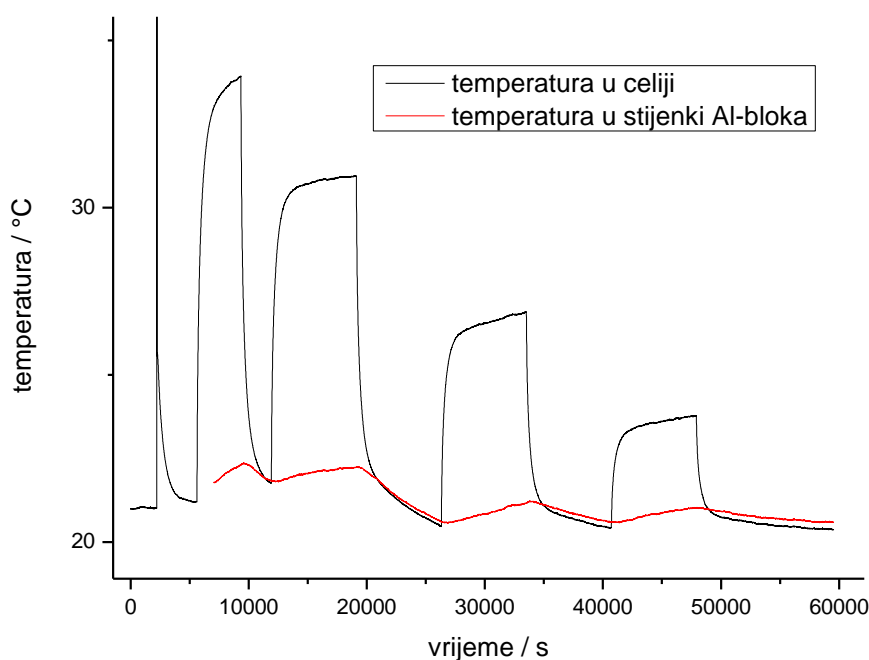
b)

Slika 29 Prikaz metalne ćelije u kutiji od stiropora a) sa i b) bez šamotnih ploča za izolaciju

4. Rezultati

4.1 Rad termopara

4.1.1 Staklena ćelija sa grijačem debljine 0,2 mm

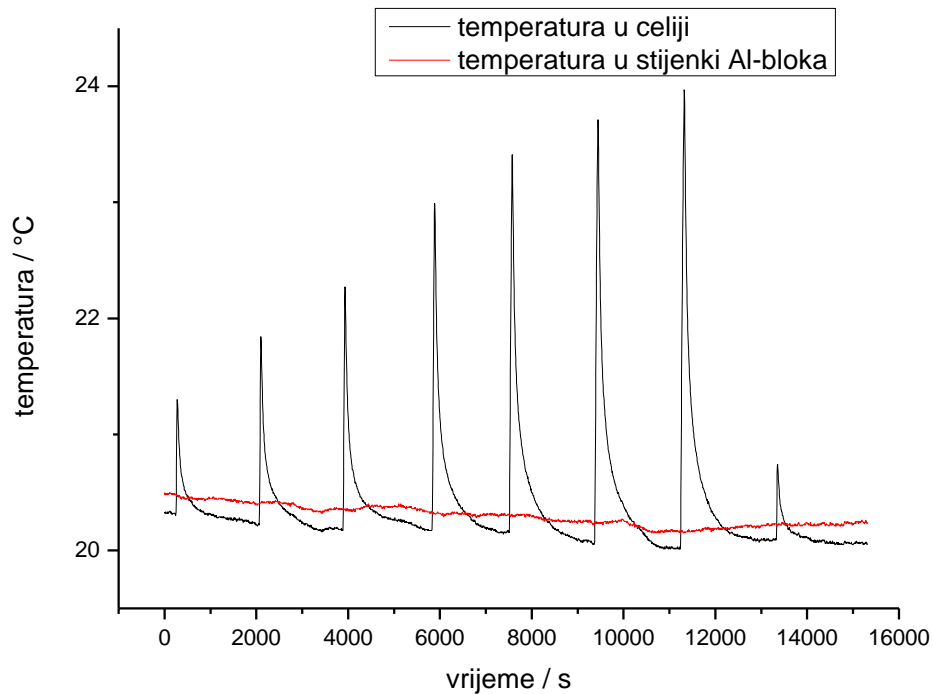


Slika 30 Prikaz ovisnosti temperature uzorka soli o vremenu

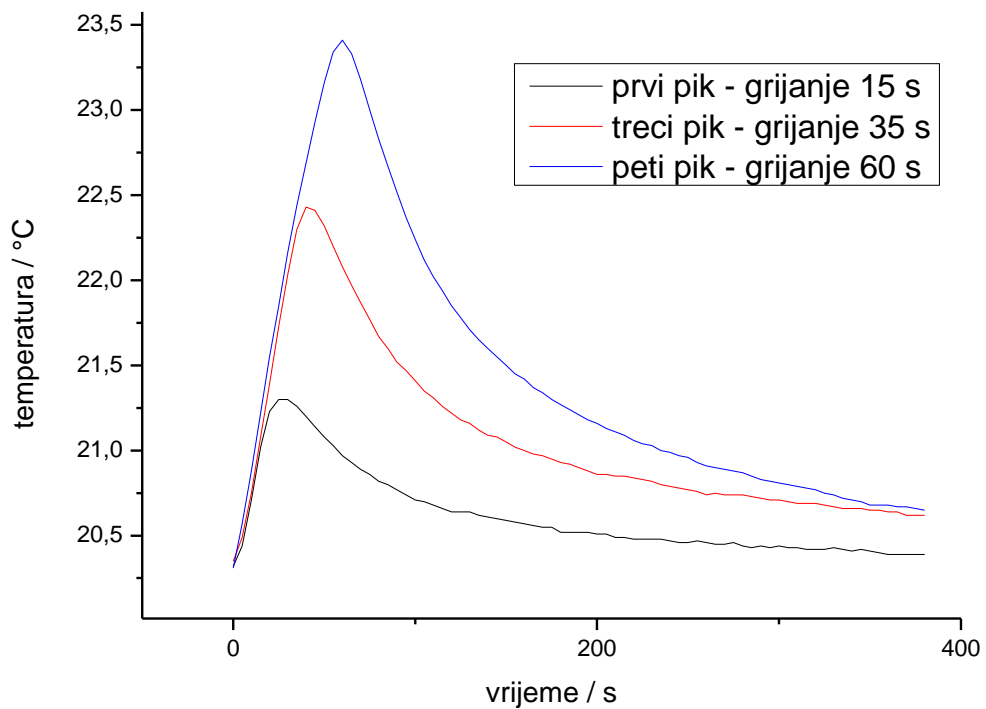
Na slici 30 prikazana je ovisnost temperature uzorka kuhinjske soli o vremenu tijekom pet razdoblja zagrijavanja/hlađenja. Prvi je pik posljedica zagrijavanja staklene ćelije rukom tijekom stavljanja u Al-blok obložen izolacijskim materijalom, a ostali pikovi su nastali napajanjem grijača istosmjernom strujom uz različitu snagu grijanja. Pikovi pokazuju da početkom grijanja temperatura naglo raste, a prekidom grijanja naglo pada.

Drugi pik nastao je napajanjem grijača naponom od 4 V i strujom od 0,198 A u trajanju od 3600 s, a nakon toga hlađenjem zagrijanog uzorka (33,9 °C) na temperaturu okoline (oko 21 °C). Treći, četvrti i peti pikovi nastali su napajanjem grijača različitim snagama i nakon toga hlađenjem u trajanju od 9000 s. Treći pik nastao je napajanjem grijača sa 75 % ukupne snage drugog pika (3,464 V), četvrti pik sa 50 % snage (2,828 V) i peti pik sa 25 % snage (2 V).

Također, na slici 30 dolazi do pojave tzv. offset temperature, termopar u stijenci Al-bloka obloženog izolacijskim materijalom pokazuje višu temperaturu od termopara u ćeliji, a razlika iznosi oko 0,22 °C.



Slika 31 Prikaz ovisnosti temperature o vremenu tijekom kratkih uzastopnih razdoblja zagrijavanja/hlađenja

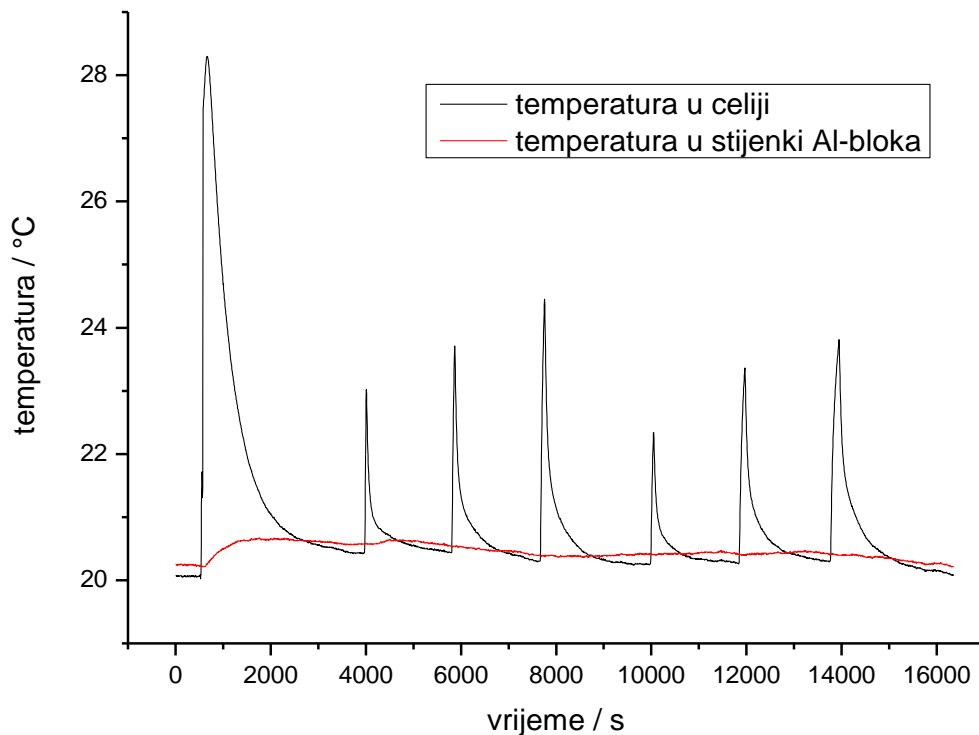


Slika 32 Prikaz odziva kratkih uzastopnih grijanja uz napajanje od 4 V

Na slici 31, prikazana je ovisnost temperature uzorka kuhinjske soli o vremenu tijekom osam razdoblja kratkog uzastopnog zagrijavanja/hlađenja pri uvjetima napajanja grijača na napon od 4 V. Vrijeme trajanje faze grijanja prvog pika je 15 s, drugog 25 s, trećeg 35 s, četvrtog 50 s, petog 60 s, šestog 70 s, sedmog 80 s, a osmog 10 s. Vrijeme trajanja faze hlađenja je 1800 s za svaki pik.

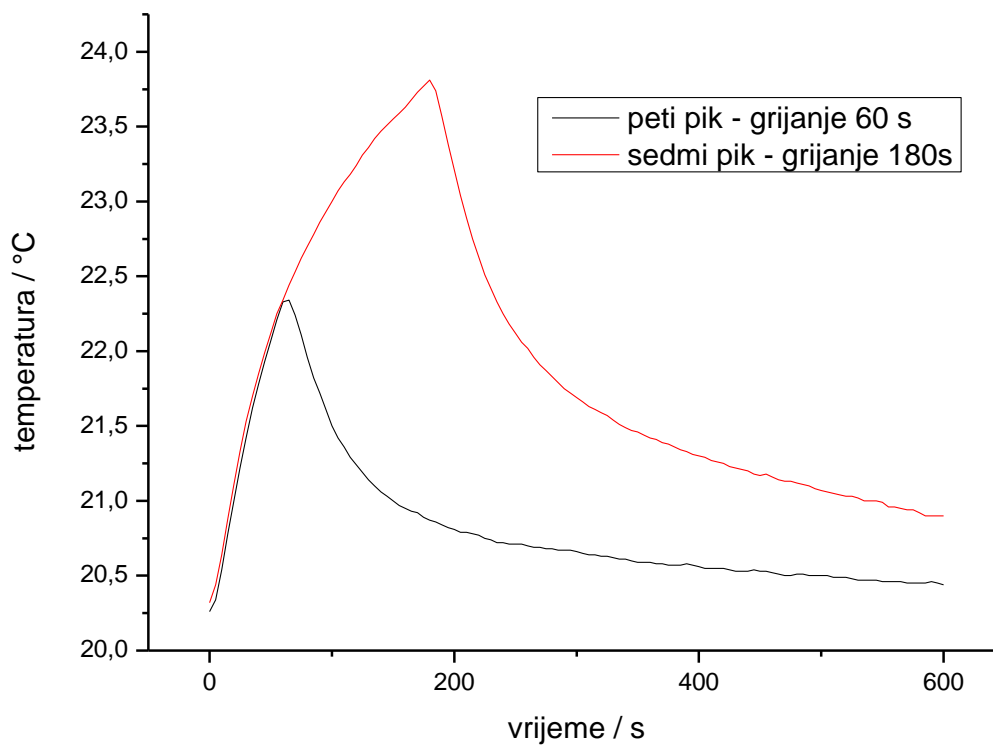
Na slici 32 uspoređeni su odzivi prvog, trećeg i petog pika (slika 31), nastalih napajanjem iste snage, ali različitog trajanja faze grijanja.

4.1.2 Staklena ćelija sa grijačem debljine 0,6 mm



Slika 33 Prikaz ovisnosti temperature o vremenu tijekom kratkim uzastopnim grijanjem-hlađenjem

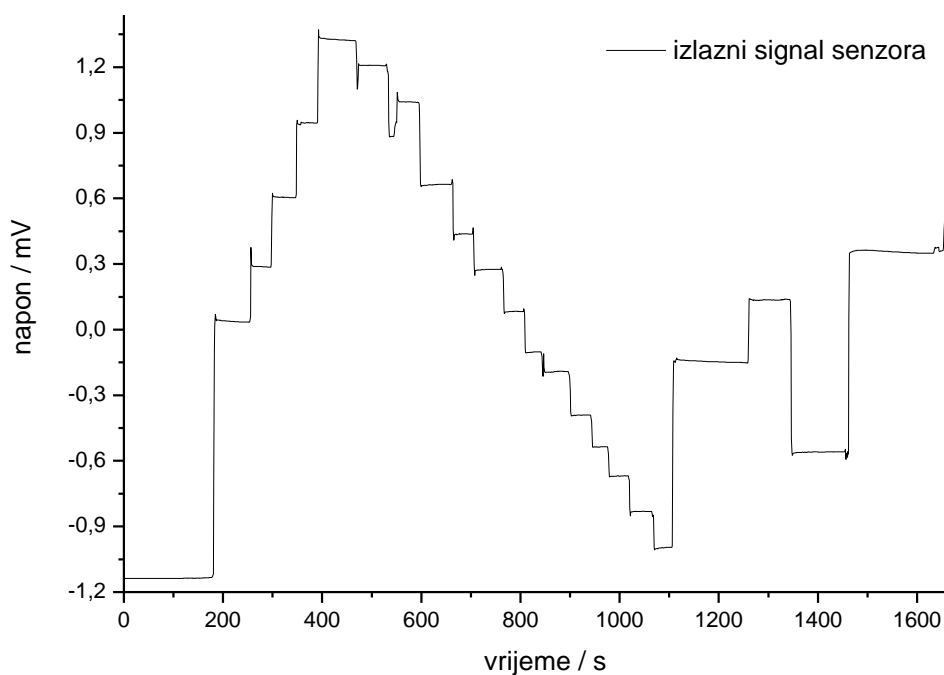
Na slici 33 prikazana je ovisnost temperature o vremenu tijekom sedam razdoblja kratkog uzastopnog zagrijavanja/hlađenja. Prvi je pik posljedica zagrijavanja staklene ćelije rukom tijekom spajanja ćelije na uređaje i njenog stavljanje u Al-blok obložen izolacijskim materijalom. Sljedeća tri pikova nastala su napajanjem grijača naponom od 2 V u trajanju od 30, 60 i 90 s. A zadnja tri pikova nastala su napajanjem grijača duplo manjom snagom od prethodnih tri (1,414 V) i duplo duljeg trajanja (60, 120 i 180 s). Nakon prekida svake faze grijanja, vrijeme trajanja faze hlađenja je 1800 s.



Slika 34 Prikaz odziva kratkih uzastopnih grijanja uz napajanje od 1,414 V

Na slici 34 uspoređeni su odzivi petog i sedmog pika (slika 33), nastalih napajanjem iste snage, ali različitog trajanja faze grijanja.

4.2 Baždarenje senzora tlaka

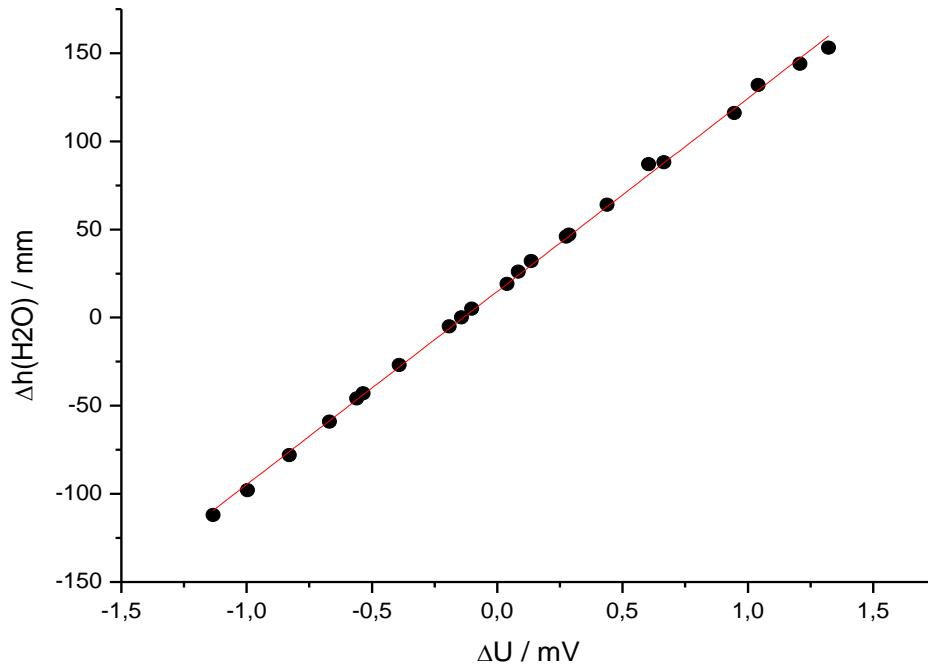


Slika 35 Prikaz baždarenja senzora tlaka Honeywell 26FCCFA6D

Na slici 35 prikazana je ovisnost promjene napona prouzročenog utiskivanjem zraka u gumenu cijev sa medicinskom injekcijom o promjeni visine stupca vode. Spajanjem senzora tlaka na dvije baterije sa ukupnim naponom od 3,118 V i sa uređajem za prikupljanje podataka, očitani su izlazni signali od -1,134 mV. Utiskivanjem zraka u gumenu cijev dolazi do porasta signala, a vađenjem zraka do njegovog pada.

Tablica 1 Prikaz promjene izlaznog signala (napon) o promjeni visine stupca vode u U-manometru

Napon / mV	Visina stupca vode / mm
-1,134	-112
0,039	19
0,287	47
0,604	87
0,946	116
1,323	153
1,209	144
1,041	132
0,665	88
0,438	64
0,276	46
0,084	26
-0,102	5
-0,191	-5
-0,391	-27
-0,535	-43
-0,669	-59
-0,830	-78
-0,996	-98
-0,142	0
0,136	32
-0,560	-46



Slika 36 Prikaz ovisnosti promjene napona senzora o razlici visine stupca vode u U-manometru

U tablici 1 prikazana je ovisnost izlaznog signala (napon) utiskivanjem zraka medicinskom injekcijom o visini stupca vode u gumenoj cijevi. Podaci u tablici 1 grafički su prikazani na slici 36, a navedena ovisnost ponaša se linearno. Dobiveni pravac ima jednadžbu:

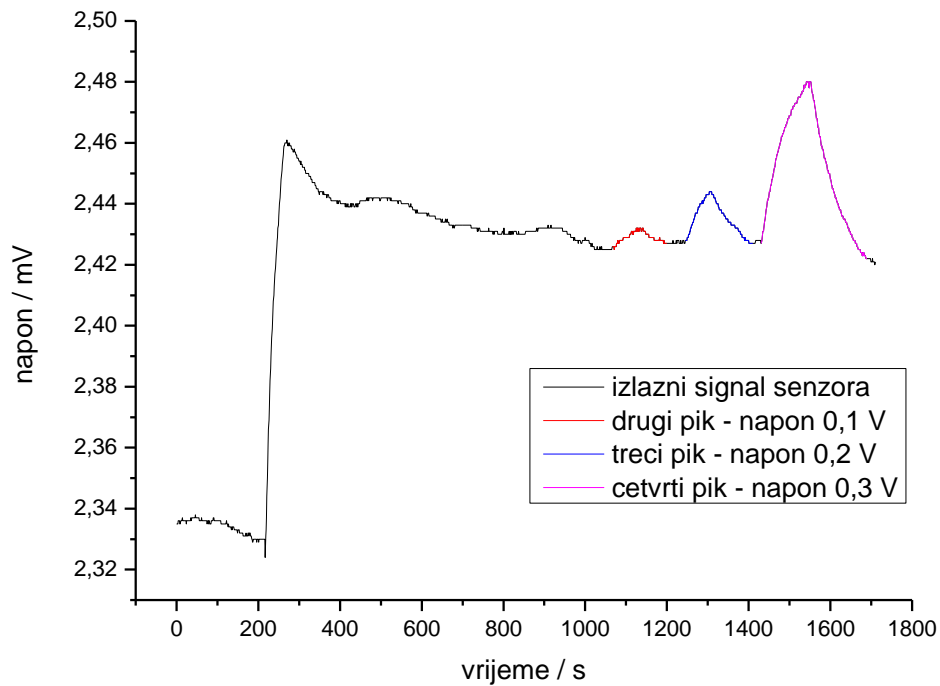
$$y = 109,58x + 14,86 \quad (57)$$

odnosno:

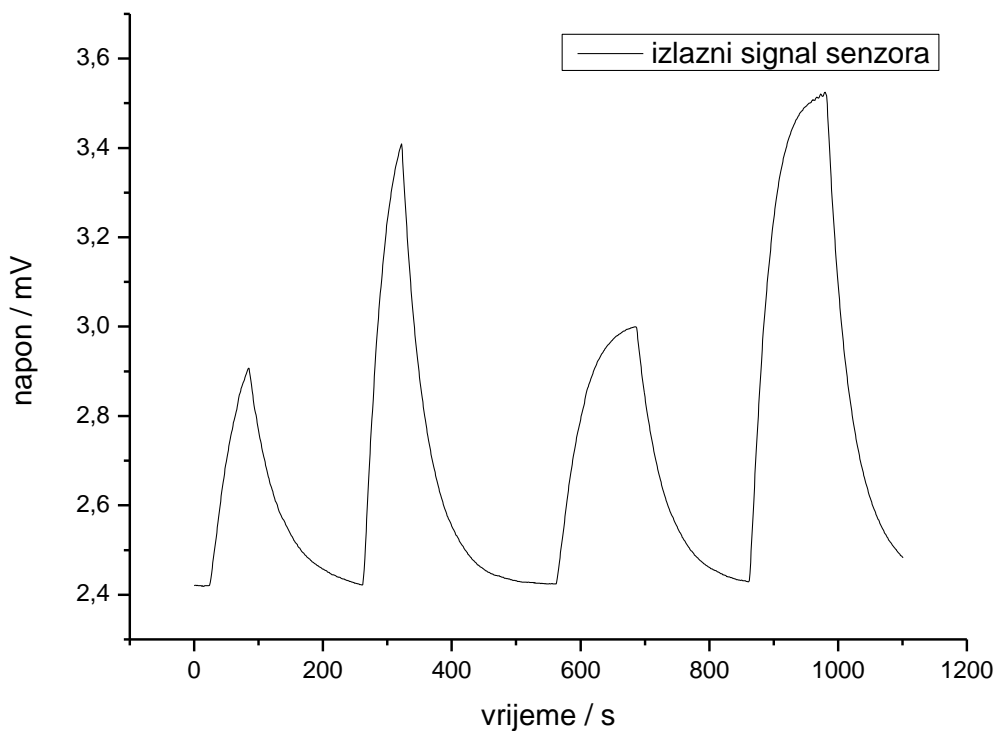
$$\Delta h(\text{H}_2\text{O}) = 109,58 \Delta U + 14,86 \quad (58)$$

te mu je $R = 0,99941$.

4.3 Propusnost ćelije za mjerenje



Slika 37 Prikaz ovisnosti izlaznog signala (napon) o vremenu



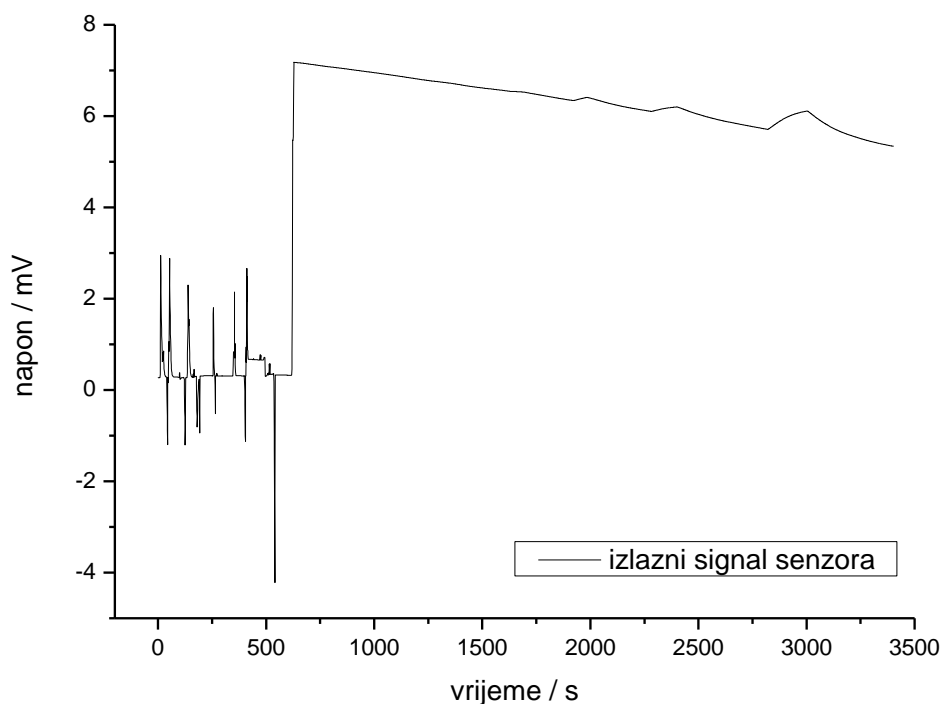
Slika 38 Prikaz zagrijavanja mjerne ćelije napajanjem napona 1 V i 1,5 V

Na slici 37 prikazana je ovisnost izlaznog signala (napon) snimljenog senzorom tlaka o vremenu tijekom četiri razdoblja zagrijavanja/hlađenja. Spajanjem senzora tlaka na tri baterije

sa ukupnim naponom od 4,66 V i sa uređajem za prikupljanje podataka, očitani su izlazni signal od 2,335 mV. Prvi je pik posljedica zagrijavanja metalne ćelije rukom u trajanju od 45 s i nakon toga hlađenja uz uključenog klima uređaja u prostoriji. Nakon hlađenja, kao posljedica dodatnog pritiskivanja gumenog čepa tijekom grijanja, izlazni signal poprimio je vrijednost od 2,425 mV. Ostali pikovi nastali su napajanjem grijača istosmjernom strujom uz različitu snagu grijanja. Drugi pik nastao je napajanjem grijača naponom od 0,1 V i strujom od 0,03 A u trajanju od 60 s, treći napajanjem četiri puta većom snagom (0,2 V) u trajanju od 60 s, a četvrti napajanjem devet puta većom snagom (0,3 V) u trajanju od 120 s.

Na slici 38 prikazano je zagrijavanje metalne ćelije napajanjem grijača različitom snagom grijanja u četiri razdoblja zagrijavanja/hlađenja. Prvi i treći pikovi nastali su napajanjem grijača naponom od 1,5 V u trajanju od 60 i 120 s, a drugi i četvrti pikovi naponom od 1 V u trajanju od 60 i 120 s.

4.4 Ispitivanje uzorka kuhinjske soli

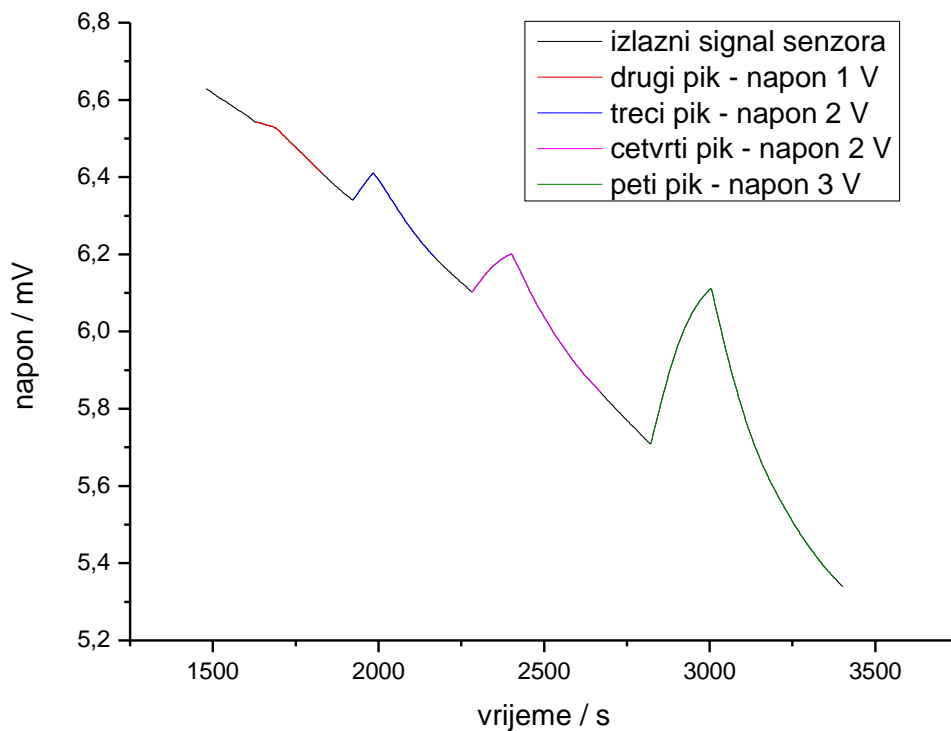


Slika 39 Prikaz ovisnosti izlaznog signala (napon) mjenjenog u metalnoj ćeliji sa uzorkom o vremenu

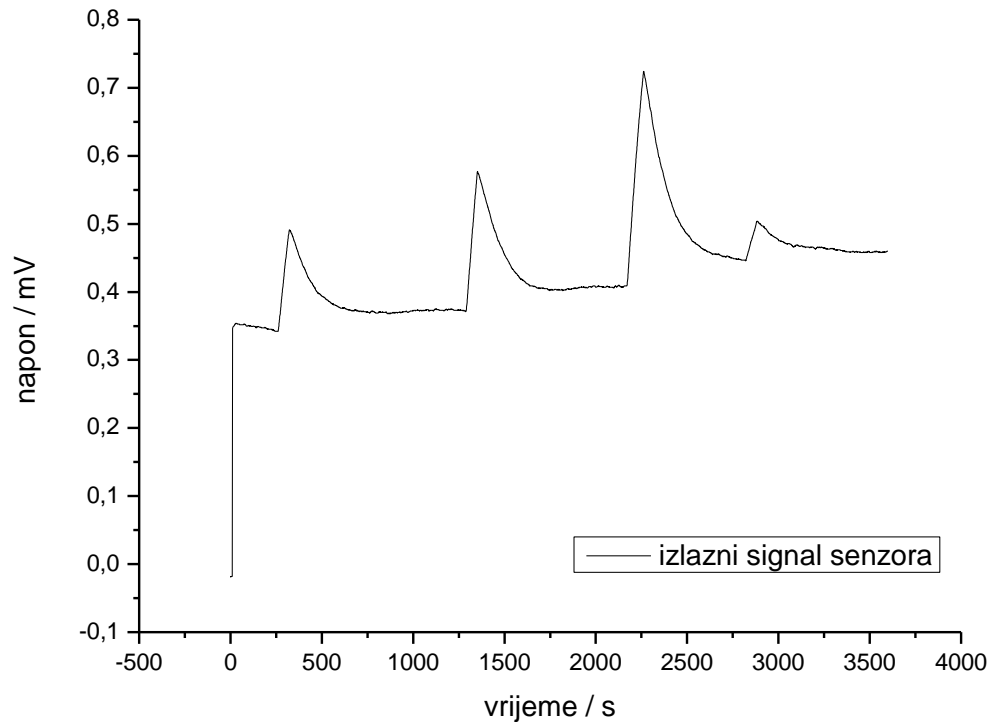
Na slici 39 prikazana je ovisnost izlaznog signala (napon) mjenjenog u metalnoj ćeliji sa uzorkom kuhinjske soli o vremenu tijekom pet razdoblja zagrijavanja/hlađenja. U razdoblju od prvih 500 s, nakon svakog pritiskivanja gumenog čepa sa spojenim sensorom tlaka došlo je do nastanka pikova čiji se izlazni signal vraća na početnu vrijednost napona od 0,325 mV. Prvi je

pik posljedica zagrijavanja metalne ćelije rukom, ponovnog pritiskivanja gumenog čepa u ćeliju i zatvaranja nastalih otvora u plastelinom zatvorenim rupicama ćelije kroz kojih su provučene bakrene žice grijača. Ostali pikovi nastali su napajanjem grijača istosmjernom strujom uz različitu snagu i razdoblje trajanja grijanja.

Drugi pik nastao je napajanjem grijača naponom od 1 V i strujom od 0,336 A u trajanju od 60 s. Treći i četvrti pikovi nastali su napajanjem četiri puta većom snagom (2 V) od drugog pika u trajanju od 60 i 120 s, a peti pik napajanjem devet puta većom snagom od drugog pika (3 V) u trajanju od 180 s. Zbog lakše preglednosti izmjerenih podataka, na slici 40 prikazani su uvećani odzivi pikova nastalih napajanjem grijača istosmjernom strujom u razdoblju zagrijavanja/hlađenja.

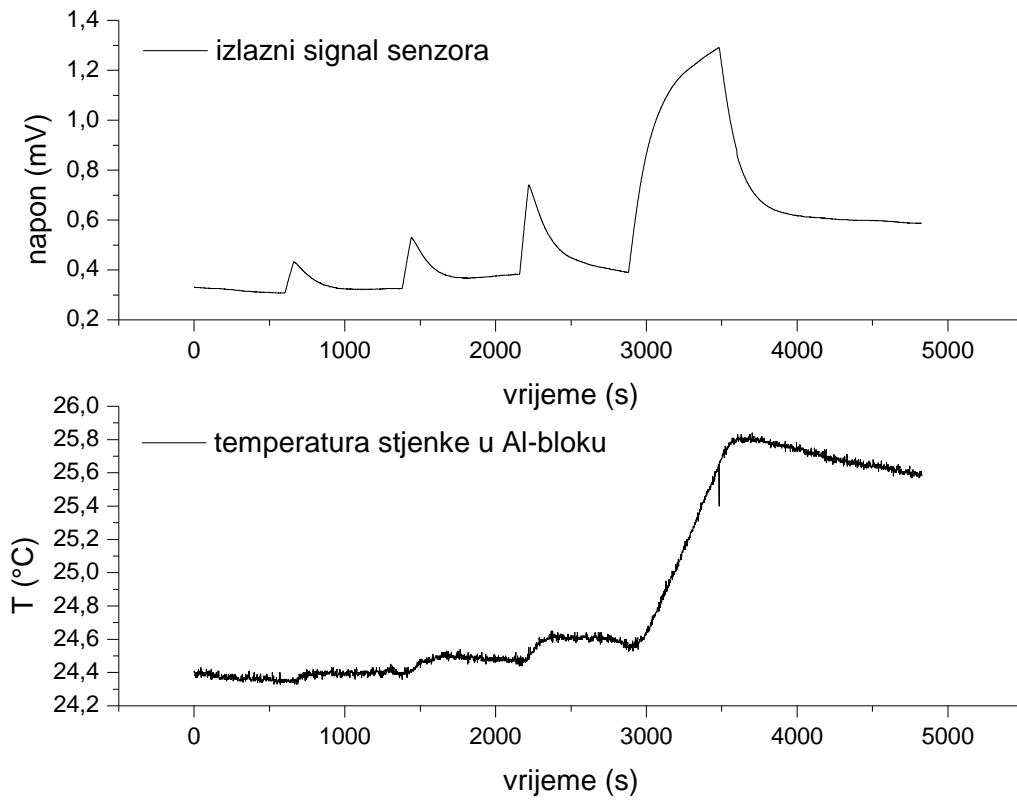


Slika 40 Uvećani prikaz odziva drugog (crveno), trećeg (plavo), četvrtog (rozo) i petog (zeleno) pika iz slike 39

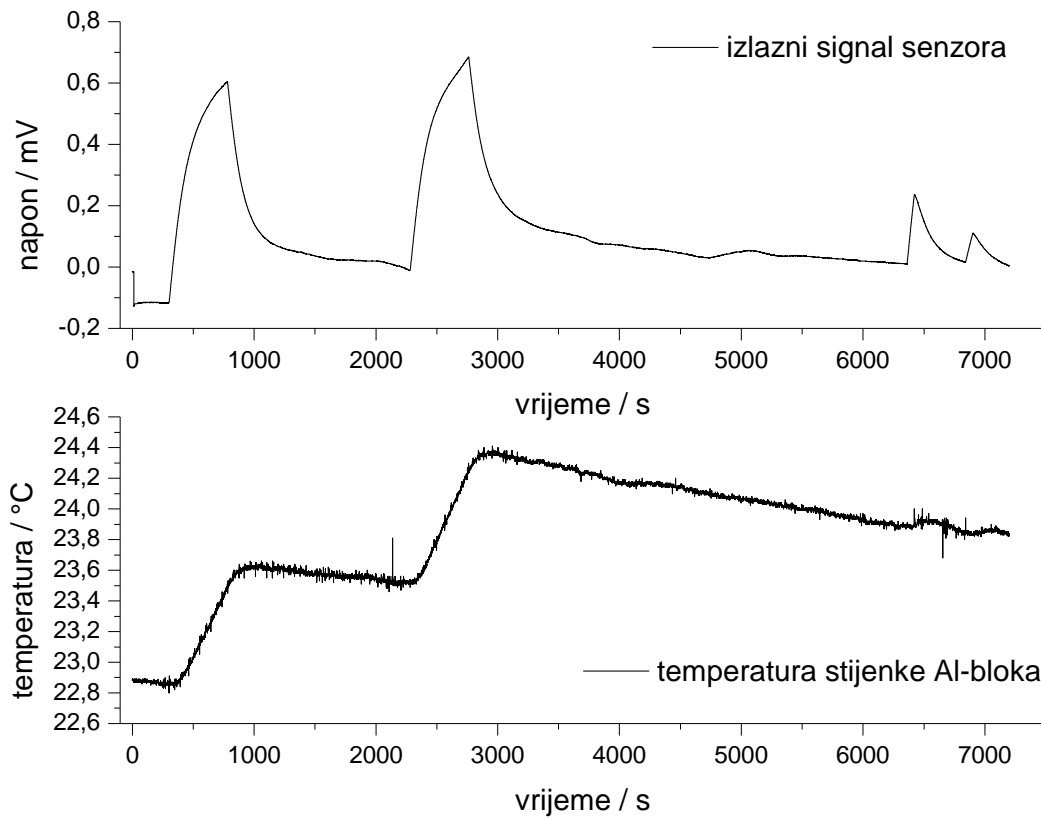


Slika 41 Prikaz mjerenja provedenog u metalnoj ćeliji smještenoj u kutiji od stiropora

Na slici 41 prikazana je ovisnost izlaznog signala (napona) o vremenu tijekom četiri razdoblja zagrijavanja/hlađenja, mjerenih u metalnoj ćeliji napunjenoj s uzorkom kuhinjske soli i stavljeno u kutiju od stiropora zbog bolje izolacije. Nakon spajanja senzora tlaka na tri baterije sa ukupnim naponom od 4,66 V, očitani su izlazni signali od 0,348 mV. Prvi je pik nastao napajanjem grijača naponom od 2,445 V i strujom od 0,828 A u trajanju od 50 s, drugi pik sa 35 % većom snagom (2,828 V) od prvog pika u trajanju od 60 s, treći pik sa 68 % većom snagom (2,954 V) u trajanju od 90 s, a četvrti sa 38% ukupne snage prvog pika (1,5 V).

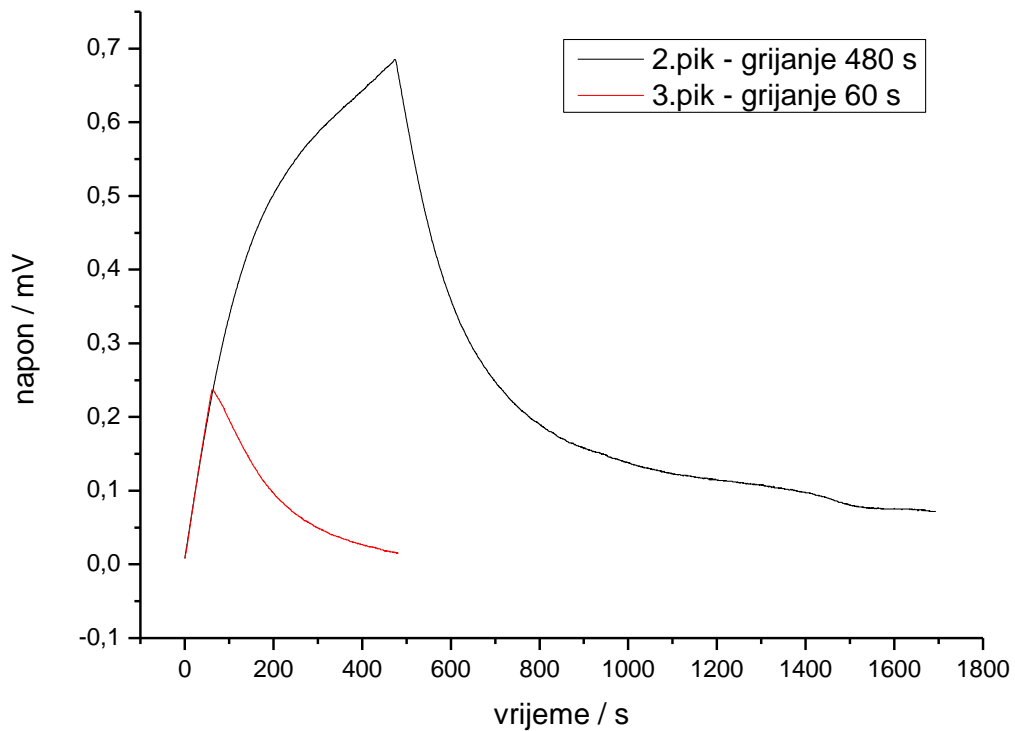


Slika 42 Prikaz ovisnosti izlaznog signala senzora i promjene temperature Al-bloka o vremenu i snazi grijanja



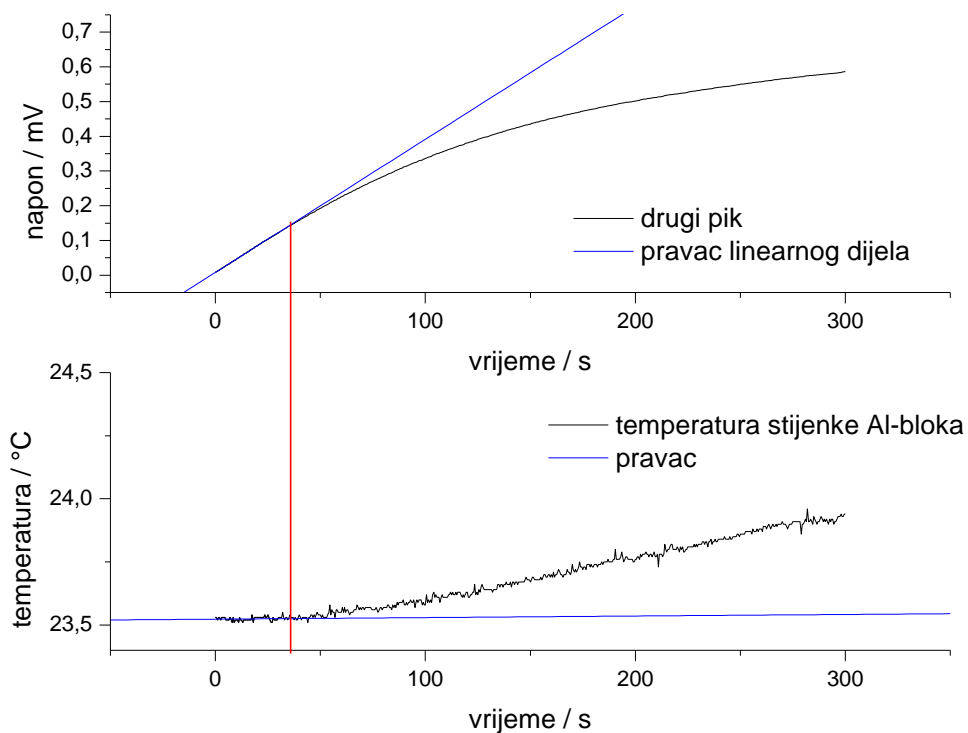
Slika 43 Prikaz promjene temperature stijenke ćelije i promjene izlaznog signala

Na slici 42 i 43 prikazana je ovisnost izlaznog signala senzora tlaka, mjenog u metalnoj ćeliji sa uzorkom kuhinjske soli i stavljenoj u kutiju od stiropora uz dodatak šamotnih pločam, i temperature u stijenci Al-bloka obloženog izolacijskim materijalom o vremenu tijekom četiri razdoblja zagrijavanja/hlađenja. Prikazano je da početkom svake faze grijanja dolazi do porasta izlaznog signala i temperature u Al-bloku. Na slici 43 prikazano je četiri razdoblja zagrijavanja/hlađenja uzrokovano napajanjem grijača istosmjernom strujom. Prvi i drugi pikovi nastali su napajanjem naponom od 2,998 i 3 V i strujom od 1,017 A u trajanju od 480 s. A Treći i četvrti pikovi nastali su napajanjem naponom od 3 i 2 V u trajanju od 60 s.



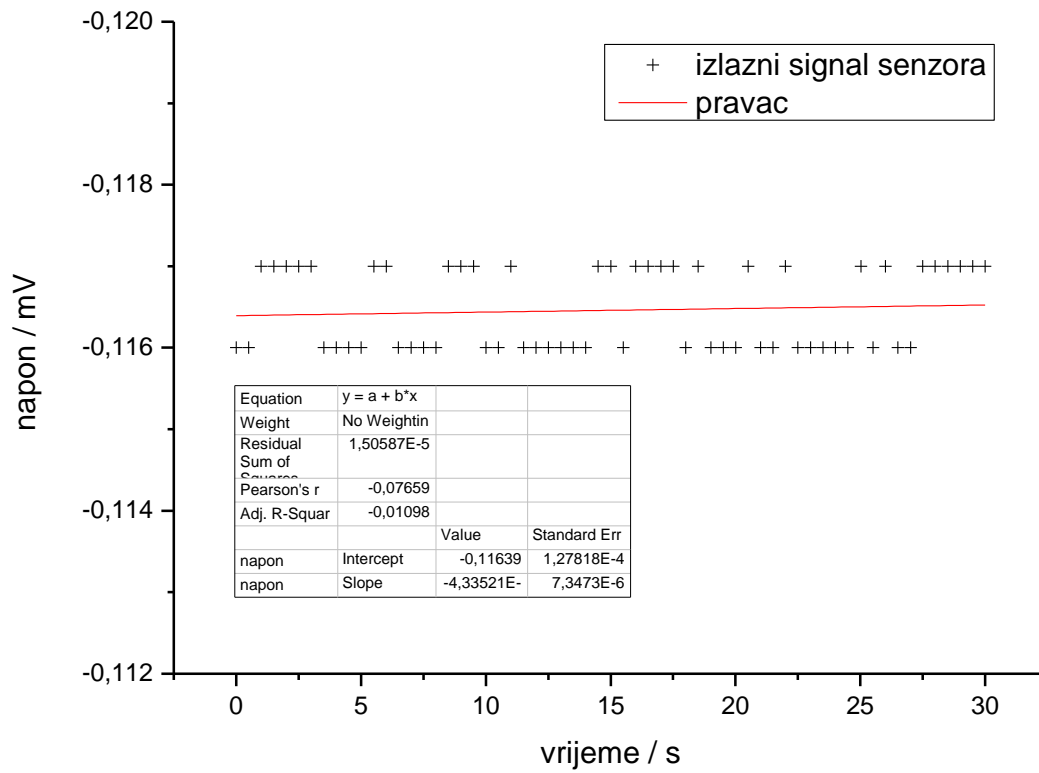
Slika 44 Prikaz odziva drugog (crno) i trećeg (crveno) pika

Na slici 44 prikazani su odzivi pikova izmjerenih napajanjem istom snagom i različitom vremenu trajanja grijanja. Pikovi se međusobno preklapaju, a nastali su napajanjem od 3 V pri trajanju grijanja od 60 i 480 s.

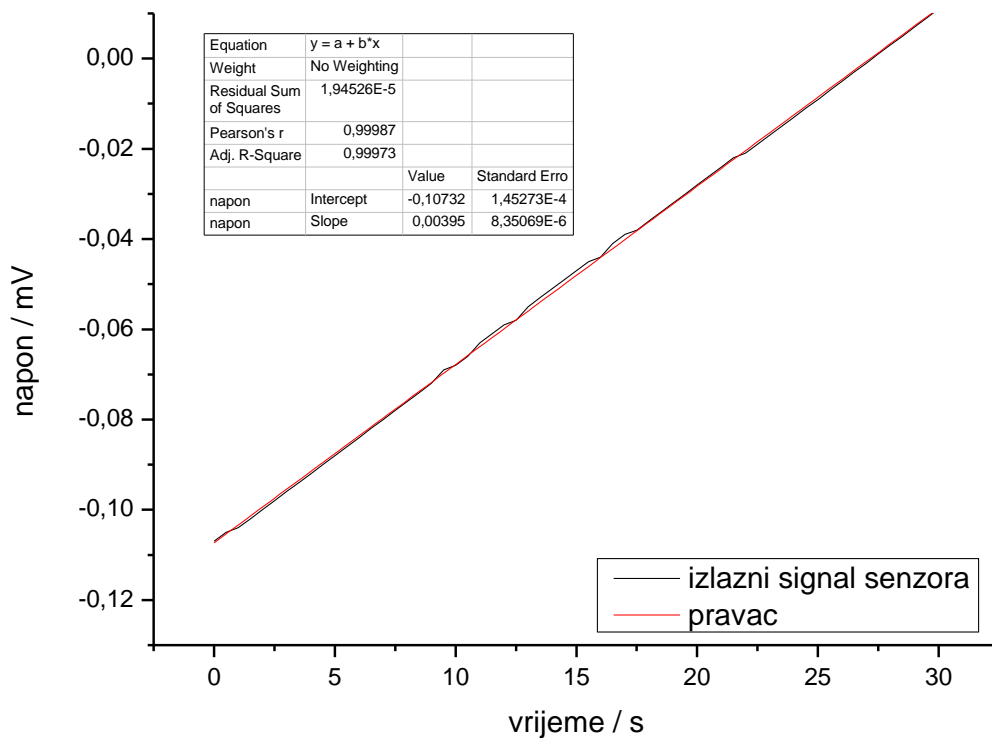


Slika 45 Prikaz promjene signala i temperature stijenske Al-bloka

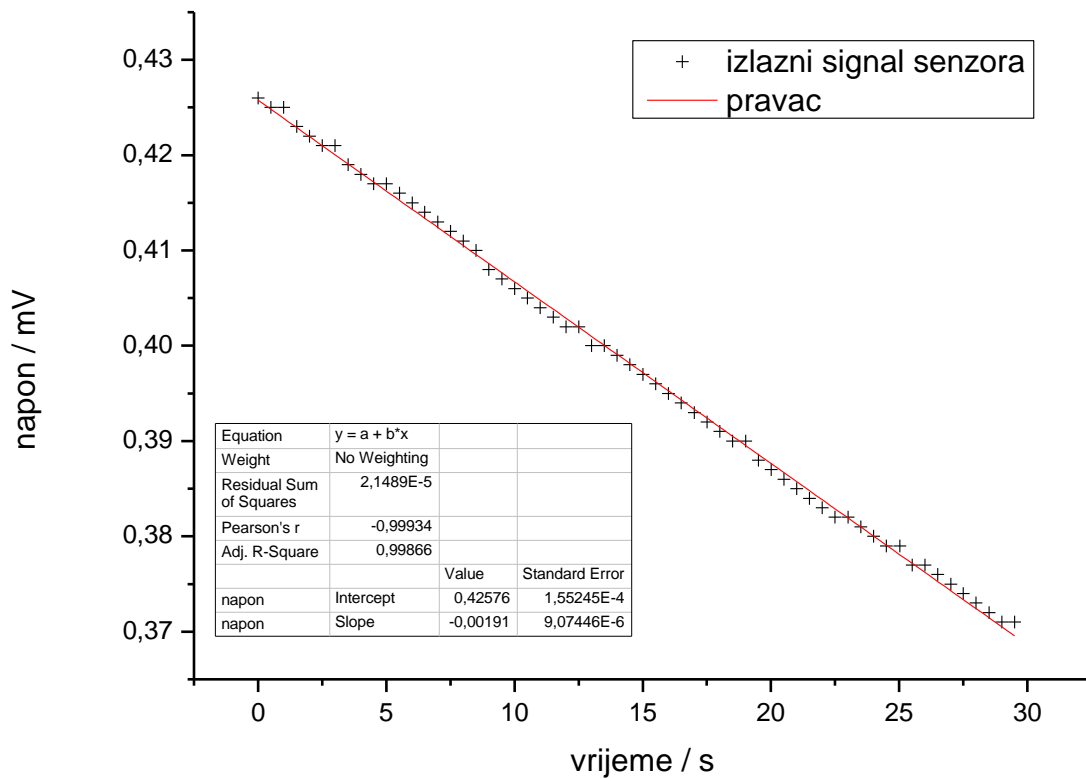
Na slici 45 prikazano je da se početkom faze grijanja dobiva linearno ponašanje izlaznog signala s vremenom, koje nakon određenog vremena prelazi u eksponencijalni oblik. Tijekom linearnog odziva temperatura stijenske je konstantna, a početkom odstupanja od linearnosti temperatura stijenske Al-bloka raste. Na slikama 46-53 uvećano je ponašanje izlaznog signala prije (derivacija slijeva) i nakon (derivacija zdesna) grijanja. Odzivi pikova na slikama prikazuju linearno ponašanje.



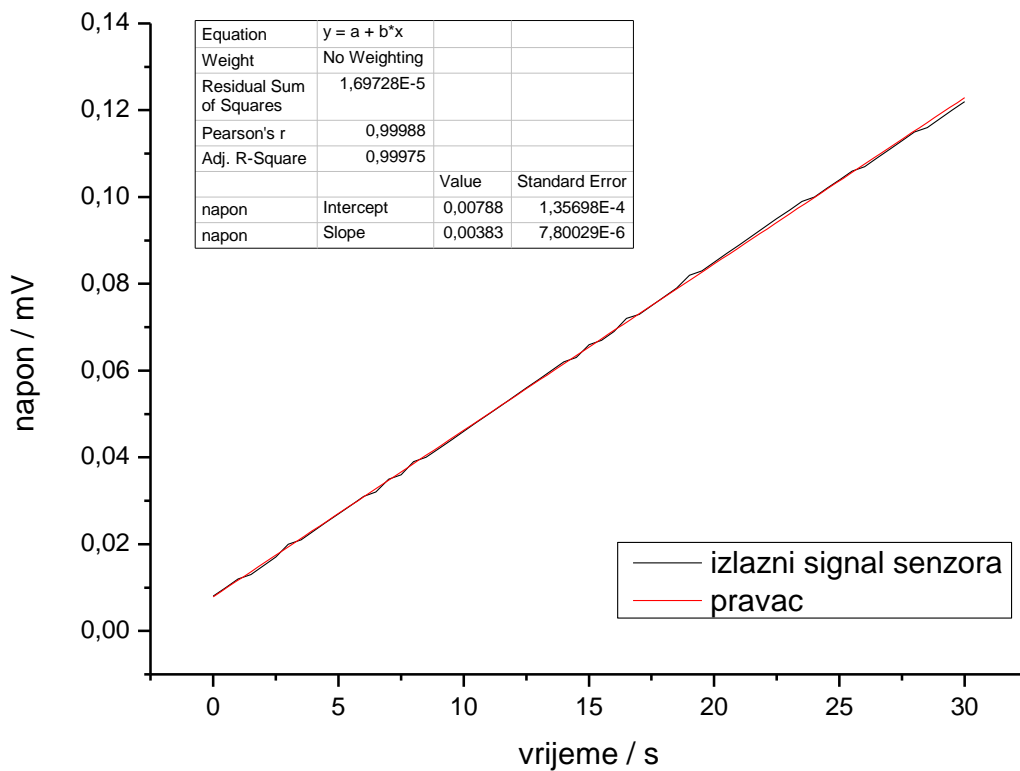
Slika 46 Uvećan signala prije zagrijavanja za izradu prvog pika



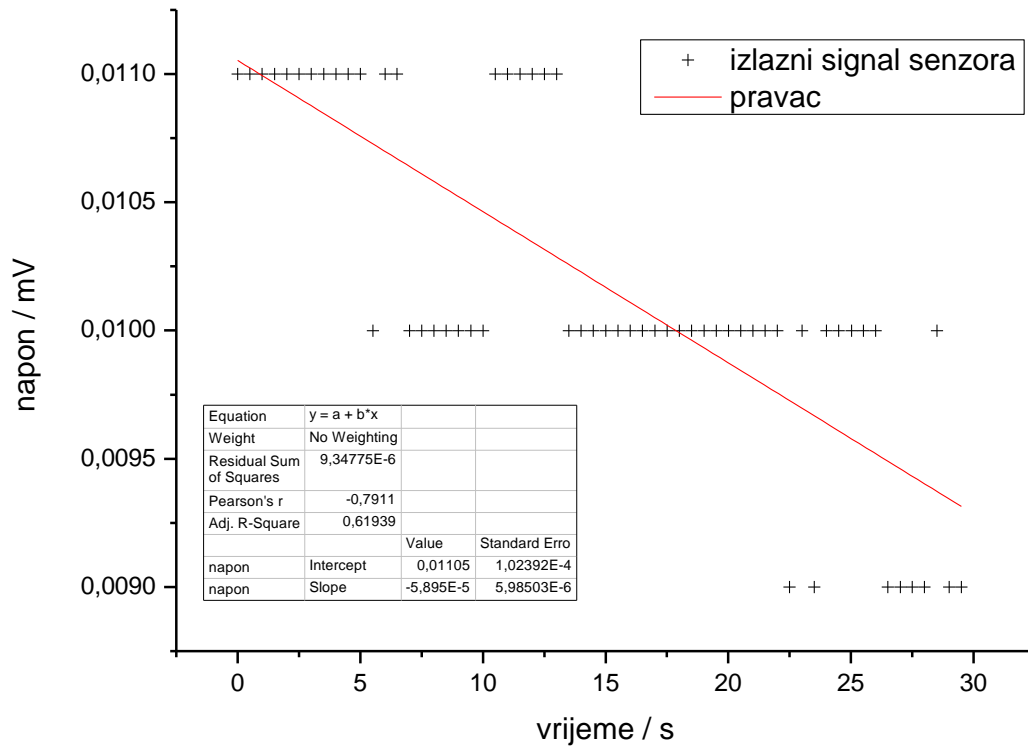
Slika 47 Uvećan odziv prvog pika



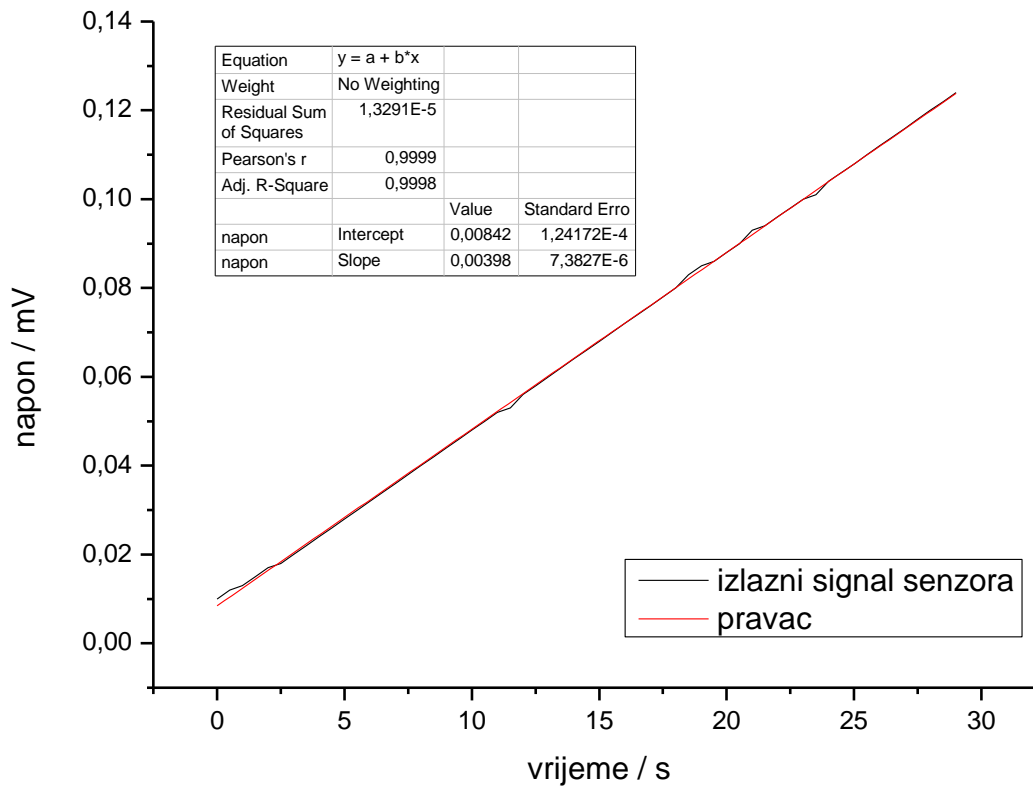
Slika 48 Uvećani signal prije zagrijavanja za izradu drugog pika



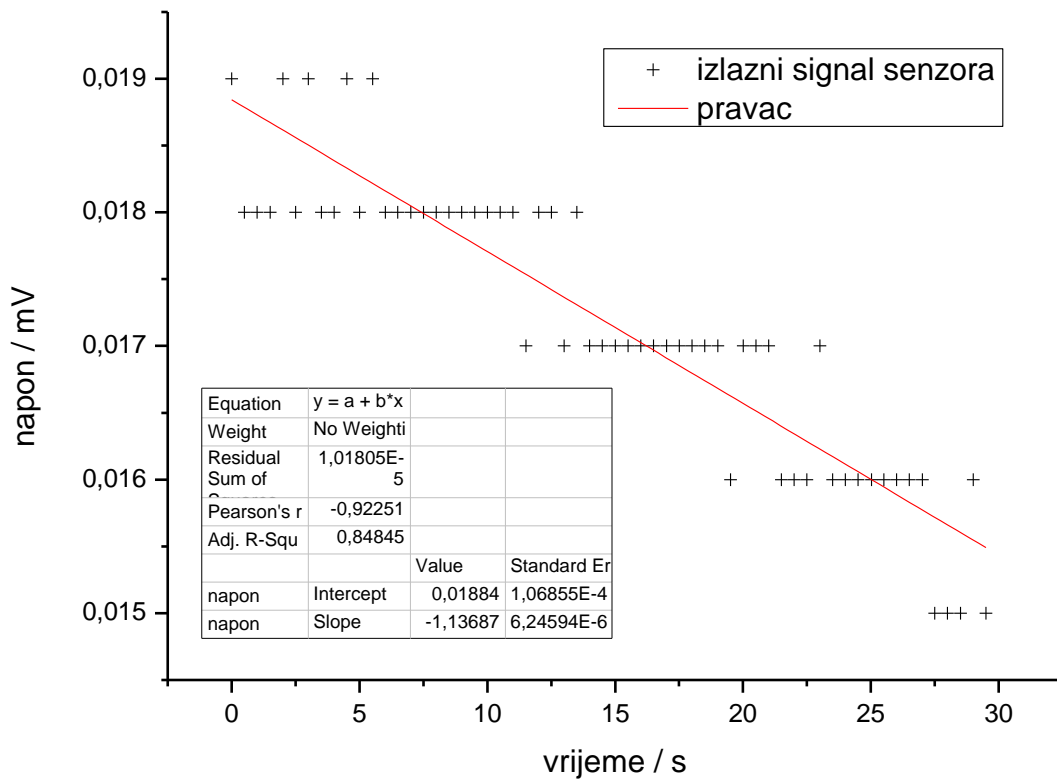
Slika 49 Uvećan odziv drugog pika



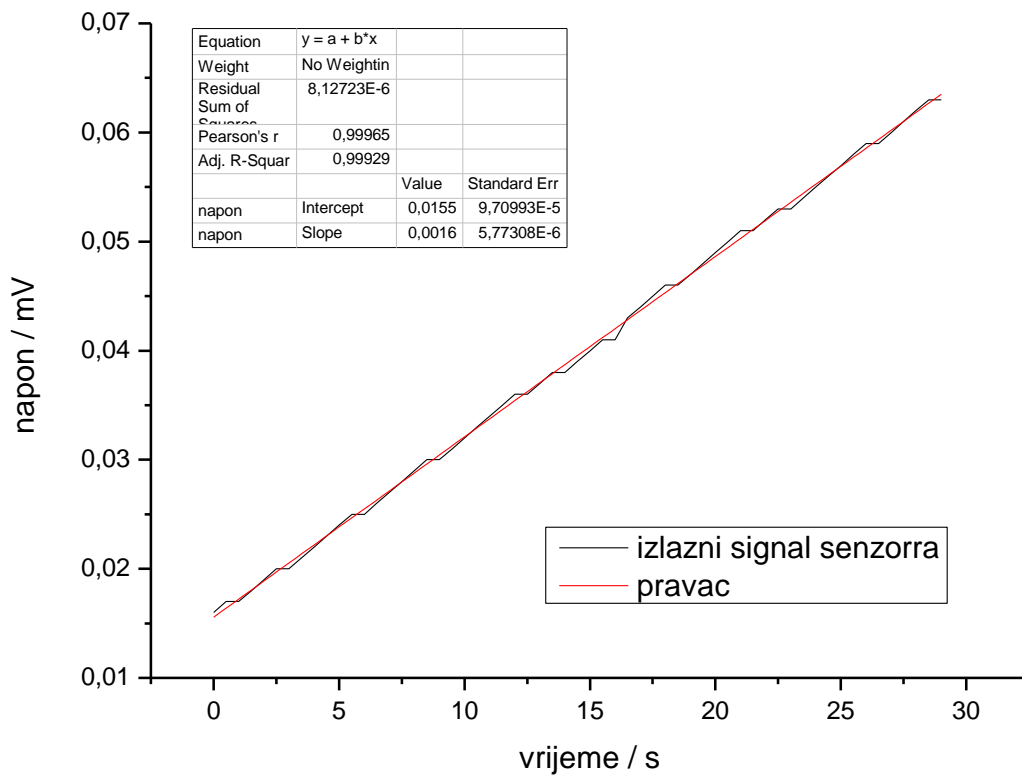
Slika 50 Uvećani signal prije zagrijavanja za izradu trećeg pika



Slika 51 Uvećan odziv trećeg pika



Slika 52 Uvećani signal prije zagrijavanja za izradu četvrtog pika



Slika 53 Uvećan odziv četvrtog pika

4.5 Metoda proračuna

Primjer procjene toplinskog kapaciteta NaCl na temelju izmjerenog linearnog dijela odziva mjernog pretvornika diferencijalnog tlaka tijekom pulsa grijanja konstantnom snagom od 1.351 W.

U linearnom dijelu odziva ispitivanog sustava na puls grijanja konstantnom snagom od

$$P_{grijač} = \frac{U^2}{R_{grijač}} = \frac{(2,000 \text{ V})^2}{2,946 \Omega} = 1,351 \text{ W} \quad (59)$$

koji je određen u vremenu od uključanja grijača do 30 sekundi, određena je brzina promjene napona mjernog pretvornika tlaka $\Delta U/\Delta t$ od 0,00383 mV s⁻¹. Ovaj podatak odgovara koeficijentu smjera pravca na slici 49. Iz statičke karakteristike mjernog pretvornika tlaka određene uz pobudu od 3.118 V, određeno je $\Delta p/\Delta U$ od 1072 Pa mV⁻¹, a uz pobudu od 4.66 V vrijedi:

$$\frac{\Delta p}{\Delta U} = 1072 \text{ Pa mV}^{-1} \cdot \frac{3,118 \text{ V}}{4,66 \text{ V}} = 717 \text{ Pa mV}^{-1} \quad (60)$$

Promjena tlaka koja izaziva promjenu napona senzora tlaka od 0.00383 mV s⁻¹ iznosi:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta p}{\Delta U} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta t} = 717 \text{ Pa mV}^{-1} \cdot 0,00383 \text{ mV s}^{-1} = 2,75 \text{ Pa s}^{-1} \quad (61)$$

Uz tlak zraka u mjernoj ćeliji od 749.0 mmHg = 749.0 torr · 133.322 Pa torr⁻¹ = 99858 Pa, promjena tlaka od 2.75 Pa s⁻¹ posljedica je promjene temperature od:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p_{ćelije}} \cdot T_{ćelije} = \frac{2,75 \text{ Pa s}^{-1}}{99858 \text{ Pa}} \cdot (273,15 + 24,00) \text{ K} = 8,17 \cdot 10^{-3} \text{ K s}^{-1} \quad (62)$$

U linearnom dijelu porasta tlaka (i temperature) vrijedi:

$$m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = P_{grijač} = 1,351 \text{ W} \quad (63)$$

te je:

$$\left[m(\text{NaCl}) \cdot c_p(\text{NaCl}) + m(\text{grijač}) \cdot c_p(\text{grijač}) \right] \cdot \frac{dT}{dt} = P_{grijač} \quad (64)$$

Ako se zanemari doprinos grijača, tada je:

$$\left[m(\text{NaCl}) \cdot c_p(\text{NaCl}) \right] = \frac{P_{grijač}}{\frac{dT}{dt}} = \frac{1,351 \text{ W}}{8,17 \cdot 10^{-3} \text{ K s}^{-1}} = 165 \text{ J K}^{-1} \quad (65)$$

odnosno $c_p(\text{NaCl}) = 165 \text{ J K}^{-1} / 0,15099 \text{ kg} = 1095 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, što je 28% više od tabličnog podatka od 853 J kg⁻¹ K⁻¹.

5. Rasprava

5.1 Rad termopara

Prva izvedba mjerne ćelije bila je staklena bočica s probušenom rupicom na dnu kroz koju je provučena bakrena žica za napajanje otporničke Kanthal® žice (grijač) i K-tip termopar za mjerenje temperature u ćeliji. Grlo staklene bočice zatvoreno je gumenim čepom.

Prije samog mjerenja, potrebno je provjeriti ispravnost rada termopara. Mjerna ćelija sa debljinom grijača 0,20 mm, napunjena je uzorkom kuhinjske soli, mase 73,14 g. Na slici 30, dan je primjer ispitivanja rada termopara u staklenoj bočici napunjenoj uzorkom i dodatno stavljene u Al-blok zbog stabilizacije temperature. Puls konstantne struje/napona zagrijava otporničku žicu koja zagrijava ispitivani uzorak te dolazi do povećanja temperature uzorka i zraka u mjernoj ćeliji. Svakim zagrijavanjem uzorka dolazi i do određenog porasta temperature stjenke Al-bloka, to više što je veća količina topline oslobođena tijekom zagrijavanja. Zbog načina pripreme termopara K-tipa za mjerenje (rezanje žice i mehaničko spajanje), dolazi do pojave tzv. offseta temperature gdje pripremljeni termoparovi ne pokazuju istu temperaturu (tj. ne daju isti termonapon) pri istoj temperaturi. Zato je temperatura Al-bloka viša od temperature koju pokazuje termopar u ćeliji, što je posebice dobro vidljivo tijekom 50000-60000 sekundi. Na slici 31 i 32, dan je primjer ispitivanja uzorka kuhinjske soli pri pulsu grijanja od 4.000 V i različitom vremenu trajanja zagrijavanja. Usporedbom odziva nastalih pri različitom vremenu zagrijavanja, može se vidjeti da dolazi do preklapanja odziva nakon uključanja grijača (slika 32, odziv je translaticiran u ishodište). Prestankom pulsa grijanja započinje hlađenje, ali ne dolazi do brzog/naglog pada temperature, već se temperatura nekoliko sekundi zadrži na najvećoj zagrijanoj vrijednosti što ukazuje na složeni odziv/dinamiku ovog sustava.

Grijač izveden od Kanthal žice debljine 0,2 mm je mekan i lako se deformira zbog čega je uporabljena nova mjerna ćelija sa debljinom žice grijača od 0,60 mm. Nova je ćelija napunjena uzorkom kuhinjske soli mase 75,39 g. Na slici 33 i 34, dan je primjer ispitivanja uzorka u mjernoj ćeliji sa debljim grijačem pri pulsu napajanja od 2.000 V u vremenu trajanja zagrijavanja od 30 s, 60 s i 90 s te pri naponu od 1.414 V u trajanju od 60 s, 120 s i 180 s (dvostruko manja snaga grijanja i dvostruko trajanje grijanja). Odziv sustava (porast temperature) nastao pri različitom vremenu zagrijavanja, lakše je usporediti nakon translacije u ishodište (slika 34), te je vidljiva dobra ponovljivost mjerenja. Zamjenom debljine otporničke

žice, vrhovi odziva su oštrij, no prestankom pulsa grijanja i početkom hlađenja također ne dolazi do trenutačnog/oštrog pada mjerene temperature.

5.2 Baždarenje senzora tlaka

Sva mjerenja u ovom radu napravljena su sa mjernim pretvornikom Honeywell 26FCCFA6D. Honeywell 26FCCFA6D je diferencijalni senzor tlaka (sa dva ulaza) koji pretvara razliku tlaka u naponski signal bilježen na prijenosnom računaru. Zbog velikog mjernog opsega senzora ($\pm 1,034$ bar, što odgovara razlici tlakova od ± 10 m stupca vode) i pošto su se u radu mjerile vrlo male razlike tlakova, nabavljen je osjetljiviji mjerni pretvornik odnosno diferencijalni senzor tlaka MPXV2010DP manjeg mjernog opsega (± 10 kPa). Senzor MPXV2010DP male je dimenzije i na istoj strani posjeduje dva ulaza malog promjera. Zbog poteškoća oko baždarenja i spajanja sa ostatkom aparature nije korišten pri ostalim ispitivanjima. Također se pokazalo da uz istu razliku napona daje signal usporediv sa senzorom Honeywell 26FCCFA6D (signal nije deset puta veći, što se očekivalo zbog manjeg mjernog raspona).

Prije samog mjerenja, potrebno je provjeriti ispravnost rada senzora tlaka. Na slici 35, dan je primjer promjene mjenog naponskog signala uz povećanje napajanog napona, uzrokovane utiskivanjem ili vađenjem zraka pomoću medicinske injekcije iz U-manometra, odnosno gumene cijevi napunjene vodom. Promjenom količine zraka u cijevi, dolazi do promjene tlaka u cijevi što uzrokuje promjenu visine stupca vode. Pri svim električnim mjerenjima, u ovom slučaju pri mjerenju naponskog signala, neizbježno dolazi do pojave šuma odnosno do slučajnih odstupanja od stvarne vrijednosti mjenog signala. Ako je mjereni signal vrlo malen, odnos signala i šuma je vrlo nepovoljan i šum predstavlja ozbiljan problem. Spajanjem senzora tlaka na dvije baterije sa ukupnim naponom od 3.188 V, postignuto je smanjenje šuma koji se javljao uporabom laboratorijskog izvora. Baterije služe kao kemijski izvor struje te se ne javljaju problemi sa vrlo malim fluktuacijama napona kao kod AC/DC ispravljača. Na slici 36, dana je ovisnost visine stupca vode o dobivenom naponskom signalu napajanjem senzora kemijskim izvorom struje. Prikazani odnos je linearan, a zbog preciznosti određivanja visine stupca vode, odstupanje podataka od dobivenog pravca su vrlo malena.

5.3 Propusnost ćelije za mjerenje

Mjerna ćelija je aluminijski (Al) blok obložen izolacijskim materijalom sa dvjema rupicama na bočnoj strani kroz koje je provučena bakrena žica za napajanje otporničke Kanthal® žice (grijač). Gornja, otvorena strana Al-bloka zatvorena je čepom sa rupicom kroz koju je direktno spojen jedan ulaz diferencijalnog senzora tlaka Honeywell 26FCCFA6D.

Prije samog mjerenja, potrebno je provjeriti nepropusnost mjerne ćelije (Al-blok bez uzorka). Na slici 37 i 38, dani su primjeri ispitivanja propusnosti praznog Al-bloka. Promjenom temperature zraka u bloku (uz konstantni volumen mjerne ćelije), dolazi do promjene njegovog tlaka što uzrokuje promjenu mjerenog naponskog signala senzora bilježenog na prijenosnom računalu. Zagrijavanje zraka u ćeliji očituje se naglim porastom naponskog signala senzora, a hlađenje njegovim naglim padom. Iz dobivenih krivulja na slikama može se zaključiti da metalna ćelija ne propušta i da su svi otvori na bloku dobro zatvoreni. Pri istom trajanju pulsa pobude, snaga grijača raste sa kvadratom napona, što je vidljivo na slici 37.

5.4 Ispitivanje uzorka kuhinjske soli

Mjerna ćelija napunjena je do vrha sa uzorkom kuhinjske soli, mase 150,99 g. Na slici 39 i 40, dani su primjeri ispitivanja propusnosti Al-bloka napunjenog do vrha sa uzorkom sitne kuhinjske soli. Može se vidjeti da je na početku mjerenja došlo do propuštanja ćelije zbog čega je potrebno provjeriti sve otvore na Al-bloku. Nakon ponovnog zatvaranja nastalog otvora (otvor u rupici sa bočne strane Al-bloka zatvorene plastelinom, nastao pomicanjem bakrene žice), zagrijavanjem naponski signal senzora raste, a hlađenjem počinje padati. Daljnji pad naponskog signala može se pripisati razlici temperature uzorka i stijenke ćelije te utjecaju promjene atmosferskog tlaka i temperature u laboratoriju. Na slici 40, može se vidjeti da sa većim povećanjem temperature, dolazi do većeg povećanja naponskog signala, a pri hlađenju bržeg pada.

Kako bi se smanjio utjecaj okoline na rezultate mjerenja, mjerna ćelija smještena je u kutiju od stiropora koja služi za njenu izolaciju i daje donekle kontroliranu okolinu. Daljnje smanjenje fluktuacija temperature na rezultate mjerenja postignuto je dodatkom drugog izolacijskog materijala (šamotne ploče velike mase povećavaju toplinski kapacitet i smanjuju fluktuacije temperature). Na slici 41 i 42, dani su primjeri ispitivanja propusnosti Al-bloka u kutiji sa i bez dodatne izolacije šamotnim pločama. Usporedbom dobivenih krivulja, rezultati

ukazuju da je stabilnost uvjeta okoline bolja sa dodatnom izolacijom te su se daljnja ispitivanja provela u mjernoj ćeliji stavljenoj u kutiju od stiropora uz dodatnu izolaciju šamotnim pločama.

Na slici 43 i 44, dan je primjer ispitivanja uzorka kuhinjske soli pri 3 V i različitim vremenima trajanja zagrijavanja. Može se vidjeti da svakim povećanjem temperature (zagrijavanjem) raste naponski signal te dolazi i do povećanja temperature stijenke Al-bloka. Hlađenjem dolazi do pada mjenog naponskog signala i nakon nekog vremena do pada temperature stijenke Al-bloka. Takva promjena temperature ukazuje da dolazi do prijenosa topline sa uzorka na stijenku ćelije. Usporedbom odziva (slika 44) nastalih grijanjem u trajanju od 60 s i 480 s, može se vidjeti da dolazi do preklapanja odziva nakon uključjenja grijača. Također se može vidjeti da nastali odzivi/dinamika procesa na skokomičnu promjenu odgovara procesu prvog reda. Na slici 45, dan je uvećan primjer odziva mjenog sustava nakon uključjenja grijača. Može se vidjeti da je nakon uključjenja grijača odziv u trajanju od 30 s linearan, a nakon toga prelazi u eksponencijalni oblik. Linearnost odziva tijekom 30-tak sekundi pulsa grijanja može se objasniti preko bilance topline za ispitivani uzorak soli u Al-bloku:

$$AKUMULACIJA = ULAZ - IZLAZ + GENERACIJA$$

$$m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \alpha \cdot (T_{uzorka} - T_{Al-blok}) + \frac{U^2}{R_{grijača}} \quad (66)$$

Toplina generirana na grijaču (konstantna snaga grijača tijekom vremena) u potpunosti je akumulirana u samom uzorku kuhinjske soli (i Kanthal grijaču) te nema ulaznog i izlaznog člana (još nema prijelaza topline sa uzorka na Al-blok). Toplina prelazi iz grijača na uzorak kroz koji se toplina širi spontano sa mjesta više temperature na mjesto niže temperature. Nakon određenog vremena, toplina sa uzorka prelazi na stjenku Al-bloka. Sada uz sam član akumulacije topline ($m_{uzorka} \cdot c_{p,uzorka} \cdot dT/dt$) i član generacije topline ($U^2/P_{grijača}$), javlja se i član izmjene topline s okolinom uzorka, tj Al-blokom. Rješavanjem ovakve diferencijalne jednadžbe dobije se eksponencijalna ovisnost temperature u vremenu (tijekom zagrijavanja i tijekom hlađenja, po prestanku pulsa grijanja konstantnom snagom).

Na slikama 46-53, dani su odzivi mjenog signala prije i nakon uključjenja grijača. Može se vidjeti da nakon svakog hlađenja ne dolazi do stabilizacije naponskog signala, već signal polako pada što ukazuje da ćelija propušta zrak. Iz tog razloga, ponašanje naponskog signala prije grijanja potrebno je opisati kao derivaciju slijeva, a nakon početka grijanja sa derivacijom zdesna. Da bi se spriječilo daljnje propuštanje Al-bloka, potrebno je provjeriti sve otvore na bloku i zamijeniti plastelin sa vrućim ljepilom koje je elastično, te bolje brtvi. A zbog

daljnjeg smanjenja utjecaja fluktuacija temperature okoline i posebice promjena atmosferskog tlaka na rezultate mjerenja, potrebno je dodati drugu (praznu, referentnu) aluminijsku ćeliju. Senzor diferencijalnog tlaka između radne i referentne ćelije na taj način ostvaruje stabilniji rad, jer je mjereni signal razlika tlaka između dvije ćelije istih svojstava na koju jednako utječe promjena temperature u okolini.

6. Zaključak

Sastavljena je i ispitana jednostavna i jeftina aparatura za određivanje toplinskog kapaciteta praškastih uzoraka. Ispitivanja su se provela na električki nevodljivom uzorku sitne kuhinjske soli, a promjene temperature uzorka u mjernoj ćeliji određene su diferencijalnim senzorom tlaka. Zbog relativno dobre toplinske vodljivosti mjerenog uzorka, sustav se može opisati kao proces prvog reda. Dobiven odziv sastoji se od linearnog dijela koji nakon određenog vremena prelazi u eksponencijalni. Linearni dio odziva odgovara vremenu zagrijavanja grijača tijekom kojeg toplina prelazi iz grijača na uzorak, te nema prijelaza topline sa uzorka na metalnu stjenku ćelije. Početak eksponencijalnog odziva posljedica je gubitka topline iz uzorka na mjernu ćeliju što odgovara modelu:

$$m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \alpha \cdot (T_{uzorka} - T_{Al-blok}) + \frac{U^2}{R_{grijača}}$$

U daljnjem radu potrebno je usavršiti način punjenja i brtvljenja mjerne ćelije, te dodati mjerni pretvornik apsolutnog tlaka, dodati referentnu ćeliju, termostatirati radnu i referentnu ćeliju, procijeniti gubitak topline u okolinu i dodati mjerno osjetilo temperature uzorka.

7. Popis oznaka

Q	toplina, J
C	toplinski kapacitet, J K ⁻¹
T	temperatura, K
U	unutarnja energija, J
p	tlak, Pa
V	volumen, m ³
c	specifični toplinski kapacitet, J kg ⁻¹ K ⁻¹
m	masa, kg
M	molarna masa, kg mol ⁻¹
C_m	molarni toplinski kapacitet, J mol ⁻¹ K ⁻¹
n	količina tvari, mol
R	univerzalna plinska konstanta, 8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
γ	adijabatska konstanta
N_A	Avogardova konstanta, 6.022 · 10 ²³ mol ⁻¹
k_B	Boltzmannova konstanta, 1.380 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹
N	broj atoma
$\hbar\omega$	energija fotona, J
ω	frekvencija, s ⁻¹
Θ_D	Debyeova temperatura, K
ΔT_{ac}	amplituda temperaturne oscilacije, K
λ	toplinska vodljivost, W m ⁻¹ K ⁻¹
q	gustoća toplinskog toka, W m ⁻²
S, A	površina, m
t	vrijeme, s
Δx	duljina vodiča, m
X_V	količina gibanja, tvari ili energije, N s m ⁻³ , kg m ⁻³ ili J m ⁻³
\dot{V}	protok, m ³ s ⁻¹
V_r	generirana količina X (nestajanje ili nastajanje količine X)
l	debljina tijela, m
r	polumjer, m
α	toplinska difuzivnost, m ² s ⁻¹

Θ	bezdimenzijska temperatura
J_0	Besselova funkcija nultog reda
J_1	Besselova funkcija prvog reda
B_i	Biotova značajka
F_o	Fuorierova značajka
μ	konstanta
X	bezdimenzijski položaj
h	entalpija, J kg^{-1}
v	brzina strujanja fluida, m s^{-1}
ρ	gustoća, kg m^{-3}
η	dinamička viskoznost, Pa s
Re	Reynoldsova značajka
σ_0	Stefan-Boltzmannova konstanta, $5.77 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
ε	koeficijent zračenja
τ	vremenska konstanta procesa
K	statička osjetljivost procesa
y	izlazna veličina
u	ulazna veličina
M	iznos pobude
ξ	koeficijent prigušenja
r_i	integracijska brzina
Θ	mrtvo vrijeme, s

8. Literatura

- [1] Paić, M., Osnove fizike II. Dio – Toplina, termodinamika, energija, Sveuč. naklada Liber, Zagreb, 1987., str.13-25
- [2] Wunderlich, B., Thermal Analysis, Academic Press, Tennessee, 1990., str.219-310.
- [3] Benenson, W., Harris, J. W., Stocker, H., Lutz, H., Handbook of Physics, Springer, New York, 2002.
- [4] Cengel, Y., Boles M., Kanglu, M., Thermodynamics—An Engineering Approach, McGraw-Hill, New York, 9th edition, 2019., str.172-193.
- [5] Fitzpatrick, R., Thermodynamic and Statistical Mechanics, World Scientific, Austin, 2020., str.81-153.
- [6] Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., USA, 8th edition, 2004., str.112-117
- [7] Hahn, D. W., Ozisik, M. N., Heat Conduction, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 3rd edition, 2012., str. 1-37, 658
- [8] Badilescu, S., Chemistry for Beginners. Woman Authors and Illustrators of Early Chemistry Textbooks, Chem. Educator, **6** (2001) 114-120
- [9] Meschel, S. V., A brief history of heat measurements by calorimetry with emphasis on the thermochemistry of metallic and metal-nonmetal compounds, Calphad, **68** (2020) 101714
- [10] Vold, M. J., Differential Thermal Analysis, Anal. Chem., **21** (1949) 683-688
- [11] Thiruvikraman, P. K., Study of Electronic Phase Transitions at High Pressures, Mangalore Univ., Mangalore, 1999., str.36-40 i 142-144
- [12] Ventura, G., Risegari, L., The Art of Cryogenics: Low-Temperature Experimental Techniques, Elsevier, UK, 2008., str.267-271
- [13] Liu, G., Lu, Y., Wen, M., Ren, T., Horton, R., Advances in the heat-puls technique: Improvements in measuring soil thermal properties, Soil Sci. Am. J., **84** (2020) 1361-1370
- [14] He, H., Dyck, M. F., Horton, R., Ren, T., Bristow, K. L., Lv, J., Si, B., Development and Application of the Heat Pulse Method for Soil Physical Measurements, Rev. Geophy., **56** (2018) 567-620
- [15] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lighthfoot, E. N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007., str.275-281

- [16] <https://hr.differencevs.com> (pristup 4. kolovoza 2022.)
- [17] Glasnovića, A., Sander, A., Interna skripta za kolegij - Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [18] Elesztos, P., Non-stationary Temperature field of Infinite Cylinder at Co-Current Contact with liquid Medium, Per. Poly., Mech. Engi., **48** (2004) 179-184
- [19] Kecman, V., Dinamika procesa, Sveuč. u Zagrebu, Zagreb, 1988., str.361-370
- [20] Čelan, A., Dinamički modeli za analizu i vođenje procesa, Mjerna i regulacijska tehnika, Kem. Ind., **69** (9-10) (2020) 586-589
- [21] Huang, Y., Pei, J., Nielsen, P. V., Bonthoux, F., Lechene, S., Keller, F. X., Wu, S., Xu, C., Cao, Z., Experimental techniques, Industrial Ventilation Design Guidebook, Volume 2: Engineering Design and Applications, Elsevier, UK, 2021.,str.185-277
- [22] <https://www.omega.com/en-us/resources/rtd-pt100-vs-pt1000>
(pristup 30. kolovoza 2022.)
- [23] <https://hr.science19.com/how-do-thermistors-work-4785>
(pristup 31. kolovoza 2022.)
- [24] <https://electroexp.com/hr/chto-takoe-termorezistory.html>
(pristup 31. kolovoza 2022.)
- [25] Bolf, N., Mjerenje temperature primjenom termopara, Mjerna i regulacijska tehnika, Kem. Ind., **69** (7-8) (2020) 451-454
- [26] <https://www.omega.com/en-us/resources/infrared-thermometer-how-work>
(pristup 31. kolovoza 2022.)
- [27] Urbina U.I., Instrument to measure the heat capacity of small samples, College of Science and Mathematics, California State University, Fresno, 2010