Licht, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:302099

Rights / Prava: In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: 2025-03-16



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Licht

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ EKOINŽENJERSTVO

Katarina Licht

NEIDEALNO STRUJANJE U MODELNIM CIJEVIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva : Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar Izv. prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2018.

SAŽETAK

U ovom je radu istraživano odstupanje od idealnog strujanja u modelnim cijevima. Provedeni su eksperimenti u tri cijevi: ravnoj praznoj cijevi, cijevi ispunjenoj staklenim kuglicama i praznoj spiralnoj cijevi. Dobivene su krivulje raspodjele vremena zadržavanja te su izračunate vrijednosti srednjeg vremena zadržavanja i disperzijskog broja. Iz izračunatih vrijednosti može se raspravljati o profilu strujanja u sve tri cijevi.

Ključne riječi: idealno strujanje, neidealno strujanje, cijevni reaktor, raspodjela vremena zadržavanja, srednje vrijeme zadržavanja

ABSTRACT

This paper explores the deviation from the plug flow in model tubes. The experiments were performed in three tubes: empty straight tube, tubes with glass beads and empty spiral tube. Residence time distribution curves are used to evaluate mean residence time and dispersion number. The flow profile in all three tubes can be discussed based on the calculated values.

Key words: plug flow, non-ideal flow, tubular reactor, residence time distribution, mean residence time.

Sadržaj

1.UVOD		L
2. TEORIJ	SKI DIO2	2
2.1. IDE	ALNI CIJEVNI REAKTOR2	2
2.2. RAS	PODJELA VREMENA ZADRŽAVANJA4	ŀ
2.2.1.	RVZ FUNKCIJA ZA IDEALNO STRUJANJE I IDEALNO MJEŠANJE 7	7
2.3. MOI	DELI STRUJANJA 8	\$
2.3.1.	MODEL LAMINARNOG STRUJANJA8	;
2.3.2.	MODEL AKSIJALNE DISPERZIJE 10)
2.3.3.	MODEL ĆELIJA VEZANIH SLIJEDNO ILI PKR MODEL14	ŀ
2.3.4.	GAMA MODEL 14	ŀ
2.4.EKSI	PERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA RVZ FUNKCIJA15	;
3. EKSPER	RIMENTALNI DIO16	Í
3.1. APA	RATURA I POSTUPAK MJERENJA17	,
3.2. PRIH	XAZ EKSPERIMENTALNIH RVZ KRIVULJA19)
4. REZULT	ГАТІ І RASPRAVA24	ŀ
4.1. OBR	ADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA24	ŀ
4.2. TAB	LIČNI PRIKAZ PARAMETARA MODELA25	;
4.3. PRIH	$\mathbf{XAZ} \ Ez(\theta) - \tau \ \mathbf{KRIVULJA} \dots 27$,
6. POPIS O	DZNAKA	;
7. LITER	ATURA	ŀ
ŽIVOTOPI	IS	;

1.UVOD

Svrha ovog rada bila je upoznavanje s fizičkom slikom strujanja u cijevnim reaktorima. Prilikom prolaza reakcijske smjese kroz realne otvorene reakcijske sustave uvijek dolazi do odstupanja od graničnih slučajeva strujanja. Granični slučajevi su protjecanje kroz reaktor idealnim strujanjem te protjecanje uz idealno miješanje. Odstupanja od idealnosti moguće je opisati eksperimentalnim određivanjem funkcije raspodjele vremena zadržavanja.

U ovome radu eksperimenti su provedeni u modelnim cijevima bez prisutnosti kemijske reakcije čime na ukupnu hidrodinamiku sustava utječe isključivo geometrija cijevi, odnosno brzina strujanja fluida. Uspoređivanjem eksperimentalnih odzivnih krivulja s modelima strujanja fluida mogu se procijeniti ključne veličine koje određuju režim strujanja.

Pojam raspodjele vremena zadržavanja nije vezan isključivo za kemijske reaktore. Ispitivanja raspodjele vremena zadržavanja koriste se za proučavanje strujanja fluida u svrhu određivanja stupnja miješanja, ali i problema u strujanju kao što su recirkulacija, promjena smjera ili stagnacija. I u drugim tipovima procesne opreme, poput izmjenjivača topline ili punjenih kolona, takva strujanja treba izbjeći jer smanjuju učinkovitost procesne jedinice. U prehrambenoj industriji, raspodjela temperature i vremena zadržavanja u cijevima važna je za postizanje propisane kvalitete proizvoda. Ovakve su analize, također, izuzetno bitne pri mikrobiološkoj obradi otpadne vode ili pri farmakološkim ispitivanjima. [1]

2. TEORIJSKI DIO

Cijevni reaktori čine vrlo veliku i po značajkama raznovrsnu skupinu kemijskih reaktora izvedenih u obliku cijevi. Zbog jednostavne konstrukcije pogodni su za razne kemijske reakcije i mnogo se koriste u industriji. Kemijski je reaktor polazna osnova u dimenzioniranju i projektiranju određenog kemijskog procesa, stoga je izuzetno važno poznavati njegove karakteristike koje uključuju hidrodinamiku sustava te raspodjelu vremena zadržavanja.[2]

2.1. IDEALNI CIJEVNI REAKTOR

Cijevni se reaktori učestalo upotrebljavaju jer omogućuju dobivanje velikih količina ujednačenog proizvoda zbog rada u stacionarnom stanju. Stacionarno stanje ukazuje na nezavisnost temperature i koncentracije o vremenu. Cijevni su reaktori pogodni za smještaj krutog katalizatora pa su tako katalitički cijevni reaktori veoma važni u industriji.

Osnovne značajke cijevnih reaktora su:

- Zavisnost parametara o prostornim koordinatama unutar reakcijskog prostora. Ova značajka je neposredna posljedica približno idealnog strujanja reakcijske smjese kroz reaktor.
- Prisutnost jedne ili više faza posebnu i važnu grupu cijevnih reaktora čine reaktori s nepokretnim slojem krutog katalizatora.
- Stacionaranost rada nestacionarni rad cijevnih reaktora važan je samo za početak, odnosno kraj rada te za probleme vezane uz vođenje i kontrolu.

Cijevni je reaktor otvoreni sustav. Njegova je bitna značajka približno idealno strujanje što znači da u pravcu protjecanja (aksijalnom smjeru) ne postoji miješanje unutar polazeće reakcijske smjese. Takav je reaktor moguće predočiti nizom elementarnih volumena koji posjeduju svojstva kotlastoga reaktora, a koji prolaze kroz reaktor ne izmjenjujući međusobno reakcijsku smjesu. Idealno strujanje pretpostavlja da vektori brzine strujanja u cijevnom reaktoru imaju isti iznos i smjer u svakoj njegovoj točki, kao što prikazuje slika 2.1.



Slika 2.1. Prikaz idealnog strujanja u cijevnom reaktoru

Matematički model idealnog cijevnog reaktora izvodi se uz sljedeće pretpostavke:

- > Reakcijska smjesa prolazi kroz reaktor idealnim strujanjem.
- Rad reaktora promatra se u stacionarnom stanju.
- Ne dolazi do izmjene topline, temperatura se ne mijenja s položajem unutar reaktora niti s vremenom.
- Gustoća reakcijske smjese za vrijeme prolaza kroz reaktor je stalna.
- Kako se u cijevnom reaktoru veličine stanja mijenjaju u aksijalnom smjeru, bilance se nužno postavljaju za diferencijalni volumen.[2]

Razlika određene množine tvari A koja ulazi u diferencijalni volumen u jediničnom vremenu i množine tvari A koja izlazi iz diferencijalnog volumena u jediničnom vremenu daje bilancu komponente A u idealnom cijevnom reaktoru, slika 2.2.



Slika 2.2. Model idealnog cijevnog reaktora

Postavljajući bilancu komponente A za diferencijalni volumen cijevnog reaktora dobije se izraz:

$$F_A - \left(F_A + dF_A\right) - r_A dV = 0 \tag{2.1.}$$

Ovu osnovnu jednadžbu bilance množine tvari za idealni cijevni reaktor može se prevesti u druge oblike. Uzevši u obzir da je

$$F_A = F_{A_0} (1 - X_A)$$
 i $dF_A = -F_{A_0} dX_A$ (2.2.)

slijedi izraz:

$$\frac{dV}{F_{Ao}} = \frac{dX_A}{r_A}$$
(2.3.)

Kako je

$$F_{A_0} = C_{A_0} v_0$$
 i $dV = A_S dz$ (2.4.)

jednadžbu (2.3.) moguće je integrirati na dva načina. Prvim se dobije jednadžba ovisnosti promjene koncentracije komponente A po duljini reaktora (2.5.), a drugim se dobije ovisnost koncentracije komponente A o prostornom vremenu (2.6.).[1][2]

$$r_A = -u \frac{dC_A}{dz} \tag{2.5.}$$

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} \tag{2.6.}$$

2.2. RASPODJELA VREMENA ZADRŽAVANJA

Matematički modeli idealnih tipova reaktora prikazuju se na temelju dva idealna načina prolaza reakcijske smjese: idealno strujanje i idealno miješanje. Strujanje kroz cijevni reaktor se objašnjava pretpostavkom o idealnom strujanju. Kao što je već rečeno, idealno strujanje pretpostavlja da svaka molekula u gibanju kroz reaktor posjeduje brzinu istog iznosa i smjera. S druge strane, prolaz reakcijske smjese kroz protočno kotlasti reaktor pojednostavljuje se idealnim miješanjem gdje molekule svojim ulaskom u reaktor potpuno gube svoj identitet jer se postiže homogenost sustava. Na izlasku iz reaktora uvijek postoji određena raspodjela molekula po vremenu prebivanja unutar reaktora.

U realnim sustavima često nisu zadovoljene obje pretpostavke. Najčešći uzroci odstupanja od idealnog strujanja su:

- laminarno strujanje za reakcije u homogenim sustavima,
- > prijenos tvari difuzijom u aksijalnom i radijalnom smjeru
- > promjene puta strujanja unutar reaktora s punilima ili krutim katalizatorima.



Slika 2.3. Uzroci odstupanja od idealnog strujanja u cijevnim reaktorima

Kada nije moguće predvidjeti ili opisati hidrodinamičko ponašanje fluida koji struji kroz reaktor, potrebno je eksperimentalno odrediti model strujanja kojim se može odrediti odstupanje od graničnih načina strujanja.



Slika 2.4. Prolaz elementa fluida kroz reaktor

Vjerojatnost s kojom će promatrani element fluida (dV) nakon nekog vremena izaći iz reaktora izražava se funkcijom raspodjele vremena zadržavanja – RVZ funkcijom, slika 2.4. Ova je funkcija statistička raspodjela pa je ukupna vjerojatnost dana površinom ispod krivulje koja mora biti jednaka jedinici, prema jednadžbi (2.7.). RVZ funkcije se uobičajeno označavaju slovom E_z prema *Exit function*.

$$\int_{0}^{\infty} E_{z}(t) dt = 1$$
(2.7.)

Slika 2.5. Funkcija raspodjele vremena zadržavanja za fluid koji protječe kroz reaktor

Iz slike 2.5. vidljivo je da vrijedi:

Ez

$$\int_{t_1}^{\infty} E_z(t) dt = 1 - \int_{0}^{t_1} E_z(t) dt$$
(2.8.)

t/s

Vrijeme se često zamjenjuje bezdimenzijskim vremenom, dijeljenjem sa srednjim vremenom zadržavanja

$$\theta = \frac{t}{\overline{t}} \tag{2.9.}$$

koje je za sustave sa stalnom gustoćom jednako prostornom vremenu:

$$\overline{t} = \tau = \frac{V}{V_0} \tag{2.10.}$$

Iz toga slijedi relacija (2.11.) između funkcija definiranih tekućim, odnosno bezdimenzijskim vremenom. Ovakva definicija RVZ funkcije pretpostavlja da fluid ulazi i izlazi iz sustava idealnim strujanjem. Slika 2.6. prikazuje ovakav zatvoreni sustav.

$$E_{z}(\theta) = \tau E_{z}(t) = \overline{t}E_{z}(t)$$
(2.11.)



u "u" i "iz" nema raspodjele

Slika 2.6. Zatvoreni" sustav i definiranje RVZ funkcije

2.2.1. RVZ FUNKCIJA ZA IDEALNO STRUJANJE I IDEALNO MJEŠANJE

Kako je idealno strujanje način potpuno uređenog protjecanja svaki element fluida ima istu maksimalnu vjerojatnost da će se u reaktoru zadržati određeno vrijeme, isto za svaki element. Iz toga slijedi kako u idealnom cijevnom reaktoru ne postoji raspodjela vremena zadržavanja. RVZ funkcija je u ovom slučaju definirana Diracovom ili delta funkcijom, prikazanoj na slici 2.7.[1][7]



Slika 2.7. RVZ funkcija za idealno strujanje u cijevnom reaktoru

Uzme li se za vrijeme ulaska jednog elementarnog volumena u reaktor nulu, tada slijedi:

$$E_z(t) = \delta(t) = 0 \quad za \quad t \neq 0 \tag{2.12.}$$

$$E_{z}(t) = \delta(t) = 1 \quad za \quad t \neq 0$$
(2.13.)

Iz toga proizlazi definicija delta funkcije:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = 1$$
 (2.14.)

2.3. MODELI STRUJANJA

Odstupanja od graničnih oblika strujanja u realnim sustavima se opisuju različitim modelima koji se razlikuju po složenosti i broju parametara. Ti se modeli približno testiraju s eksperimentalnim RVZ krivuljama pri čemu se nalaze brojčane vrijednosti parametara modela te se iz njih zaključuje o veličini odstupanja od graničnih oblika strujanja. Modeli se dijele u dvije skupine. U prvu ulaze modeli strujanja izvedeni na osnovi hidrodinamičkih značajki sustava i sadrže manje ili više egzaktan opis strujanja. U nju ulaze laminarni model i model aksijalne disperzije. Drugu skupinu čine mehanistički modeli izvedeni na osnovi misaone predodžbe o načinu strujanja kroz reaktor. Takav je PKR model ili model od N ćelija vezanih slijedno. Unutar druge skupine posebno mjesto zauzimaju empirijski modeli izvedeni iz matematičkih razmatranja dobivenih RVZ krivulja. Najčešće se radi o statističkim funkcijama, a primjer je gama model.

2.3.1. MODEL LAMINARNOG STRUJANJA

Kako je u cijevnim reaktorima brzina strujanja mala, najčešće se pojavljuje laminarni oblik strujanja. Laminarno strujanje karakterizira parabolični profil strujanja pri čemu ne dolazi do miješanja između slojeva kako prikazuje slika 2.8. Ne postoji vektor brzine usmjeren u radijalnom smjeru.



Slika 2.8. Model laminarnog strujanja

Brzina strujanja u nekoj točki presjek reaktora, polumjera r, iznosi:

$$u(r) = 2u_s \left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \right]$$
(2.15.)

Srednja brzina *u*^s dana je izrazom:

$$u_s = \frac{v_0}{r_0^2 \pi}$$
(2.16.)

Maksimalna se brzina postiže u sredini cijevi i iznosi $2u_s$. Srednje je vrijeme dano izrazom (2.17.), gdje *L* označava duljinu reaktora.

$$\overline{t} = \frac{L}{u_s} \tag{2.17.}$$

Brzina strujanja se smanjuje od središta prema stjenkama reaktora, što rezultira većim vremenom zadržavanja uz stjenku reaktora. Vrijeme zadržavanja za element fluida u točki *r* dano je izrazom:

$$t = \frac{L}{u(r)} = \frac{\overline{t}}{2\left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]}$$
(2.18.)

 E_z funkcija se može pronaći iz omjera elemenata protoka fluida u točki polumjera r i ukupnog, srednjeg protoka, odnosno

$$E_z(t) = \frac{\Delta v(r)}{v_0}$$
(2.19.)

Vrijeme izlaska prve količine fluida mjereno obzirom na ulaz jednako je:

$$t_{min} = \frac{1}{2}\overline{t}$$
 (2.20.)

Zavisno o srednjem vremenu zadržavanja, E_z krivulje imaju različit oblik, ali uvijek leže između graničnih oblika kako je prikazano na slici 2.9. za skokomični ulazni poremećaj. Raspodjela vremena zadržavanja može se dobiti pomoću bilance množine tvari uz pretpostavku o laminarnom strujanju trasera ΔV u cijevi prema izrazu 2.21.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u(r)\frac{\partial C_A}{\partial z}$$
(2.21.)
$$E_{Z}(\theta) \ 1.0$$

$$0.5$$

$$0.5$$

$$(2.21.)$$

$$(2.21.)$$

$$(2.21.)$$

$$(2.21.)$$



miješanja

2.3.2. MODEL AKSIJALNE DISPERZIJE

-

Model aksijalne disperzije koristi se za opis strujanja kroz cijevne reaktore koja malo odstupaju od idealnoga strujanja, a posebno je pogodan za reaktore s nepokretnim slojem katalizatora. U osnovi je tog modela idealno strujanje kojem se pridodaje izvjesno makrostrujanje u smjeru osi, a koje se opisuje difuzijskim prijenosom. Slike 2.10. i 2.11. prikazuje strujanje prema modelu aksijalne disperzije te sam model. Difuzijski je prijenos dan drugim Fickovim zakonom, gdje je D_e prosječni koeficijent difuzije ili koeficijent disperzije:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$
(2.22.)

Slika 2.10. Strujanje prema modelu aksijalne disperzije



Slika 2.11. Model aksijalne disperzije; postavljanje bilance tvari u elementu volumena

Uz slijedeće pretpostavke, realno strujanje se aproksimira modelom aksijalne disperzije:

- disperzija uzrokovana difuzijom i drugim procesima nezavisna je o položaju unutar reaktora i svugdje je ista
- linearna brzina fluida i koncentracija reaktanata po presjeku reaktora je stalna
- > u reaktoru ne postoje mjesta sa stagnantnim strujanjem niti sa obilascima.

Raspodjela vremena zadržavanja (RVZ krivulja) nalazi se pomoću bilance množine tvari unutar elementa volumena ΔV koji je jednak $\Delta V = A_s \Delta z$. Uz određene jednostavne matematičke manipulacije dolazi se do jednadžbe izvedene za prijenos tvari konvekcijom i difuzijom u nestacionarnom stanju (bilanca za ΔV):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} u \qquad (2.23.)$$

Uvođenjem novih varijabli bezdimenzijskog vrijemena:

$$\theta = \frac{tu}{L} \tag{2.24.}$$

i bezdimenzijske dužine:

$$x = \frac{z}{L} \tag{2.25.}$$

jednadžba (2.23.) poprima oblik:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x}$$
(2.26.)

11

Bezdimenzijska Pecletova značajka

$$Pe = \frac{uL}{D_e} \tag{2.27.}$$

može se zamijeniti recipročnom vrijednošću, odnosno disperzijskom značajkom:

$$DB = \frac{1}{Pe} \tag{2.28.}$$

U slučaju da nema disperzije DB \rightarrow 0 i strujanje je idealno. Ako se radi o potpunoj disperziji DB $\rightarrow\infty$, strujanje se odvija uz idealno miješanje. U slučaju realnog strujanja, disperzijska značajka je između navedenih graničnih vrijednosti. Opće rješenje jed. (2.26.) zavisi od pretpostavljenih rubnih uvjeta strujanja na ulazu i izlazu iz sustava. Jedino za slučaj kada na ulazu i na izlazu ne postoji disperzija, vrijedi zaključak da E_z funkcija stvarno predočava RVZ krivulju. Za takav je sustav rješenje vrlo složeno, međutim varijanca je povezana s disperzijskom značajkom jednostavnijim izrazom:

$$\sigma^{2} = \frac{1}{Pe} \left\{ 2Pe - 2 + 2exp[-Pe] \right\}$$
(2.29.)

Za mala odstupanja od idealnog strujanja, model aksijalne disperzije daje simetričnu raspodjelu, odnosno Gaussovu krivulju pa se E_z funkcija može pronaći iz izraza:

$$E_{z}(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{B}}} exp\left[\frac{\left(1-\theta\right)^{2}}{4D_{B}}\right]$$
(2.30.)

U ovom su slučaju varijanca i Pecletova značajka povezani relacijom:

$$\sigma_{\theta}^2 = 2D_B = \frac{2}{Pe} \tag{2.31.}$$

Za realna strujanja s disperzijskom značajkom manjom od 0,05 u slučaju zatvorenog sustava, predložena je aproksimacija složenog rješenja:[13]

$$E_{z}(\theta) = \frac{1}{4\pi\theta^{3}D_{B}} exp\left[-\frac{\left(1-\theta\right)^{2}}{4\theta D_{B}}\right]$$
(2.32.)

12

Ako se pretpostavi da već na ulazu i izlazu iz reaktora postoji disperzija u strujanju, odnosno da je sustav otvoren, moguće je jednostavno analitičko rješenje jednadžbe za prijenos tvari konvekcijom i difuzijom pa je E_z dana izrazom:

$$E_{z}(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta D_{B}}} exp\left[-\frac{\left(1-\theta\right)^{2}}{4\theta D_{B}}\right]$$
(2.33.)

U ovom je slučaju disperzijska značajka povezana s varijancom preko izraza:

$$\sigma_{\theta}^2 = 2D_B + 8D_B^2 \tag{2.34.}$$

Na slici 2.12. prikazane su E_z funkcije za različite vrijednosti disperzijske značajke prema modelu za otvorene sustave.



Slika 2.12. Model aksijalne disperzije i RVZ krivulje za otvorene sustave

Disperzijska značajka se eksperimentalno određuje iz RVZ funkcije jer ju nije moguće teoretski izračunati. Kako je varijanca jednoznačno povezana s disperzijskom značajkom, a varijanca se izračunava na osnovi eksperimentalne krivulje, slaganje s modelom se može provjeriti uvrštavanjem tako određene varijance u model i usporedbom s eksperimentalnom krivuljom.

Model aksijalne disperzije realna je predodžba strujanja u reaktorima s nepokretnim slojem katalizatora gdje su mala odstupanja od idealnog strujanja uzrokovana različitim procesima kao i u reaktorima za homogene sustave u kojima osim difuzije postoji i vrtložna turbulencija. Međutim, kada je disperzijska značajka velika, a strujanje bliže onom uz idealno miješanje, model može znatno odstupati od eksperimentalnih krivulja.

2.3.3. MODEL ĆELIJA VEZANIH SLIJEDNO ILI PKR MODEL

Strujanje kroz reaktor zamišlja se kao prolaz kroz niz PKR reaktora istih volumena uz idealno miješanje, kao što prikazuje slika 2.13.



Slika 2.13. Predodžba modela ćelija vezanih u seriju

E_z funkcija prema ovom modelu, nalazi se postavljanjem bilance množine tvari koja prolazi kroz niz PKR reaktora, uz pretpostavku kako nema kemijske reakcije, za N ćelija vrijedi:

$$E_{z}\left(t\right) = \frac{t^{N-1}}{\left(N-1\right)!t_{i}^{n}} exp\left[-\frac{t}{\overline{t_{i}}}\right]$$
(2.35.)

2.3.4. GAMA MODEL

Gama model strujanja nema fizičku osnovu prema kojoj se formulirala matematička interpretacija. Taj model je izveden na temelju matematičkih razmatranja nedostataka PKR modela uzevši u obzir cjelobrojnost broja *N*. Postoji više gama modela koji se razlikuju ovisno o broju parametara. Opći gama model dan je izrazom:

$$E_{z}(t) = \frac{1}{d_{g}\Gamma(p)} (t-D)^{p-1} exp\left[-\frac{t-D}{d_{g}}\right]$$
(2.36.)

D je parametar koji bi odgovarao vremenu kašnjenja ili inercije. Parametar *p* odgovoran je za stupanj miješanja u reaktoru, dok parametar d_g predstavlja funkciju srednjeg vremena zadržavanja. Gama funkcija dana je izrazom:

$$\Gamma(p) = \int_{0}^{\infty} x^{p-1} \exp\left[-x\right] \mathrm{d}x. \qquad (2.37)$$

Kao glavni nedostatak ovog modela smatra se pomanjkanje fizičke slike strujanja te nije moguće predvidjeti brojčanu vrijednost parametara.

2.4. EKSPERIMENTALNE METODE ODREĐIVANJA RVZ FUNKCIJA

Pri određivanju RVZ funkcije u diferencijalnom volumenu nužno je dodavanje određene količine trasera kako bi se promatrani diferencijalni volumen razlikovao od ostatka reakcijske smjese. Prisutnost trasera od ulaza do izlaza iz reaktorskog prostora očitava se promjenom koncentracije. Prilikom odabira trasera važno je:

- da on ne mijenja hidrodinamička svojstva ispitivanog fluida
- da kemijski ne reagira s njim
- da se može precizno odrediti njegova koncentracija na izlazu. [1]

Za analizu strujanja može se koristiti analiza impulsnog poremećaja i analizu poremećaja u obliku skokomične ili step funkcije. Analiza impulsnog poremećaja aproksimira se Diracovom funkcijom što znači da se u što kraćem vremenu unese određena količina trasera. Traser koji se unese smatra se poremećajem sustava pa se analizom odziva, odnosno određivanjem RVZ može zaključiti o kojem se modelu strujanja radi. Odziv na impulsni poremećaj naziva se C – funkcija, slika 2.14.[1][12]



Slika 2.14. Odziv na impulsni poremećaj za strujanje koje malo odstupa od idealnog i b) odziv za slučaj kada strujanje malo razlikuje od strujanja uz idealno miješanje

Skokomična ili step funkcija definirana je sljedećim izrazom:

$$f(t) = \begin{cases} 0t < 0\\ 1t > 0 \end{cases}$$
(2.38.)

Eksperimentalno se skokomični poremećaj ostvaruje uvođenjem stalne količine trasera od nekog nultog vremena te se prati promjena koncentracije na izlazu do stacionarnog stanja. Odzivna krivulja na skokomični poremećaj naziva se često *F*-funkcija.(Slika 2.15.)



Slika 2.15. Funkcija odziva, Fz na skokomični poremećaj u a) sustavu s idealnim miješanjem i b) sustavu s idealnim strujanjem

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovome je radu proveden niz eksperimenata bez prisutnosti kemijske reakcije kako bi se odredila raspodjela vremena zadržavanja u cijevnim reaktorima. Eksperimenti su provedeni na tri različite cijevi različitih hidrodinamičkih svojstva. Određivana je raspodjela vremena zadržavanja trasera kalijeva klorida u struji vode. Kao rezultati dobivene su RVZ krivulje ovisno o različitim volumenima trasera te različitim protocima u tri vrste modelnih cijevi. Prije računske obrade, pojedine su eksperimentalne RVZ krivulje normalizirane kako bi prilikom računanja površine ispod krivulje $Ci = f(\Delta t)$ bila prava vrijednost. Potom su izračunate vrijednosti srednjeg vremena zadržavanja t i disperzijskog broja *DB* te su prikazane bezdimenzijske RVZ krivulje ($Ez(\theta) = f(\theta)$).

3.1. APARATURA I POSTUPAK MJERENJA



Slika 3.1. Shematski prikaz aparature

Legenda:

R- rotametar, 1,2,3 – cijevi, A- pipac za ispust vode iz sustava, K- konduktometar P- PC računalo-akvizicija, D- detektor – konduktometrijska ćelija, u_1, u_2, u_3 – mjesto za unos trasera

Postupak mjerenja odvija se u aparaturi shematski prikazanoj na slici 3.1. Na početku rada potrebno je zatvoriti ventil za ispust vode iz aparature u odvod te otvoriti ventile na sve tri cijevi kako bi osigurali nesmetan protok vode sustavom. Otvaranjem pipe za dovod vode dolazi do punjenja sustava. Voda prvo prolazi kroz rotametar kojim se regulira željeni protok vode u sustavu, a zatim popunjava tri cijevi: spiralnu dugu cijev, cijev ispunjenu staklenim kuglicama i kratku praznu cijev. Kao što je prikazano na slici 3.2., ispod svake cijevi nalazi se septum kroz koji se injektira određeni volumen trasera. Na vrhu cijevi nalazi se protočna konduktometrijska ćelija sastavljena od Pt-elektroda kojom se mjeri vodljivost kapljevine. Nastali signal se preko konduktometra vodi na računalo koje pretvara vodljivost u naponski signal koji se očitava u obliku pika na grafu.



Slika 3.2. Fotografija sustava cijevi i konduktometrijske ćelije

Mjerenja su za svaku cijev provedena tri puta koristeći dva različita volumena trasera, 0,5 ml i 1 ml, pri četiri različita protoka. Traser je injekcijom uveden u cijev u što kraćem vremenu, pri čemu se istovremeno pokreće računalni program NI SignalExpress. Konduktometrijska ćelija svake sekunde mjeri vodljivost, koja se mijenja prolaskom trasera. Za baznu liniju se uzima vrijednost vodljivosti vode, koja obično iznosi između 0,55 i 0,65 mS te po toj vrijednosti prepoznajemo da je sav traser izašao iz sustava. Eksperimentalni podaci pohranjivani su u računalo te obrađeni u programu Microsoft Excel.[8]

Prije samog eksperimentalnog rada potrebno je odrediti protoke vode, odnosno provesti baždarenje rotametra prikazanog na slici 3.3. Baždarenje je provedeno počevši od najmanje oznake protoka na rotametru prema najvećoj. Mjerenje se provelo tri puta i izračunata je srednja vrijednost protoka. Prvo se odabire oznaka na rotametru te se pazi da protok bude konstantan tijekom mjerenja. Mjeri se protok u odabranoj cijevi čiji je ventil za ulaz vode otvoren dok je na ostalim cijevima zatvoren. U vremenu od jedne minute mjeri se količina vode koja je istekla iz cijevi u menzuru. Protok vode koja prolazi kroz sustav izražen je kao vrijednost u mL/min. Izmjerene vrijednosti prikazuje tablica 3.1.



Slika 3.3. Fotografija rotametra

Tablica 3.1. Određivanje protoka

oznaka	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	q _v (ml/min)
1	62	60	60	61
2	136	136	136	136
3	200	204	200	201
4	255	260	255	257

3.2. PRIKAZ EKSPERIMENTALNIH RVZ KRIVULJA

Eksperimentalno dobivene RVZ krivulje prikazane su na slikama 3.4. do 3.13. Ove krivulje prikazuju odziv na impulsni poremećaj te vizualno koliko se dugo traser zadržava u sustavu.

 a) Ponovljivost eksperimenta - usporedba RVZ krivulja dobivenih ponavljanjem eksperimenta tri puta u istim uvjetima



Slika 3.4. Ponovljeni eksperiment za 1. cijev za volumen 0,3 ml i protok od 201 ml/min



Slika 3.5. Ponovljeni eksperimenti za 2. cijev za volumenu od 1 ml i protok od 136 cm3/min



Slika 3.6. Ponovljeni eksperimenti za 3. cijev za volumen 1ml i protok od 257 cm3/min

b) Promjena protoka u cijevi



Slika 3.7. Promjena protoka za 1.cijev



Slika 3.8. Promjena protoka za 2. cijev



Slika 3.9. Promjena protoka za 3. cijev

c) Promjena cijevi uz konstantan protok



Slika 3.10. Promjena cijevi uz protok od 136 cm3/min



Slika 3.11. Promjena cijevi uz protok od 201 cm3/min



Slika 3.12. Promjena cijevi uz protok 257 cm3/min

d) Promjena volumena trasera za istu cijev i protok



Slika 3.13. Utjecaj promjene volumena trasera u 2. cijevi pri protoku od 257 cm3/min

Na prikazima RVZ krivulja, uočava se kako one ne kreću od nule jer se za baznu liniju uzima vodljivost čiste vode.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U nastavku rada objašnjen je način računske obrade podataka te je dan pregled izračunatih vrijednosti srednjeg vremena zadržavanja, disperzijskog broja te Peceltove značajke. Također su prikazane RVZ krivulje u bezdimenzijskom obliku.

4.1. OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

Eksperimentalno dobiveni rezultati koncentracije trasera c_i i vremenskog intervala Δt (1s) potrebni su za daljnji izračun koji se odvija u sljedećim koracima.[1][9]

a) iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti koncentracije trasera određuje se najmanja vrijednost $\rightarrow C_{imin}$

b) provodi se normalizacija koncentracija prema izrazu:

$$c_{inorm} = c_i - c_{imin} \tag{4.1.}$$

c) zatim se određuje približna površina Q ispod krivulje:

$$Q = \sum_{i=1}^{n} c_{inorm} \Delta t_i \tag{4.2.}$$

d) srednje vrijeme zadržavanja \overline{t} jednako je:

$$\overline{t} = \frac{\sum_{i=1}^{n} c_{inorm} t_i}{\sum_{i=1}^{n} c_{inorm}}$$
(4.3.)

e) bezdimenzijsko vrijeme

$$\theta = \frac{t_i}{\overline{t}} \tag{4.4.}$$

f) varijancu σ^2 eksperimentalno određene krivulje

$$\sigma^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} t_{i}^{2} c_{inorm}}{\sum_{i=1}^{n} c_{i}} - \overline{t}^{2}.$$
(4.5.)

g) bezdimenzijsku varijancu, σ_{θ}^2

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\overline{t}^2} \tag{4.6.}$$

h) disperzijski broj, DB1

$$DB_1 = \frac{\sigma_{\theta}^2}{2} \tag{4.7.}$$

i) iz izraza (2.34.) može se izraziti disperzijski broj, DB₂

$$DB_2 = -\frac{1}{8} \pm \frac{\sqrt{4 + 32 \cdot 2\sigma_{\theta}^2}}{16}$$
(4.8.)

4.2. TABLIČNI PRIKAZ PARAMETARA MODELA

1.) Ravna cijev

Tablica 4.1. Prikaz izračunatih vrijednosti za volumen trasera 1 ml u ravnoj cijevi	
---	--

q/(ml/min)	t/s	DB1	DB2	Pe1	Pe2
61	179	0,213	0,137	4,69	7,28
136	64	0,206	0,133	4,85	7,47
201	48	0,207	0,135	4,80	7,40
257	33	0,196	0,129	5,08	7,72

Tablica 4.2. Prikaz izračunatih vrijednosti za volumen trasera 0,3 ml u ravnoj cijevi

q/(ml/min)	t /s	DB1	DB2	Pe1	Pe2
61	187	0,210	0,136	4,75	7,34
136	55	0,139	0,099	7,19	10,05
201	32	0,131	0,095	7,61	10,51
257	23	0,141	0,105	6,63	9,48

U tablicama 4.1. i 4.2. prikazane su izračunate vrijednosti srednjeg vremena zadržavanja trasera u cijevi, disperzijski brojevi te Peceltove značajke za ravnu praznu cijev. Vidljivo je kako je u ovoj cijevi najveće vrijeme zadržavanja te najveće odstupanje od idealnog strujanja. Povećanjem protoka smanjuje se vrijeme zadržavanja. Također bi se povećanjem protoka trebao smanjivati i disperzijski broj. Odstupanje se može objasniti

nepreciznošću mjerenja ili zaostatkom trasera u cijevi. Strujanje je bliže idealnom u slučaju manjeg volumena trasera.

2.) Cijev sa staklenim kuglicama

Tablica 4.3. Prikaz izračunatih vrijednosti za volumen trasera 1 ml u cijevi sa staklenim kuglicama

q/(mL/min)	t/s	DB1	DB2	Pe1	Pe2
61	63	0,164	0,113	6,06	8,82
136	22	0,086	0,069	11,28	14,41
201	14	0,083	0,066	11,91	15,07
257	11	0,079	0,063	12,51	15,75

Tablica 4.4. Prikaz izračunatih vrijednosti za volumen trasera 0,3 ml u cijevi sa staklenim kuglicama

q/(mL/min)	t/s	DB1	DB2	Pe1	Pe2
61	61	0,128	0,093	7,76	10,67
136	21	0,075	0,060	13,32	16,54
201	12	0,049	0,042	20,38	23,8
257	10	0,048	0,041	20,72	24,15

Staklene kuglice unutar cijevi smanjuju slobodan volumen (volumen kojim traser može protjecati) čime se povećava linearna brzina strujanja trasera. Istovremeno, sloj kuglica izravnava profil brzina, što također dovodi do idealnijeg strujanja u odnosu na ono u praznoj ravnoj cijevi. Iz tablice 4.3. i 4.4. očitava se trend smanjena disperzijskog broja i vremena zadržavanja povećanjem protoka. Smanjenjem volumena trasera, strujanje se približava idealnom. Od sve tri cijevi, u cijevi s kuglicama je najkraće vrijeme zadržavanja.

3.) Spiralna cijev

Tablica 4.5. Prikaz izračunatih vrijednosti za volumen trasera 1 ml u spiralnoj cijevi

q/(mL/min)	t/s	DB1	DB2	Pe1	Pe2
61	165	0,045	0,038	22,3	25,77
136	66	0,019	0,017	52,09	55,95
201	44	0,015	0,014	65,35	69,12
257	35	0,016	0,015	62,83	66,61

q/(mL/min)	t/s	DB1	DB2	Pe1	Pe2
61	196	0,046	0,039	21,73	25,18
136	65	0,014	0,011	69,93	90,90
201	43	0,017	0,016	58,82	62,50
257	34	0,016	0,015	62,50	60,60

Tablica 4.6. Prikaz izračunatih vrijednosti za volumen trasera 0,3 ml u spiralnoj cijevi

Spiralna je cijev dulja od druge što znatno utječe na postizanje približno idealnog strujanja. Iz tablica 4.5. i 4.6. vidljivo je da su disperzijski brojevi najmanji u spiralnoj cijevi što ukazuje na najmanje odstupanje od idealnog strujanja u usporedbi ove tri cijevi. Zbog dovoljno dugačkog puta, utjecaj protoka je kod ove cijevi najmanje izražen.

4.3. PRIKAZ $Ez(\theta) - \tau$ KRIVULJA

Uobičajeno je za interpretaciju RVZ krivulja prikazivati ih u bezdimenzijskom obliku kao $E_z(\theta) = f(\theta)$, gdje je bezdimenzijsko vrijeme, θ , izraženo jednadžbom (2.9.)

$$E_{z}(\theta) = \frac{\overline{t}c_{inorm}(t)}{Q}$$
(4.9.)

a) Ponovljivost eksperimenta

Na slikama 4.1., 4.2. i 4.3. prikazana su tri mjerenja u istoj cijevi i pri istom protoku, te je vidljivo dobro poklapanje što ukazuje na dobru ponovljivost provedenih eksperimenata.



Slika 4.1. Ponovljeni eksperiment za ravnu cijev volumen 1ml i protok od 61 ml/min



Slika 4.2. Ponovljeni eksperiment za cijev s kuglicama za volumen 1ml i protok 136 ml/min



Slika 4.3. Ponovljeni eksperiment za spiralnu cijev za volumen 1ml i protok od 257 ml/min

b) Utjecaj promjene protoka u istoj cijevi



Slika 4.4. Promjena protoka uz konstantan volumen trasera u ravnoj cijevi



Slika 4.5. Promjena protoka uz konstantan volumen trasera za cijev s kuglicama



Slika 4.6. Promjena protoka za isti volumen trasera u spiralnoj cijevi

Slike 4.4, 4.5. i 4.6. pokazuju usporedbu RVZ krivulja za različite protoke u pojedinoj cijevi uz konstantan volumen trasera. Iz slike je vidljivo da je pri većim protocima kraće vrijeme zadržavanja trasera u cijevi, te je krivulja uža i bliža idealnom strujanju. Pri manjim protocima, traser se duže zadržava u cijevi, a krivulja je sve šira što ukazuje na veća odstupanja od idealnog slučaja.

c) Promjena cijevi uz stalan protok



Slika 4.7. Promjena cijevi uz konstantan protok od 136 ml/min



Slika 4.8. Promjena cijevi uz konstantan protok od 201 ml/min



Slika 4.9. Promjena cijevi uz protok 257 ml/min

Slike 4.7., 4.8., i 4.9. prikazuju raspodjelu vremena zadržavanja pri istom protoku, ali u različitim cijevima .U ravnoj je cijevi odstupanje od idealnog strujanja najveće, dok je strujanje u spiralnoj cijevi najbliže idealnom strujanju, što je u skladu s dobivenim brojčanim vrijednostima. Spiralna je cijev znatno duža od prve dvije cijevi te je njen promjer manji što utječe na približavanje idealnom strujanju. Ravna cijev i cijev s kuglicama su iste dužine te cijev s kuglicama pokazuje manje odstupanje od idealnog strujanja.

5 4,5 4 3,5 3 $E_z(\theta)$ 2,5 V1ml 2 V0,3ml 1,5 1 0,5 0 0 0,5 1 θ ^{1,5} 2 2,5 3

d) Utjecaj promjene volumena trasera

Slika 4.10. Promjena volumena trasera za istu cijev pri istom protoku

Kao što je vidljivo na slici 4.10., ali i iz tablica s brojčanim rezultatima, manjim volumenima trasera se postiže idealnije strujanje. Pik je kod malih volumena viši i uži te se približava idealnom impulsnom poremećaju.

5. ZAKLJUČAK

U svrhu usporedbe strujanja u tri različite cijevi eksperimentalno su određene RVZ krivulje. Eksperimentalni rezultati su testirani modelom aksijalne disperzije čime je određeno srednje vrijeme zadržavanja, disperzijski brojevi i Pecletova značajka. Dobiveni podaci doveli su do slijedećih zaključaka:

- Najduže vrijeme zadržavanja, prema vrijednostima srednjeg vremena zadržavanja, jest u praznoj cijevi, a najkraće u cijevi ispunjenoj staklenim kuglicama.
- Vrijednosti disperzijskih značajki ovise o izboru cijevnih reaktora, odnosno o režimu strujanja unutar njih. Ove se tri cijevi razlikuju po duljini (spiralna je cijev puno dulja od druge dvije), brzini strujanja (u cijevi s kuglicama najveća je brzina strujanja uslijed manjeg slobodnog volumena) te koeficijentu disperzije (kuglice izravnavaju profil brzina).
- Najveće odstupanje od idealnog strujanja je u ravnoj praznoj cijevi.
- Uslijed utjecaja duljine cijevi te manjeg promjera, u dugoj spiralnoj cijevi primijećeno je najidealnije strujanje.

U nastavku istraživanja trebalo bi raditi s manjim volumenima trasera kako bi se približilo teoretskom idealnom impulsnom poremećaju.

6. POPIS OZNAKA

C- koncentracija, mol dm⁻³ CA- koncentracija tvari A, mol dm⁻³ D - parametar u gama modelu strujanja D_e - prosječna (efektivna) difuznost u osnom smjeru, m² s⁻¹ DB - značajka disperzije = 1/Pe dg- parametar u gama modelu strujanja *Ez* - funkcija vremena zadržavanja, razne jedinice Eθ-funkcija vremena zadržavanja u bezdimenzijskom obliku FA- molni protok tvari A, mol s⁻¹ F - ukupni molni protok, mol s⁻¹ L - duljina reaktora, m N - broj eksperimenta *n* - red reakcije *p*- parametar u gama modelu Pe - Pecletova značajka Re - Reynoldsova značajka r - udaljenost u smjeru polumjera, m *rA*- brzina reakcije s obzirom na tvar A, mol $m^{-3} s^{-1}$ t - vrijeme, s \overline{t} - srednje vrijeme zadržavanja, s u - linearna brzina, m s⁻¹ *us*- srednja linearna brzina, m s⁻¹ V - volumen, m³ v -volumna brzina, m³ s⁻¹ *v0* - brzina na početku reakcije z - prostorna koordinata u smjeru osi, m XA - konverzija reaktanta A x - prostorna koordinata, m $\delta(t)$ - delta (Diracova funkcija) $\Gamma(p)$ - gama funkcija η - dinamička viskoznost θ - bezdimenzijsko vrijeme ρ - gustoća, kg m⁻³ σ-varijanca $\sigma^2 \theta$ - varijanca u bezdimenzijskom obliku τ- prostorno vrijeme, s

7. LITERATURA

- Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., J. Wiley, New York, 1972. (250-355)
- 2. Gomzi, Z., Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998. (281-321)
- Fogler S. H., Elements of Chemical Reaction Engineering, Ptentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986. (867-940)
- 4. Gottschalk, T., Dehling, H., Danckwerts' law for mean residence time revisited, Chem. Eng. Sci., **61** (2006) 6213-6217
- 5. Benhabiles, O., Chekir, N., Taane, W., Determing of the Residence Time Distribution in CPC reactor type, Energy Procedia **18** (2012) 368-376
- Fazio, R., Numerical length estimation for tubular flow reactors, J Comput Appl Math 41 (1992) 313-321
- Danckwerts, P. V., Continous flow systems. Distribution of residence times, Chem Engng Sci. 2 (1953) 1-13
- 8. Kosar, V., Priručnik za vježbe iz Kemijskih reaktora, Zagreb, 2012.
- Janžetić, K., završni rad, Raspodjela vremena zadržavanja fluida u cijevima, Zagreb, 2010.
- Wen C. Y. and Fan L. T., Models for Flow Systems and Chemical Reactors, Marcel Dekker, New York, 1975.
- Levenspiel, O., Longitudal Mixing of Fluids Flowing in Circular Pipes, Ind. Eng Chem., 50 (1958) 343-346
- 12. Østergaard, K., Michelsen, M. L., On the use of the imperfect tracer pulse method for determination of hold-up and axial mixing, Can J Chem Eng., **47** (1969) 107-112
- 13. Nauman, E. B., Buffham, B. A., *Mixing in Continous Flow Systems*, J. Wiley, New York, 1983.

ŽIVOTOPIS

Moje je ime Katarina Licht. U rodnome sam gradu pohađala osnovnu školu "Josip Kozarac" te opći smjer gimnazije "Matija Antun Reljković". Nakon završene srednje škole preselila sam se u Zagreb te 2015. upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer ekoinženjerstvo.