

# Mjerenje toplinskih svojstava praškastih uzoraka

---

**Antonije Oreški, Gabriela**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*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:149:781656>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-30**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Antonije Oreški

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabriela Antonije Oreški

**MJERENJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA PRAŠKASTIH UZORAKA**

ZAVRŠNI 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. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2020.

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

## SAŽETAK

Sastavljena je aparatura za mjerenje toplinskog kapaciteta praškastih krutina koje su električni izolatori. Uzorak u mjernoj ćeliji je u neposrednom doticaju s električnim grijalom kojim se izaziva skokomična odnosno pulsna promjena ulazne veličine (snage grijala). Određena je dinamika odziva sustava na skokomičnu promjenu snage grijala, te je pokazano da se odziv može opisati modelom prvog reda. U slučaju toplinski slabo vodljivih praškastih (poroznih) uzoraka dolazi do složenijeg odziva što nije dalje proučavano. Na odziv procesa prvog reda može se primijeniti već u kalorimetriji dobro poznati model „1- $\tau$ “, kojim se određuje toplinski kapacitet,  $C$  [ $\text{J K}^{-1}$ ], mjerne ćelije s uzorkom. Određen je toplinski kapacitet staklene mjerne ćelije s bakrenim vodičem i otporničkom Kanthal® žicom te uzorkom natrijeva klorida (NaCl) koji iznosi  $114 \text{ J K}^{-1}$ . U daljnjem radu potrebno je odrediti toplinski kapacitet mjerne ćelije, te je tada moguće izračunati specifični toplinski kapacitet uzorka.

**Ključne riječi:** toplinski kapacitet, proces prvog reda, 1- $\tau$  model

## SUMMARY

An apparatus for measuring the heat capacity of powdered solids (electrical insulators) has been assembled. The sample contained in the measuring cell is in direct contact with the electric heater. The dynamics of the system response to a sudden change in heating power was determined, and it was shown that the response can be described by a first-order model. In the case of thermally poorly conductive (porous) powder samples, a more complex response occurs, which has not been further studied. The well-known "1- $\tau$ " model can be applied to the response of the first-order process. The heat capacity of a measuring cell (glass container with a copper conductor, Kanthal® resistor wire and a known mass of sodium chloride (NaCl) sample) had been determined and equals 114 J K<sup>-1</sup>. In further work, it is necessary to determine the heat capacity of the empty measuring cell, and then it is possible to calculate the specific heat capacity of the sample.

**Keywords:** heat capacity, first-order process, 1- $\tau$  model

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
<b>2.1 Toplinska svojstva materijala .....</b>	<b>2</b>
2.1.1 Toplinski kapacitet .....	2
2.1.1.1 Molarni toplinski kapacitet .....	3
2.1.1.2 Specifični toplinski kapacitet .....	3
2.1.1.3 Einstein - Debyeov model toplinskog kapaciteta krutina .....	4
2.1.2 Toplinska vodljivost .....	6
2.1.2.1 Ovisnost toplinske vodljivosti o gustoći materijala .....	6
2.1.2.2 Ovisnost toplinske vodljivosti o temperaturi materijala .....	7
2.1.2.3 Ovisnost toplinske vodljivosti o vlažnosti materijala .....	8
2.1.3 Toplinska difuzivnost .....	8
2.1.4 Toplinska efuzivnost .....	9
<b>2.2 Prijenos topline .....</b>	<b>9</b>
2.2.1 Kondukcija .....	10
2.2.2 Konvekcija .....	11
2.2.3 Radijacija .....	12
2.2.4 Bilanca topline .....	13
<b>2.3 Mjerenje tlaka .....</b>	<b>14</b>
2.3.1 Deformacijski pretvornici tlaka .....	15
2.3.1.1 Dijafagma .....	16
2.3.1.2 Mijeh .....	16
2.3.1.3 Bourdonova cijev .....	17
2.3.2 Mostni mjerni pretvornici tlaka .....	18
2.3.1.1 Wheatstonov most .....	18
2.3.3 Kapacitivni pretvornici tlaka .....	20
2.3.4 Piezoelektrični pretvornici tlaka .....	20
<b>2.4 Dinamika procesa .....</b>	<b>21</b>
2.4.1 Procesi prvog reda .....	22
2.4.2 Procesi drugog reda .....	23
2.4.3 Procesi nultog reda .....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
<b>3.1 Uzorak .....</b>	<b>25</b>
3.1.1 „Paška sol“ .....	25
3.1.2 Kalcijev karbonat .....	25
<b>3.2 Aparatura .....</b>	<b>26</b>
3.2.1 Senzor tlaka .....	26
3.2.2 Siglent SPD3303s .....	27
3.2.3 PicoLog TC-08 .....	27
3.2.4 Posuda sa uzorkom .....	28

<b>3.3 Ispitivanje</b> .....	<b>28</b>
3.3.1 Rad senzora tlaka.....	28
3.3.2 Propusnost posude za uzorak.....	30
3.3.3 Uzorka.....	30
3.3.3.1 Aparatura sa jednom ćelijom.....	30
3.3.3.2 Aparatura sa dvije ćelije.....	31
3.3.3.3 Aparatura sa dvije ćelije u željeznim cijevima.....	31
<b>4. REZULTATI</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1 Ispitivanje rada senzora tlaka</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2 Ispitivanje propusnosti posude za uzorak</b> .....	<b>35</b>
<b>4.3 Ispitivanje uzorka „Paška sol“</b> .....	<b>37</b>
4.3.1 Aparatura sa jednom ćelijom .....	37
4.3.2 Aparatura sa dvije ćelije.....	40
4.3.3 Aparatura sa dvije ćelije u željeznim cijevima .....	41
<b>4.4 Ispitivanje uzorka kalcijeva karbonata</b> .....	<b>43</b>
<b>5. RASPRAVA</b> .....	<b>44</b>
<b>5.1 Ispitivanje rada senzora tlaka</b> .....	<b>44</b>
<b>5.2 Ispitivanje propusnosti posude za uzorak</b> .....	<b>45</b>
<b>5.3 Ispitivanje uzorka „Paška sol“</b> .....	<b>45</b>
<b>5.4 Ispitivanje uzorka kalcijeva karbonata</b> .....	<b>46</b>
<b>5.5 Metoda proračuna<sup>12,13</sup></b> .....	<b>46</b>
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>48</b>
<b>7. POPIS OZNAKA</b> .....	<b>49</b>
<b>8. LITERATURA</b> .....	<b>51</b>
<b>9. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>52</b>



# 1. UVOD

Na fundamentalnom nivou, toplinska svojstva ovise o strukturi i sastavu materijala. Od velike važnosti u fizikalnoj kemiji je primjerice ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi, temeljem čega se određuje standardna molarna entropija spoja pri standardnim uvjetima. Poznavanje toplinskih svojstva (toplinske vodljivosti i specifičnog toplinskog kapaciteta) potrebno je za pravilan odabir materijala za određenu primjenu. Toplinska svojstva važna su jer govore o kvaliteti proizvoda i ujednačenosti procesa proizvodnje, primjerice izolacijskih građevnih materijala. Pravilnim projektiranjem (odabirom građevnih materijala za izvedbu zgrada i proračunom toplinskog toka kroz dijelove zgrada), te pravilnom primjenom izolacijskih građevnih materijala ostvaruju se značajne uštede energije. Iako su podaci o toplinskim svojstvima materijala prisutni u odgovarajućim priručnicima, najveća poteškoća je zapravo pitanje o strukturi i sastavu konkretnog materijala koji će se uporabiti u odnosu na svojstva i sastav materijala za koji imamo tiskanu/poznatu vrijednost. Kod materijala koji su heterogeni i po svojoj prirodi promjenjivog sastava, te anizotropni, odnosno u slučaju poroznih djelomično zasićenih materijala, tiskane vrijednosti dosta se razlikuju od stvarnih. Kako bi došli do stvarnih vrijednosti toplinskih svojstva materijala potrebno je provesti određena ispitivanja. Za mjerenje pojedinog toplinskog svojstva, razvijen je niz metoda od kojih su neke prihvaćene kao međunarodne standardne metode. Odabir odgovarajuće metode mjerenja ovisi o rasponu temperatura u kojima se određuju svojstva, agregatnom stanju i dimenziji reprezentativnog uzorka. Za mjerenje toplinskih svojstva građevnih materijala primjenjuju se stacionarne metode koje su najčešće dugotrajne i skupe, te zahtijevaju uzorke velikih dimenzija. Razvoj kalorimetrijskih metoda mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ide prema što kraćem trajanju mjerenja i većoj produktivnosti laboratorija.

Cilj ovog rada je utvrđivanje mogućnosti mjerenja toplinskih svojstva praškastih materijala izradom jednostavne i jeftine aparature. Potrebno je odrediti dinamiku/odziv sustava i opisati ga matematičkim modelom.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Toplinska svojstva materijala

Poznavanje toplinskih svojstava materijala kojima se koristimo važno je zbog njihove tehničke primjene. Toplinska svojstva materijala najčešće se pojavljuju pri opisu fenomena prijenosa topline, posebice u nestacionarnim procesima pri kojima se temperatura u određenoj točki mijenja s vremenom. U takvim procesima mijenja se raspodjela temperature u čvrstim materijalima, dolazi do promjene toplinskog gradijenta, te je opis procesa prijenosa topline, odnosno analitičko rješenje uz zadanu geometriju, početne i rubne uvjete vrlo složeno, a često i ne postoji analitičko rješenje.<sup>1</sup>

#### 2.1.1 Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet ( $C, \text{J K}^{-1}$ ) predstavlja količinu topline  $Q$  koju je potrebno dovesti nekom tijelu da bi mu se temperatura povisila za 1 K. Karakteristično je svojstvo pojedine vrste tvari, a definira se kao omjer količine apsorbirane topline  $Q$  [J] i promjene temperature  $\Delta T$  [K]:

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

Pri određivanju toplinskog kapaciteta, potrebno je uzeti u obzir pod kojim je uvjetima učinjen prijelaz sistema od jedne temperature na drugu, te prema tome razlikujemo:

1. Dovođenje topline koje se odvija pri stalnom tlaku, dakle izobarno

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

2. Dovođenje topline koje se zbiva pri konstantnom volumenu, dakle izohorno

$$C_v = \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v \quad (3)$$

Toplinski kapacitet ovisan je o masi odnosno količini tvari u sustavu. Prema tome razlikujemo specifični i molarni toplinski kapacitet.<sup>2</sup>

### 2.1.1.1 Molarni toplinski kapacitet

Molarni toplinski kapacitet ( $C_m$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) predstavlja količinu topline  $Q$  koju je potrebno dovesti 1 molu neke tvari da bi se temperatura povisila za 1 K, a definira se izrazom<sup>2</sup>:

$$C_{p,V,m} = \frac{C_{p,V}}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p,V} \quad (4)$$

### 2.1.1.2 Specifični toplinski kapacitet

Specifični toplinski kapacitet ( $c$ , J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) predstavlja količinu topline  $Q$  koju je potrebno dovesti 1 kg neke tvari da bi se temperatura povisila za 1 K. Također se može definirati kao omjer toplinskog kapaciteta tijela  $C$  [J K<sup>-1</sup>] i njegove mase  $m$  [kg]:

$$c_{p,V} = \frac{C_{p,V}}{m} = \frac{1}{m} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p,V} \quad (5)$$

U kemijskoj literaturi i u različitim tablicama, za čvrste tvari i kapljevine najčešće ćemo naići na podatke o specifičnom toplinskom kapacitetu pri stalnom tlaku. Razlog toga je priroda eksperimentalnog određivanja toplinskih kapaciteta, te ga je najlakše odrediti u uvjetima stalnog tlaka.

Vrijednost veličine specifičnog toplinskog kapaciteta mijenja se od tvari do tvari, a ovisna je o temperaturi pri kojoj je izmjerena. To je i razlog zbog čega se u praksi koristi njegova srednja vrijednost koja tada vrijedi za određeni temperaturni raspon, bez većih pogrešaka.<sup>2</sup>

Specifični toplinski kapacitet pri stalnom tlaku  $c_p$  i pri stalnom volumenu  $c_v$  za čvrste tvari i kapljevine približno je jednak, jer se volumen kapljevine i čvrstih tvari neznatno mijenja s promjenom temperature. Pa vrijedi:

$$c_p \approx c_v = c \quad (6)$$

Naprotiv, tijekom zagrijavanja plinovi se jako rastežu, zbog čega se specifični toplinski kapacitet pri stalnom tlaku  $c_p$  i specifični toplinski kapacitet pri stalnom volumenu  $c_v$  značajno razlikuju. U procesu dovođenja topline pri konstantnom tlaku treba dovesti više topline da bi se plin zagrijao za 1 K, jer mu se dio dovedene topline troši i na rad širenja plina.<sup>2</sup> Zbog ovog razloga vrijedi:

$$c_p > c_v \quad (7)$$

### 2.1.1.3 Einstein - Debyeov model toplinskog kapaciteta krutina

1819. godine, P. L. Dulong i A. T. Petit dali su pravilo sa kojim su objasnili ponašanje toplinskog kapaciteta pri visokim temperaturama. To pravilo vrijedi za čvrste elemente čija je relativna atomska masa veća od 35 i govori da je  $C_V = 3Nk = 3R = \text{konst.}$  odnosno iznosi  $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Pravilo je dobilo ime Dulong-Petitovo pravilo.<sup>3</sup>

1907. godine, A. Einstein primijenio je kvantnu teoriju za objašnjenje ponašanja toplinskog kapaciteta pri niskim i visokim temperaturama. Uz dvije pretpostavke, da je svaki atom u rešetki nezavisan kvantni harmonijski oscilator i da je frekvencija titranja ista za sve atome, dobio je da je izraz za toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu:

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (8)$$

Prema izvedenom izrazu na visokim temperaturama,  $kT \gg \hbar\omega$ , toplinski kapacitet teži konstanti:

$$C_V \approx 3Nk \quad (9)$$

koja je u skladu sa Dulong-Petitovim pravilom.

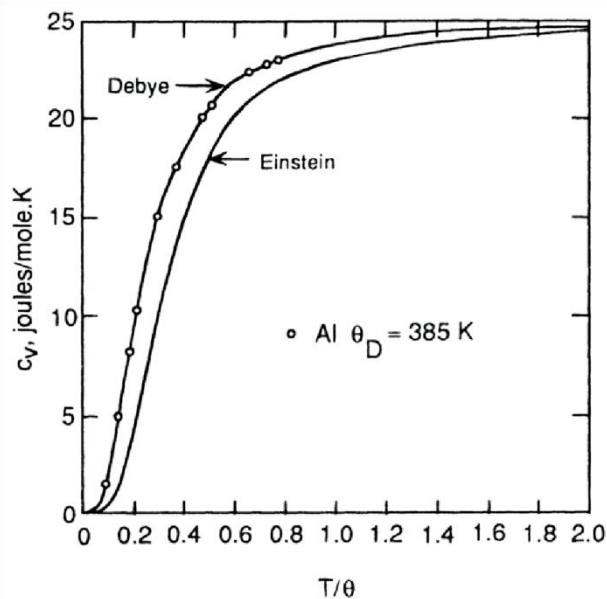
Na niskim temperaturama,  $kT \ll \hbar\omega$ , pojavljuje se eksponencijalni pad toplinskog kapaciteta pri smanjenju temperature:

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (10)$$

Einsteinov model predviđa brže opadanje toplinskog kapaciteta nego što je određeno eksperimentalnim opažanjima koja pokazuju da toplinski kapacitet opada/raste s trećom potencijom temperature:

$$C_V \sim T^3 \quad (11)$$

Einsteinov model opisuje ovisnost  $C_V$  o temperaturi samo kvalitativno, a dobro slaganje s eksperimentom postigao je nizozemski fizičar Peter Debye (Slika 1).<sup>3</sup>



Slika 1 Toplinski kapacitet krutina prema Einsteinovom i Debyeovom modelu

1912. godine, P. Debye pretpostavio je da vibracije koje su lokalizirane u prostoru nisu nezavisne, jer svaki atom gura svog susjeda. Drugim riječima, kada jedan atom malo gurne drugoga, drugi trećega i tako dalje, dobit ćemo vibraciju u kojoj sudjeluju svi atomi u rešetci, te je svaki od njih tako neznatno izvan ravnotežnog položaja. Takvo je titranje opet harmonijsko, te se u prostoru pojavljuje val tih pomaka atoma. Čvrste tvari razmatrao je kao sustav od  $3N$  oscilatora od kojih svaki može oscilirati pri  $3N$  različitih frekvencija.

Na visokim temperaturama, kada je  $T \gg \theta_D$ , dobiven je isti rezultat  $C_v$  kakav daju i klasičan i Einsteinov model.

Na niskim temperaturama, kada je  $T \ll \theta_D$ , dobivena je sasvim drugačija temperaturna ovisnost nego što je ima Einsteinov model. Dobiveni izraz za toplinski kapacitet je:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (12)$$

te on i daje eksperimentalno opaženo ponašanje.

Kvantitativne razlike Debyeovog i Einsteinovog modela nisu tako velike. Razlike se pojavljuju samo kod niskih temperatura, jer oba modela imaju istu Dulong-Petitovu granicu.<sup>3</sup>

## 2.1.2 Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost ( $\lambda$ ,  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) predstavlja količinu topline  $Q$  koja u jedinici vremena prođe kroz sloj materijala površine presjeka  $1 \text{ m}^2$  i debljine  $1 \text{ m}$  okomito na njegovu površinu pri razlici temperature od  $1 \text{ K}$ . To je svojstvo materijala da provodi toplinu.

$$\lambda = \frac{\Delta Q}{S \cdot \Delta T} \cdot \frac{l}{t} \quad (13)$$

Materijali s malom vrijednosti toplinske vodljivosti zovu se toplinski izolatori, a oni sa velikom vrijednosti toplinske vodljivosti zovu se toplinski vodiči.

Vrijednost toplinske vodljivosti ovisi o kemijskom sastavu materijala, gustoći odnosno poroznosti, sadržaju vlage u materijalu te o njegovoj temperaturi. Ovisno o načinu prijenosa topline (gibanje elektrona i titranje kristalne rešetke), toplinska vodljivost za različite materijale pokazuje drugačiju temperaturnu ovisnost.<sup>4</sup>

### 2.1.2.1 Ovisnost toplinske vodljivosti o gustoći materijala

Gustoća ( $\rho$ ,  $\text{kg m}^{-3}$ ) je omjer mase  $m$  neke tvari i volumena  $V$  te tvari, sa porama i šupljinama, a definira se izrazom:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (14)$$

Smanjenjem gustoće materijala smanjuje se i vrijednost toplinske vodljivosti  $\lambda$ , i obrnuto, povećanjem gustoće povećava se vrijednost  $\lambda$ . Poznavanjem gustoće građevinskog materijala može se procijeniti približna vrijednost toplinske vodljivosti. Promjena toplinske vodljivosti koja je uzrokovana promjenom gustoće, može se objasniti preko činjenice da svaki građevni materijal sadrži mnoštvo pora i šupljina ispunjenih zrakom. Za apsolutno gusti materijal bez pora vrijedi da vrijednost toplinske vodljivosti ovisi kemijskom sastavu tvari, te je uvijek veća od oko  $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Za zrak sadržan u porama materijala vrijednost toplinske vodljivosti je znatno manja, te iznosi oko  $0,023 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Iz toga razloga će vrijednost toplinske vodljivosti građevinskih materijala biti jednaka srednjoj vrijednosti između one za apsolutno gusti materijal i one za zrak sadržan u porama, jer je toplinska vodljivost materijala manja što u njegovoj strukturi ima više pora.<sup>4</sup>

Na vrijednost toplinske vodljivosti utječu još i dimenzije pora, kao i sama struktura materijala. Kod jednake poroznosti, vrijednost toplinske vodljivosti biti će veća što su pore u materijalu veće odnosno povećavanjem dimenzije pore povećava se i vrijednost toplinske vodljivosti zraka zatvorenog u porama. Veliku važnost ima i povezanost pora u materijalu. Kod međusobno povezanih pora dolazi do većeg utjecaja prijenosa topline konvekcijom, a rezultat toga je povećanje  $\lambda$ .

Međusobna ovisnost veličina  $\lambda$  i  $\rho$  može se dati za samo pojedine tipove materijala. Kao što je ranije navedeno, na toplinsku vodljivost nekog materijala utječe i toplinska vodljivost za apsolutno gusti materijal bez pora. Iz tog razloga materijali različitog kemijskog sastava, a jednake gustoće, poroznosti i strukture, imaju različite vrijednosti  $\lambda$ .<sup>5</sup>

### **2.1.2.2 Ovisnost toplinske vodljivosti o temperaturi materijala**

Kod plinova u mirovanju (bez konvekcije), toplina se prenosi kondukcijom zbog slučajnog gibanja i sudara molekula plina odnosno prijenosa kinetičke energije molekularnog gibanja. Vrijednost toplinske vodljivosti ovisi o srednjoj brzini gibanja molekula, srednjem slobodnom putu molekula između dva sudara i temperaturi. Općenito ne ovisi o tlaku, osim pri tlakovima  $<2,66$  mPa i  $>2$  GPa, te je utjecaj tlaka znatan za paru i neidealne plinove. Toplinska vodljivost plinova raste s porastom temperature.

Kod kapljevine, mehanizam prijenosa topline odgovara prijenosu energije putem nestabilnih elastičnih oscilacija. Toplinska vodljivost uglavnom opada sa porastom temperature, no iznimka su voda i glicerol. Za razliku od plinova tlak ima veliki utjecaj na vrijednost toplinske vodljivosti kapljevine. S porastom tlaka, raste i toplinska vodljivost.

Kod čvrstih tvari, utjecaj temperature ovisi o vrsti i strukturi materijala. U metalima prijenos topline ostvaruje se slobodnim elektronima. Gibanjem tih elektrona dolazi do izjednačavanja temperature u svim točkama grijanog ili hlađenog tijela kako se kreću iz područja viših do područja nižih temperatura i obrnuto. Pošto su elektroni također nositelji elektriciteta, postoji proporcionalnost između toplinske i električne vodljivosti. Zbog porasta temperature, povećava se i raspršenje elektrona na defektima kristalne rešetke, te dolazi do smanjenja toplinske vodljivosti čistih metala. Za razliku od čistih metala, kod legura i nemetala dolazi do porasta toplinske vodljivosti s porastom temperature.<sup>6</sup>

### 2.1.2.3 Ovisnost toplinske vodljivosti o vlažnosti materijala

Vrijednost toplinske vodljivosti raste s povećanjem vlažnosti materijala. Voda koja se umjesto zraka nalazi u porama vlažnog materijala ima vrijednost toplinske vodljivosti od  $0,57 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , što je oko 20 puta veća vrijednost od toplinske vodljivosti zraka.

Kod vlažnih materijala prvo se ispune manje pore i kapilare, čiji je utjecaj na  $\lambda$  materijala veći u odnosu na krupnije pore, pa zbog toga dolazi do većeg porasta vrijednosti toplinske vodljivosti kod male vlažnosti. Kada dolazi do smrzavanja vode u materijalu dolazi do još većeg porasta  $\lambda$ , zato što je toplinska vodljivost leda oko  $2,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Vlažnost materijala ima veliki utjecaj na vrijednost toplinske vodljivosti, te je zbog toga potrebno, na odgovarajuće načine zaštite, spriječiti prekomjerno povećanje vlage u građevnim materijalima.<sup>4</sup>

### 2.1.3 Toplinska difuzivnost

Toplinska difuzivnost ( $a, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) opisuje dinamičko ponašanje materijala pri kondukciji topline odnosno mjera je prijenosa topline s jedne strane materijala na drugu.

Omjer je sposobnosti toplinske izolacije i sposobnosti očuvanja topline, a povezuje specifični toplinski kapacitet  $c_p$ , toplinsku vodljivost  $\lambda$  i gustoću materijala  $\rho$ . Definira se izrazom:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (15)$$

Kod manjih vrijednosti za toplinsku difuzivnost dolazi do sporijeg širenja topline u nekom materijalu. Za vremensko zadržavanje jednog takvog temperaturnog tranzijenta pogodni su materijali s nižom toplinskog difuzivnošću i s istovremeno većom gustoćom. Općenito se može reći da fluidi imaju malu, a metali veliku toplinsku difuzivnost.<sup>1</sup>



### 2.1.4 Toplinska efuzivnost

Toplinska efuzivnost ( $e$ ,  $\text{W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) predstavlja sposobnost akumuliranja topline u vremenu  $t$  kod materijala neovisno o tome u kojem se agregatnom stanju nalazi. Kada se dva različita materijala različitih temperatura dodiruju, toplinskom efuzivnosti određena je brzina prijelaza topline. Definira se izrazom:

$$e = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c_p} \quad (16)$$

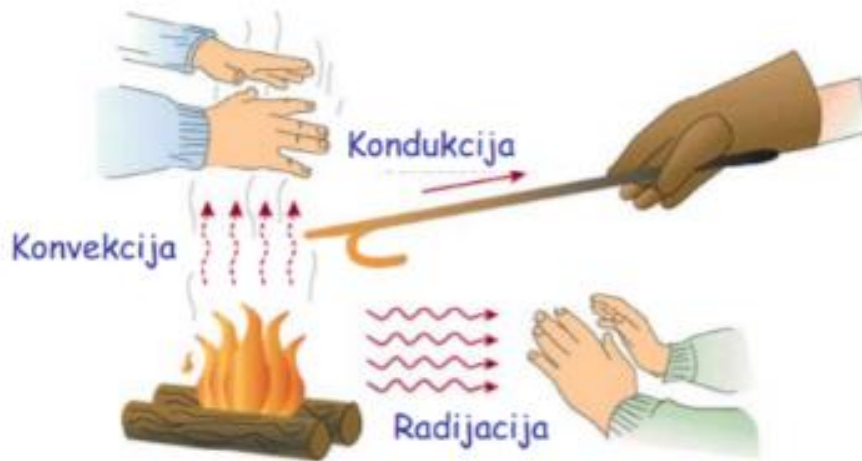
Kao i toplinska difuzivnost, povezuje specifični toplinski kapacitet  $c_p$ , toplinsku vodljivost  $\lambda$  i gustoću materijala  $\rho$ , te služi za ocjenu toplinsko tehničkog ponašanja materijala pod nestacionarnim temperaturnim graničnim uvjetima.

Što je veća efuzivnost nekog materijala toplina se može brže predati/odvesti s površine materijala. To je važno za spremanje i pohranu topline unutar materijala. Materijali s velikom efuzivnosti su hladni pri dodiru, dok se oni s malom efuzivnosti mogu koristiti kao dobar podni površinski materijal pri čemu se površina zbog slabog toplinskog provođenja brzo zagrije (nema efekta tzv. „hladnih nogu/stopala“).<sup>4</sup>

## 2.2 Prijenos topline

Toplina je vrsta energije koju posjeduju tijela i fluidi povezana s različitim oblicima gibanja atoma, molekula i drugih čestica od kojih se tijelo sastoji. Toplina se može prenositi između tijela i/ili fluida, područja unutar tijela različitih temperatura, te spontano u smjeru od više prema nižim temperaturama. Do prijenosa topline dolazi između dva tijela i/ili fluida koja se nalaze na različitim temperaturama. Prijenos topline spontano se odvija iz smjera tijela više temperature prema tijelu niže temperature.

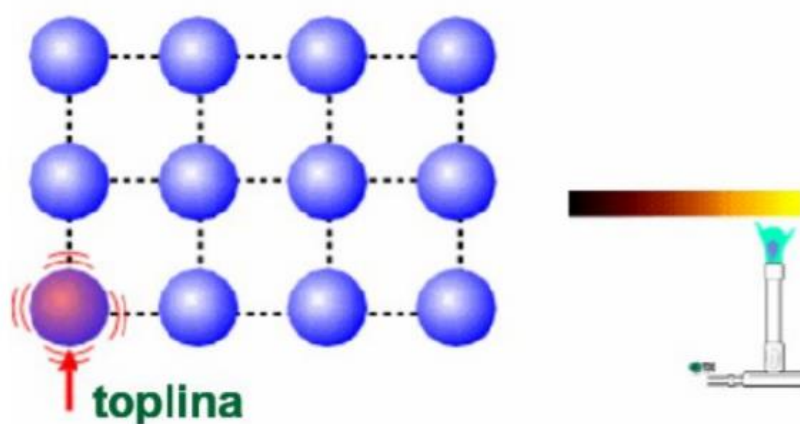
Toplina se može prenositi na tri načina (Slika 2) koja se razlikuju po fizikalnom obliku. To su prijelaz vođenjem (kondukcija), prijelaz strujanjem (konvekcija) i prijelaz zračenjem (radijacija).<sup>6</sup>



Slika 2 Mehanizmi prijenosa topline<sup>6</sup>

### 2.2.1 Kondukcija

Kondukcija ili toplinsko provođenje molekulski je mehanizam prijenosa topline pri kojem su čestice tvari u direktnom kontaktu. Do prijenosa topline vođenjem dolazi zbog prirodne težnje za homogenom razdiobom srednje brzine molekula, a time i temperature u svim dijelovima promatranog sustava. Molekule toplijeg dijela koje imaju veću brzinu sudaraju se sa sporijim molekulama hladnijeg dijela sustava. Tada dolazi do izjednačavanja srednje brzine molekula u čitavom sustavu odnosno brže molekule se (prosječno/statistički) usporavaju, a hladnije ubrzavaju (Slika 3).<sup>6</sup>



Slika 3 Molekulski mehanizam prijenosa topline kondukcijom<sup>4</sup>

Vođenje topline karakterističan je mehanizam prijenosa topline za čvrste tvari, a prisutan je i kod kapljevina i plinova koji miruju<sup>4</sup>:

1. kroz plinove – zbog nesređenog gibanja i stalnog sudara molekula, brže molekule predaju dio svoje kinetičke energije susjednim sporijim molekulama, one pak svojim susjedima sve dok se energije ne prenese kroz cijeli plin iz područja više u područje niže temperature. Drugim riječima temperatura tijela proporcionalna je kinetičkoj energiji kaotičnog gibanja njihovih molekula.
2. u tekućinama – toplinska energija prenosi se djelovanjem elastičnih titranja molekula.
3. kroz čvrste tvari – važni su slobodni elektroni u njihovoj strukturi. Količina topline koja će proći u vremenu  $t$  kroz materijal duljine  $d$ , poprečnog presjeka  $A$ , i omeđen paralelnim ravninama na kojima djeluju temperature  $T_1$  i  $T_2$ , prema Fourierovom zakonu, bit će:

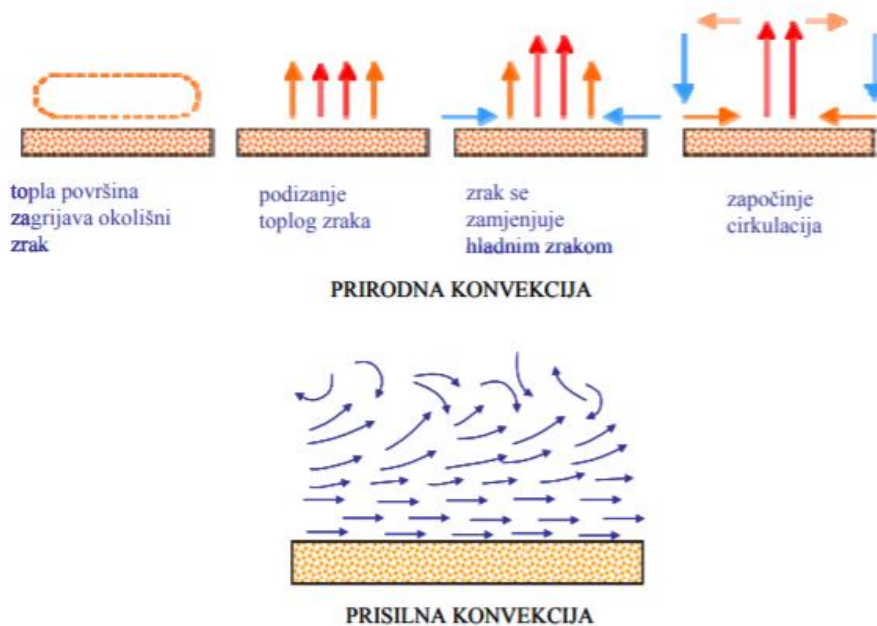
$$Q = \lambda \cdot A \cdot \frac{T_1 - T_2}{d} \cdot t \quad (17)$$

### 2.2.2 Konvekcija

Konvekcija ili prijenos topline miješanjem (strujanjem) vrtložni je mehanizam prijenosa topline. Za prijenos topline konvekcijom potreban je tok/strujanje nekog fluida (plina ili tekućine). Fluid prima toplinu na jednom mjestu i sa svojom strujom odnosi je na neko drugo mjesto, gdje predaje toplinu nekom hladnijem čvrstom tijelu ili se miješa sa hladnijim dijelom fluida. Dakle konvekcijski mehanizam prijenosa topline povezuje kombinaciju efekata kondukcije i strujanja fluida pri čemu pojedine čestice na različitim temperaturama dolaze u kontakt.<sup>6</sup>

Gibanje fluida može biti uzrokovano zbog lokalne razlike gustoća ili kao posljedica utjecaja vanjske odnosno narinute sile (Slika 4). Prema tome razlikujemo:

1. Prirodna konvekcija – gibanje koje je uzrokovano lokalnim razlikama u temperaturi, a zbog toga i u gustoći, pri čemu dolazi do spontanog miješanja ili strujanje fluida. Zbog prirodne sile teže, hladniji fluid veće gustoće struji prema dolje, a topliji fluid manje gustoće struji prema gore.
2. Prisilna konvekcija – gibanje koje je uzrokovano utjecajem vanjske sile odnosno primjenom različitih uređaja, npr. pumpe, miješalice, ventilatori.



Slika 4 Prijenos topline prirodnom i prisilnom konvekcijom <sup>6</sup>

Proces prijenosa topline ovisi o fizikalnim svojstvima fluida, te geometrijskim i hidrodinamičkim karakteristikama promatranog sustava. Pri zagrijavanju fluida koji se giba, dolazi do nastanka hidrauličkog i toplinskog graničnog sloja koji predstavljaju glavni otpor prijenosu topline.<sup>6</sup>

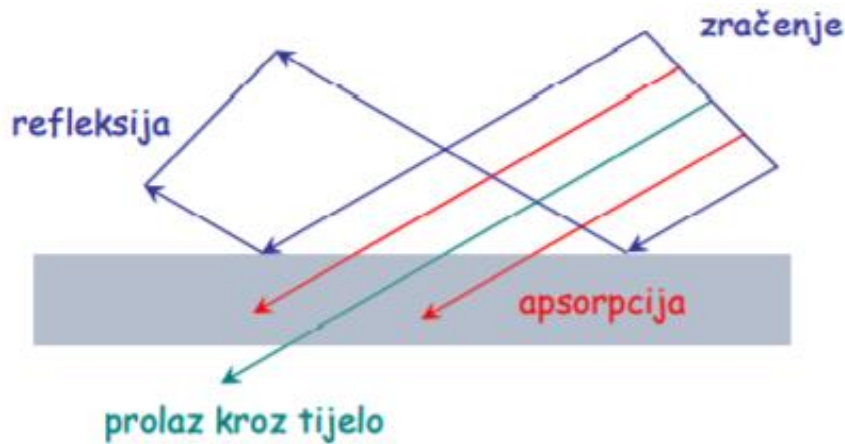
### 2.2.3 Radijacija

Radijacija ili prijenos topline zračenjem je pojava koja prati konveksijski i kondukcijski prijenos. Toplinsko zračenje direktna je posljedica kretanja atoma i molekula sastavljenih od nabijenih čestica pri čemu gibanje rezultira elektromagnetskim zračenjem koje odvodi energiju od površine različitim valnim duljinama. Drugim riječima, radijacija je prijenos topline koji se ostvaruje elektromagnetskim valovima između dviju površina različitih temperatura odvojenih medijem koji omogućuje taj prijenos.<sup>6</sup>

Elektromagnetsko zračenje koje emitira tijelo zbog svoje temperature naziva se toplinsko zračenje ( $0,1 < \lambda < 100 \text{ nm}$ ) i prenosi se brzinom svjetlosti koja iznosi  $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ , a definiramo je izrazom:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (18)$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina [mm, nm], a  $\nu$  frekvencija [ $s^{-1}$ ]. Tijelo može toplinsko zračenje apsorbirati, reflektirati ili propustiti (Slika 5). Poseban značaj imaju zračenje koje se nakon dospjeća na drugo tijelo apsorbira i energija pretvara ponovo u toplinu. Odnosno apsorbirani dio je odgovoran za promjenu temperature.<sup>6</sup>



Slika 5 Apsorbirano, reflektirano i prolazno zračenje kroz tvar<sup>6</sup>

Omjer apsorbiranog i upadnog zračenja zove se faktor apsorpcije, a omjer reflektiranog i upadnog zračenja faktor refleksije. Razmjena topline ovisi o svojstvima, međusobnom položaju i površini pojedinog tijela. Na osnovi toga znamo<sup>6</sup>:

1. Čvrsta tijela apsorbiraju i reflektiraju energiju zračenja svih valnih duljina u kontinuiranom dijelu spektra.
2. Plinovi apsorbiraju ili reflektiraju toplinsku energiju u strogo definiranom dijelu spektra, ali su većim dijelom prozračni.
3. Obojena tijela zračenje apsorbiraju različito po valnim duljinama.
4. Bijele površine dobro reflektiraju energiju vidljivog dijela spektra, međutim energija koja se emitira u IR dijelu spektra apsorbira se gotovo isto kao i crna.
5. Prozorsko staklo je prozračno za svjetlosno zračenje, a nepropusno je za UV i IR.
6. Tijela glatke i polirane površine dobro reflektiraju toplinsku energiju

## 2.2.4 Bilanca topline

Opći zakon očuvanja:

$$V \frac{dX_V}{dt} = \dot{V}_{ul} X_{V,ul} - \dot{V}_{izl} X_{V,izl} + V_r \quad (19)$$

AKUMULACIJA = ULAZ – IZLAZ + GENERACIJA

Promatra li se prijenos topline,  $X_V$  predstavlja količinu topline po jedinici volumena  $Q$ :

$$V \frac{dQ}{dt} = \dot{V}_{ul} Q_{V,ul} - \dot{V}_{izl} Q_{V,izl} + V_r \quad (20)$$

Pokretačka sila procesa je razlika temperatura. Razlikujemo:

1. Stacionaran proces koji nema ovisnosti temperaturnog gradijenta o vremenu odnosno temperaturni gradijent je konstantan, a vrijedi:

$$\frac{(dT/dy)}{dt} = 0 \quad (21)$$

2. Nestacionaran proces kod kojeg postoji ovisnost temperaturnog gradijenta o vremenu odnosno vrijedi:

$$\frac{(dT/dy)}{dt} \neq 0 \quad (22)$$

Najčešći slučajevi procesa prijenosa topline su nestacionarni. Intenzitet prijenosa ovisan je o pokretačkoj sili, o otporima koji se javljaju i o površini izmjene topline.<sup>6,7</sup>

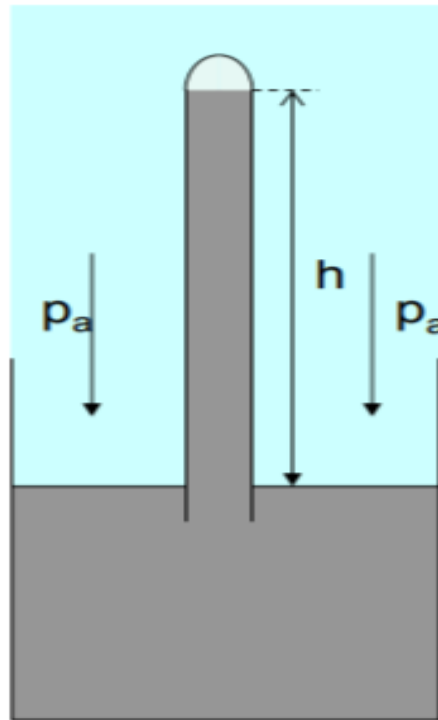
## 2.3 Mjerenje tlaka

Tlak ( $p$ , Pa ili  $N\ m^{-2}$ ) nastaje djelovanjem jednoliko raspoređene sile na određenu površinu. Najčešće korištena mjerna jedinica je paskal, ali se može i upotrebljavati bar, atm i milimetar stupca žive. Važno je razlikovati pojmove<sup>9</sup>:

1. Diferencijalni tlak – Tlak s obzirom na specifičnu referentnu vrijednost koja se može mijenjati.
2. Relativni tlak – Tlak s obzirom na atmosferski tlak odnosno tlak okoline.
3. Apsolutni tlak – Relativni tlak prema vakuumu.

1643. godine, Evangelista Torricelli prvi je izmjerio atmosferski tlak tzv. Torricellijevim eksperimentom. Za eksperiment je izmislio jednostavan živin barometar (Slika 6). Uređaj je sastavio od staklene cijevi dužine od oko 1 m, zatvorene na jednom kraju, a otvorene na drugom. Cijev je napunio živom i zatvorenu prstom uronio u posudu napunjenu sa živom. Nakon toga, maknuo je prst i primijetio da se visina žive u cijevi mijenja sve dok ne stane na visini od 760 mm. Eksperimentom je dokazao da se zrak atmosferskim tlakom, koji djeluje na površinu žive u široj posudi, prenosi podjednako u svim smjerovima i da

uravnotežuje živin stupac. Također je otkrio da živa u cijevi koja se spusti ostavlja vakuum iznad nje.<sup>8</sup>



*Slika 6 Živin barometar<sup>9</sup>*

Danas su tehnike mjerenja tlaka usavršene toliko dobro da se mogu bez teškoća i sa dovoljnom točnošću mjeriti vrlo niski i neobično visoki tlakovi. Mjerna tehnika tlaka obuhvaća mjerno područje od oko  $10^{-9}$  do  $10^5$  at, te se to područje može pokriti samo brojnim izvedbama instrumenata koji djeluju na različitim principima (mjernim načelima).

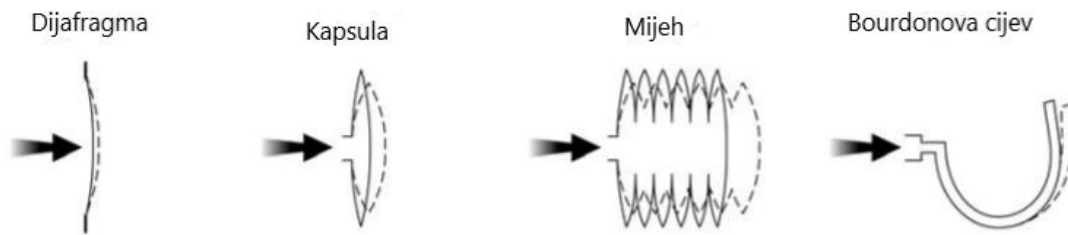
Mjerni pretvornici tlaka osjećaju promjene tlaka pomoću mehaničkih osjetila u kojima se na prikladan način uspostavlja ravnoteža sila i kao posljedica mjerljiv pomak ili deformacija. Odnosno tlak se pretvara u mehanički pomak ili deformaciju koji se u konačnici pretvara u električni mjerni signal.<sup>9,8</sup>

Ovisno o vrsti pretvornika, izlazni signal može biti naponski, strujni ili frekvencijski.

### **2.3.1 Deformacijski pretvornici tlaka**

Kada se ova skupina pretvornika izloži tlaku, deformirajući element se pomiče (Slika 7). Pokret mora biti dovoljno malen da se ne prijeđe granica elastičnosti materijala, ali dovoljno velik da se tlak može očitati s dovoljno velikom rezolucijom. To je razlog zbog čega se tanje i

fleksibilnije komponente koriste pri manjim vrijednostima tlaka, a deblje i krute komponente pri većim vrijednostima.<sup>8</sup>



*Slika 7 Deformacija elemenata pod utjecajem tlaka<sup>8</sup>*

### **2.3.1.1 Dijafragma**

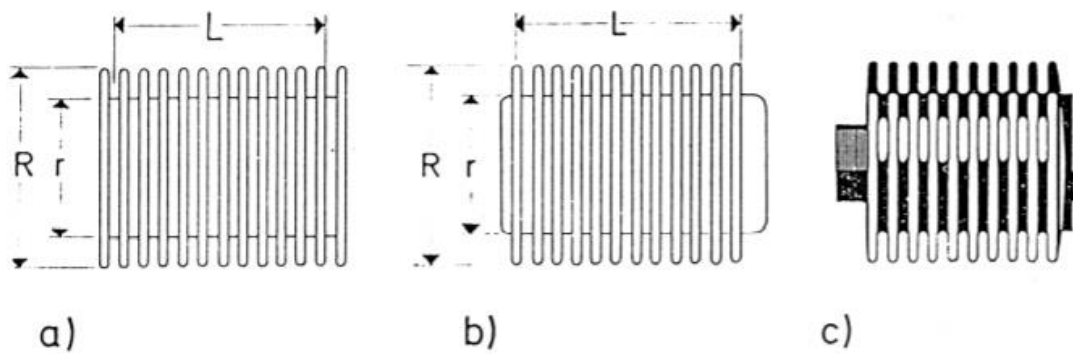
Dijafragma je sastavljena od membrane učvršćene uzduž ruba koja se deformira pri djelovanju tlaka. Dolazi do najveće deformacije u centru membrane, te se nastali pomaci središta ili naprezanje izazvano deformacijom mjeri različitim sensorima. Kao membrane najčešće se upotrebljavaju kružne ploče ili savitljivi diskovi.<sup>9</sup>

### **2.3.1.2 Mijeh**

Mijeh ili harmonika sastavljena je od limene cijevi s tankom stjenkom i plaštem u obliku navoja. Na jednom je kraju cijev zatvorena, a na drugom kraju je ugrađen priključak za mjerenje tlaka. Broj i dubina navoja ovisi o potrebnoj osjetljivosti (Slika 8). Prikladnom izvedbom navoja postiže se približno linearan pomak pa se zbog toga mijeh često upotrebljava u pneumatičkim regulatorima.

Mjehovi se upotrebljavaju za mjerenje malih tlakova, te i u uvjetima kad su potrebni veliki pomaci za male promjene tlaka. Pomaci mjeha se mogu pretvoriti u električni signal pomoću potenciometrijskog senzora.<sup>8,9</sup>

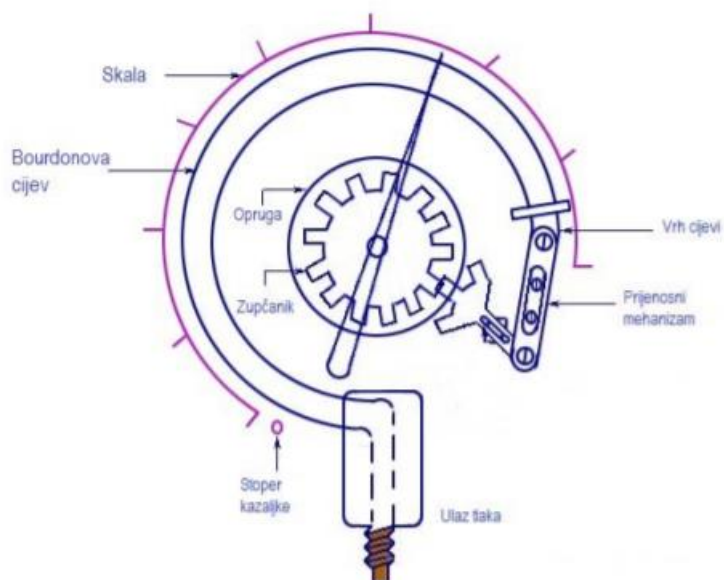




Slika 8 Mijeh<sup>8</sup>

### 2.3.1.3 Bourdonova cijev

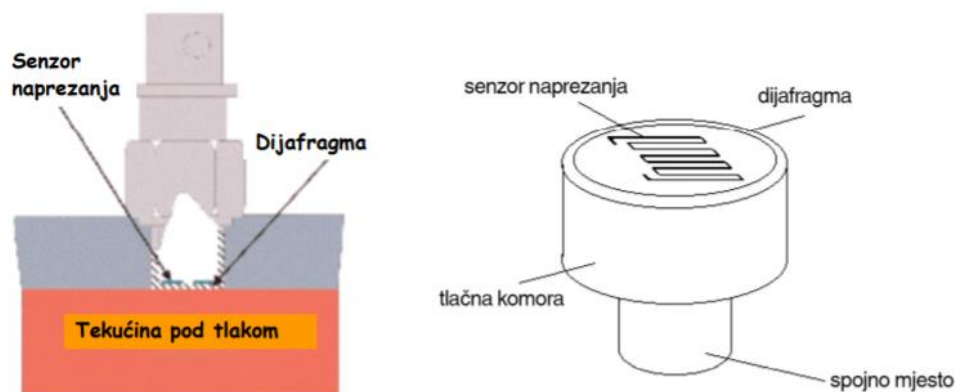
Bourdonova cijev spada među najjednostavnija osjetila tlaka. Sastavljena je od šuplje cijevi zakrivljene u obliku srpa. Na jednom kraju je zatvorena, a na drugom kraju je priključak za mjerenje tlaka. Pri izloženosti tlaku cijev se pokušava izravnati, te se pritom minimalno deformira. Tu deformaciju senzori mjere kao izračunatu vrijednost tlaka. Na kraju se tlak očita kao odklon kazaljke povezane s Bourdonovom cijevi (Slika 9).<sup>9</sup>



Slika 9 Bourdonova cijev<sup>8</sup>

### 2.3.2 Mostni mjerni pretvornici tlaka

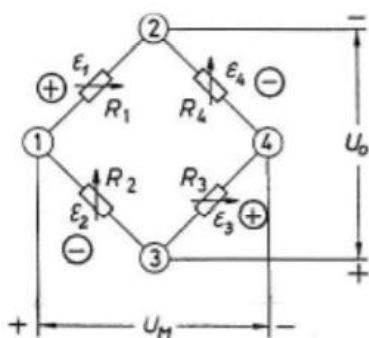
Mostni mjerni pretvornici tlaka sastavljeni su od senzora naprezanja i dijafragme (Slika 10). Naprezanje se mjeri pomoću senzora naprezanja spojenog u Wheatstonov most tako da senzor detektira deformaciju dijafragme izazvanu zbog promjene tlaka. U senzoru naprezanja, u kojem se nalazi tanki elektrootporni element, javlja se odgovarajuća promjena otpora. Promjena otpora izazvana je promjenom duljine vodiča zbog koje dolazi do promjene njegovog presjeka i promjenom otpornosti materijala kad se napreže. Nakon analize promjene otpora, izmjereno naprezanje pretvara se u određeni električni signal.<sup>9</sup>



Slika 10 Mostni mjerni pretvornik tlaka<sup>9</sup>

#### 2.3.1.1 Wheatstonov most

Wheatstonov most je električni krug koji se koristi za mjerenje nepoznatog električnog otpora izjednačavanjem dvije grane mosta, od kojih jedna sadrži nepoznati otpor (Slika 11). Vrlo je pogodan za mjerenje malih promjena otpora zbog provođenja vrlo točnih mjerenja. Pogodan je zbog toga što za mjerenje nisu potrebni pretjerano precizni izvori napona/struja i precizni mjerni instrumenti, već je dovoljno imati nekoliko preciznih otpornika.<sup>10</sup>



$U_0$  - konstantni ulazni istosmjerni napon

$U_M$  - mjereni napon, mjerni signal

2, 3 - napojna dijagonala mosta

1, 4 - mjerna dijagonala mosta

$R_1..R_4$  - otpori, tenzometarske trake

$\varepsilon_1.. \varepsilon_4$  - duljinske deformacije u mjernim  
točkama na konstrukciji

Slika 11 Wheatstonov most <sup>10</sup>

Veza između deformacije dijafragme detektirane senzorom te omjera izlaznog napona  $U_M$  i ulaznog napona  $U_0$  dana je izrazom:

$$\frac{U_M}{U_0} = \frac{k}{4} \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \quad (23)$$

U smjeru djelovanja sile mjeri se deformacija  $\varepsilon_1$ , a u smjeru poprečnom djelovanju sile mjeri se deformacija  $\varepsilon_2 = -\nu \varepsilon_1$  gdje je  $\nu$  Poissonov koeficijent. S obzirom da vrijedi da je  $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = \varepsilon$  i  $\varepsilon_2 = \varepsilon_4 = -\nu \varepsilon$  dobio se izraz<sup>10</sup>:

$$\frac{U_M}{U_0} = \frac{k}{4} \cdot (\varepsilon - (-\nu\varepsilon) + \varepsilon - (-\nu\varepsilon)) \quad (24)$$

odnosno izraz:

$$\frac{U_M}{U_0} = \frac{k}{2} \cdot \varepsilon(1 + \nu) \quad (25)$$

Na osnovu toga može se izraziti  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \frac{U_M}{U_0} \cdot \frac{2}{k} \cdot \frac{1}{(1 + \nu)} \quad (26)$$

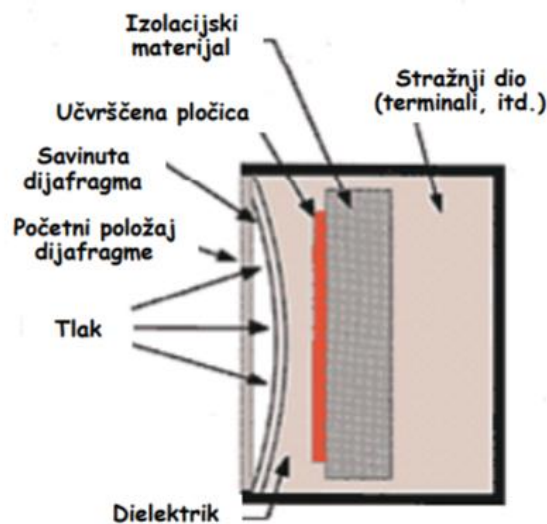
Kad nam je mjerenjem poznati omjera izlaznog napona  $U_M$  i ulaznog napona  $U_0$ , te  $\nu$  i  $E$ , mogu se izračunati deformacije  $\varepsilon$  te daljnjim uvrštavanjem u jednadžbu Hookeovog zakona i naprezanje<sup>10</sup>:

$$\sigma = \varepsilon \cdot E \quad (27)$$

### 2.3.3 Kapacitivni pretvornici tlaka

Kapacitivni pretvornici tlaka složeni su elektronički spojevi, a sastavljeni su od dijafragme, izolacijskog materijala i fiksne metalne ploče. Kapacitivni pretvornik mjeri promjenu kapaciteta, do koje dolazi zbog promjene razmaka između dijafragme i fiksne metalne ploče, te preračunava izmjereni kapacitet u tlak. Tlak savija dijafragmu i tako djeluje na promjenu kapaciteta ploče, te nastala promjena mijenja frekvenciju oscilatora ili se detektira mostnim spojem (Slika 12).<sup>9</sup>

Ovo su najbolji senzori za male opsege od 100 Pa, ali se mjere i veliki pritisci i do  $10^8$  Pa.



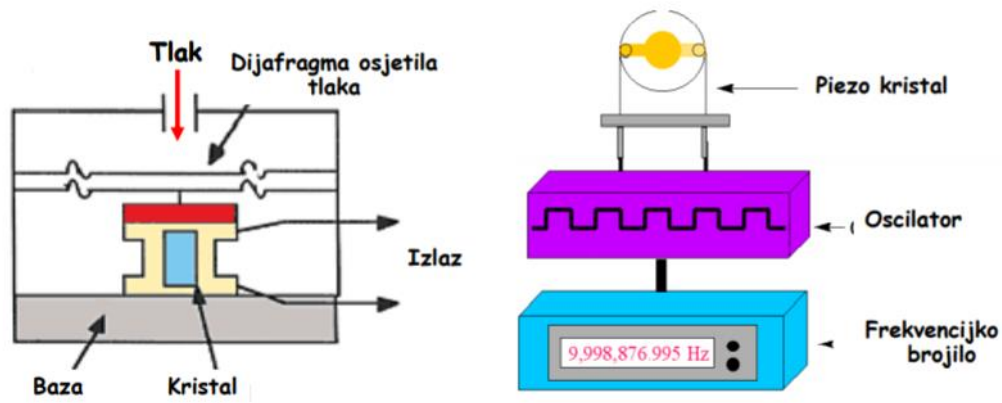
Slika 12 Kapacitivni pretvornik tlaka<sup>9</sup>

### 2.3.4 Piezoelektrični pretvornici tlaka

1880. godine, Jacques i Pierre Curie otkrili su da određeni pritisak stvara naboj u nekim kristalima, te su taj fenomen nazvali piezoelektričnim efektom. Kasnije su primjetili da električno polje može deformirati piezoelektrični materijal i to su nazvali inverznim električnim efektom. Obje pojave koriste se u sensorima i pretvornicima sile.

Piezoelektrični pretvornici su elektromehanički pretvornici koji pretvaraju električnu energiju u mehaničku i obrnuto. Sastavljeni su od komada piezoelektričnog materijala (kvarc, anorganski minerali perovskitne strukture, zatim poli(1,1-difluoroetilen) PVDF i brojni drugi) sa dvije elektrode postavljene na dvije površine i dijafragme (Slika 13). Dijafragma kao osjetilo

tlaka prenosi silu na slog diskova napravljenih od piezoelektričnog materijala. Materijal prilikom naprezanja generira električni naboj proporcionalan tlaku, te elektrode prenose naboj na ugrađeno pojačalo.



Slika 13 Piezoelektrični mjerni pretvornik<sup>9</sup>

Osnovna prednost takvih pretvornika je u tome što omogućuju stvaranje mehaničkih titraja u širokom rasponu frekvencija, te su zbog toga danas najbolji među pretvornicima ultrazvučnih uređaja.<sup>9</sup>

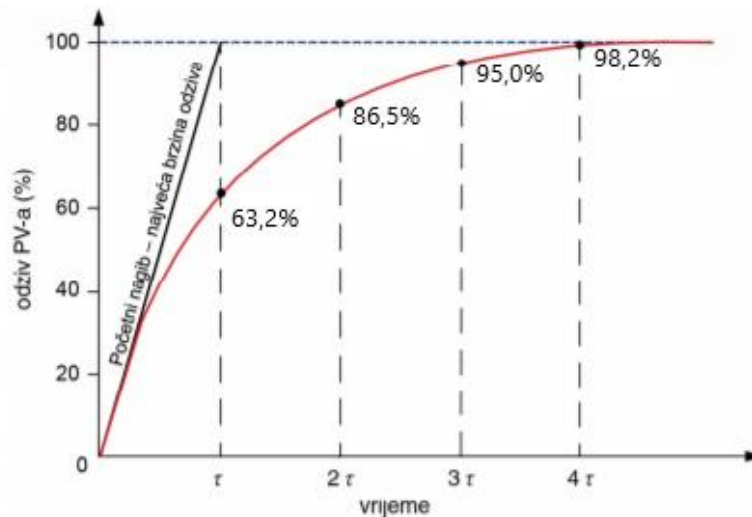
## 2.4 Dinamika procesa

Procesni i mjerni sustavi od interesa u inženjerskoj praksi su često vrlo složeni. Takve je sustave ipak moguće racionalno proučavati temeljem odziva izlazne veličine na promjenu ulazne veličine. Dinamika realnog procesa/sustava određuje se na temelju dobivenih podataka iz procesa, a opisuje se pomoću empirijskih/pojednostavljenih matematičkih modela. Matematički model procesa (koji opisuje dinamičko, a ne statičko ponašanje procesa) je primjerice jedna ili niz običnih ili parcijalnih diferencijalnih jednadžbi. Ovaj sustav jednadžbi povezuje/uključuje ulazne i izlazne veličine (od interesa) promatranog procesa/sustava, te u načelu omogućuje predviđanje ponašanja realnog sustava (uzevši u obzir poteškoće matematičkog rješavanja i aproksimacija/pojednostavljenja modela). Na taj način, rješavanjem jednadžbi u mogućnosti smo predvidjeti vladanje primjerice kemijskog procesnog sustava. Prednosti empirijskih matematičkih modela su što su identificirani na temelju podataka dobivenih iz realnih sustava, te su jednostavniji za razvoj od teorijskih modela. Nedostaci takvih modela su mogući problemi kod ekstrapolacija jer je područje modela obično malo u usporedbi s cijelim radnim područjem. Veličine kojima se karakteriziraju procesi su vremenska konstanta

$\tau$ , statička osjetljivost  $k$  i mrtvo vrijeme  $\Theta$ , te ovise o procesu i radnim uvetima samog procesa. Razlikujemo modele procesa prvog reda, drugog reda i nultog reda.<sup>11</sup>

### 2.4.1 Procesi prvog reda

Odziv procesa prvog reda karakterizira akumulacija energije ili tvari, a definira se vremenskom konstantom odnosno vremenom koje je potrebno da se postigne 63,2 % konačne promjene izlazne veličine (Slika 14). Statička osjetljivost procesa opisuje ovisnost izlaznih veličina o ulaznim, neovisno o vremenu. Mrtvo vrijeme je vrijeme potrebno da nakon promjene ulazne veličine, započinje odziv izlazne veličine.



Slika 14 Odziv procesa prvog reda na skokomičnu promjenu ulazne veličine<sup>11</sup>

Jednadžba modela procesa prvog reda:

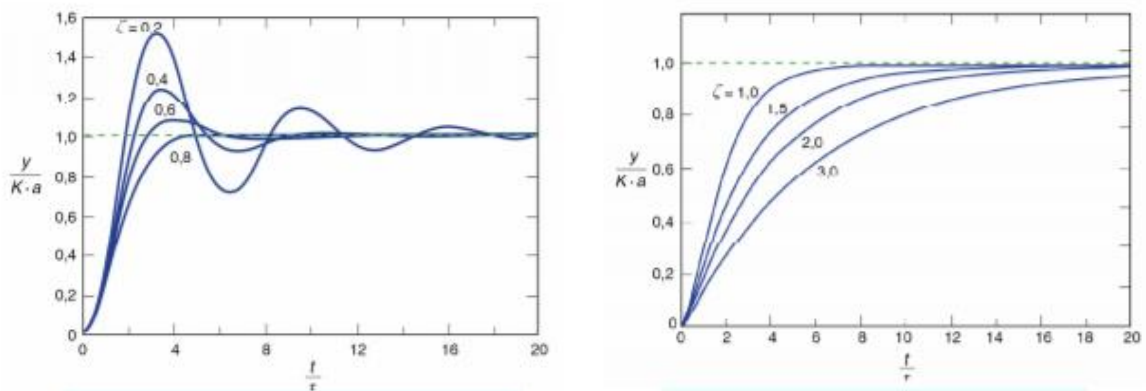
$$\tau \frac{dy}{dt} + y = k \cdot u \quad (28)$$

gdje je  $y$  izlazna veličina, a  $u$  ulazna ili pobudna veličina.<sup>11</sup>

## 2.4.2 Procesi drugog reda

Veliki broj realnih procesa ne može se opisati modelom procesa prvog reda. U tom slučaju koriste se modeli višeg reda kod kojih se najveća brzina odziva na promjenu ulazne veličine javlja tek nakon određenog vremena. Procesi višeg reda javljaju se kad je više procesa povezano serijski u niz, kada postoji više mjesta akumulacije tvari ili energije, kad proces ima distribuirane karakteristike, te kod djelovanje sile na tijela ili tekućinu.

Proces drugog reda opisuju vremenska konstanta, statička osjetljivost, mrtvo vrijeme i koeficijent prigušenja. Oblik odziva ovisi o numeričkoj vrijednosti koeficijenta prigušenja  $\zeta$ . Kada je  $\zeta > 1$  odziv je prigušen, za  $\zeta = 1$  odziv procesa je kritično prigušen, a za  $0 \leq \zeta < 1$  odziv je neprigušen s padajućom amplitudom (Slika 15). Kada je  $\zeta < 0$  sustav je nestabilan, a za  $\zeta = 0$  sustav oscilira prirodnom rezonantnom frekvencijom.



Slika 15 Prikaz neprigušenog i prigušenog odziva procesa drugog reda <sup>11</sup>

Jednadžba procesa drugog reda je:

$$\tau^2 \frac{d^2 y}{dt^2} + 2\zeta\tau \frac{dy}{dt} + y = k \cdot u \quad (29)$$

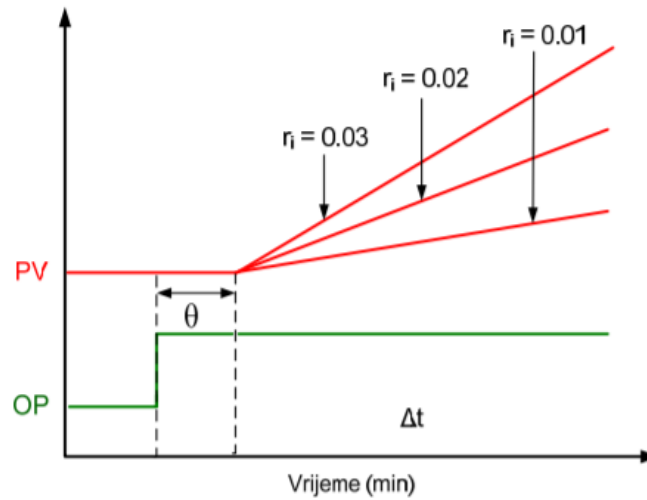
gdje je  $y$  izlazna veličina, a  $u$  ulazna ili pobuđena veličina. <sup>11</sup>

## 2.4.3 Procesi nultog reda

Procesi nultog reda nazivaju se još i integrirajući procesi (Slika 16). Ovakav proces opisuju mrtvo vrijeme i integracijska brzina. Integracijska brzina  $r_i$ , predstavlja nagib pravca odziva, te se račun prema:

$$r_i = \frac{\Delta PV}{\Delta t} \quad (30)$$

gdje je  $PV$  vođena veličina, a  $OP$  ulazna veličina.



Slika 16 Odziv procesa nultog reda <sup>11</sup>

Prilikom promjene ulazne veličine, vođena veličina nema ograničenja pa će nastaviti rasti ili padati sve dok ne dođe do nove promjene ulazne veličine.

Jednadžba procesa nultog reda je:

$$\frac{dy}{dt} = k \cdot u \quad (31)$$

gdje je  $k = konst.$  <sup>11</sup>



## 3. Eksperimentalni dio

### 3.1 Uzorak

#### 3.1.1 „Paška sol“

Mjerenja su provedena na uzorku sitne morske soli, dobivene iz morske vode Paškog zaljeva na otoku Pagu, pakirane u kartonskoj kutiji od 1 kg (Slika 17). Sitna morska sol je oblika pravilnih malih kristala kubične strukture, bijele boje, te veličine od 1 mm, tako da >98 % svih kristala prolazi kroz sito promjera od 1,3 mm. Gustoća soli je  $2,16 \text{ g/cm}^3$ .

Sol u svojem sastavu ima natrijev klorid > 98,0 %, vodu < 0,40 % , magnezija između 0,02 – 0,20 %, kalcija između 0,01 – 0,10 %, kalija > 0,02 %, arsena < 0,25 mg/kg, kadmija < 0,25 mg/kg, olova < 0,20 mg/kg, te žive < 0,10 mg/kg.



Slika 17 „Paška sol“ – sitna morska sol

#### 3.1.2 Kalcijev karbonat

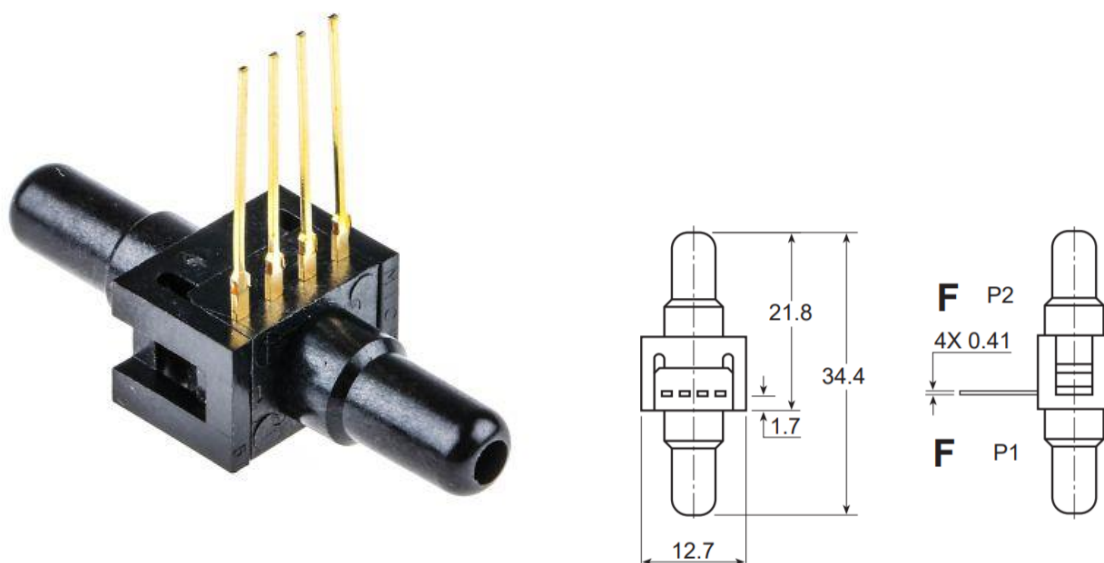
Mjerenja su provedena na uzorku kalcijeva karbonata. U prirodi je najrašireniji i najvažniji spoj kalcija, te se najčešće nalazi u obliku vapnenca, mramora i krede. Kalcijev karbonat je u obliku vrlo finog praha, bijele boje te gustoće  $2,71 \text{ g/cm}^3$ .

## 3.2 Aparatura

Toplinska svojstva praškastih uzoraka nije lako ispitati. Potrebno je bilo osmisliti način i aparaturu za provedbu samog ispitivanja. Kroz nekoliko pokušaja pokazalo se da je najbolje rješenje aparatura koja je sastavljena od posude sa uzorkom, senzora tlaka, laboratorijskog izvora Siglent SPD3303s, PicoLog TC-08 uređaja i prijenosnog računala.

### 3.2.1 Senzor tlaka

Kao senzor tlaka korišten je diferencijalni mjerni pretvornik tlaka, Honeywell 26PCCFA6D (Slika 18). Ovi senzori sadrže senzorsku tehnologiju koja koristi četiri električna priključka koji tvore Wheatstonov most, te nude visoku pouzdanost i preciznost mjerenja.



Slika 18 Honeywell 26PCCFA6D diferencijalni pretvornik

Kad se izloži tlaku, otpor se mijenja i senzor daje izlazni signal u mV, proporcionalan razlici tlakova. Ovi senzori male snage, dizajnirani su za mjerenje tlaka od 0 do 15 psi (*eng.* pound per square inch, 15 psi = 1.034 bar) i područje napona pobude od 10 do 16 V/DC, te raspon radne temperature od -40 do 85 °C.

U ovom ispitivanju koristi se za mjerenje razlike tlaka u posudi sa uzorkom i tlaka okoline.

### 3.2.2 Siglent SPD3303s

Siglent SPD3303s je linearno programirano DC napajanje sa tri izlaza (Slika 19). Uređaj osigurava visoku preciznost i ima prilagodljivo napajanje za različite potrebe eksperimenta. Pri ovom ispitivanju uporabljen je za pobudu senzora tlaka i kontrolu snage i trajanja grijanja uzorka.



*Slika 19 Siglent SPD3303s*

### 3.2.3 PicoLog TC-08

PicoLog TC-08 je uređaj za prikupljanje podataka mjerenja (naponskih signala od  $\pm 60$  mV) koji se napaja i šalje podatke na računalo preko USB porta. Pohrana i obrada rezultata mjerenja odvija se na prijenosnom računalu (Slika 20). TC-08 omogućuje istovremeno mjerenje osam analognih signala. U ovom ispitivanju uporabljen je za praćenje promjene tlaka u posudi sa uzorkom te je na računalu zabilježen signal u mV.



*Slika 20 PicoLog TC-08*

### **3.2.4 Posuda sa uzorkom**

Kao posuda u koju se stavlja uzorak služi staklena bočica, visine 9 cm. Ta bočica probušena je na sredini donje strane, te je kroz napravljenu rupu provedena žica koja je spojena sa namotanom otporničkom žicom. Sa gornje strane, posuda je zatvorena sa probušenim gumenim čepom kroz koji je spojen senzor tlaka (Slika 21).



*Slika 21 Staklena posuda*

## **3.3 Ispitivanje**

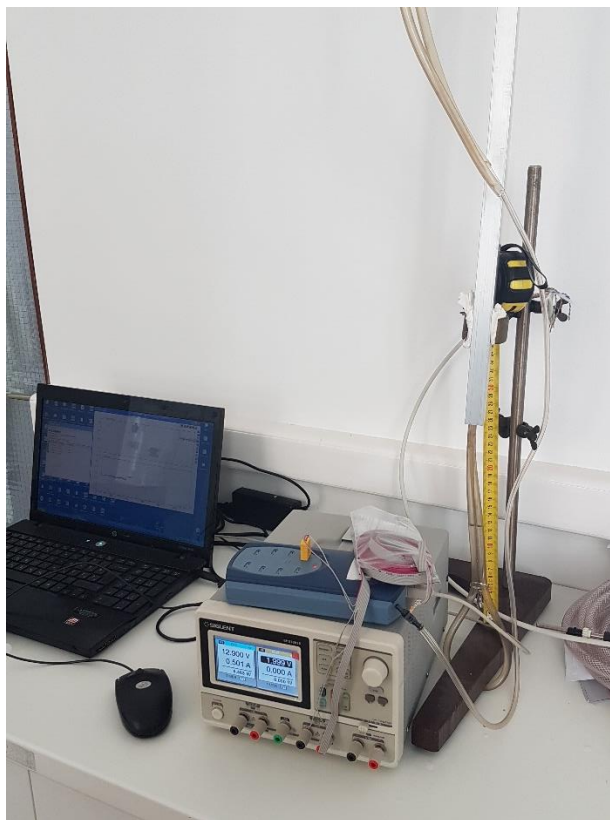
### **3.3.1 Rad senzora tlaka**

Četiri električna priključka na senzoru tlaka Honeywell 26PCCFA6D spojena su lemilicom na četiri žice flah kabla promjera 1,27 mm, koje podnose maksimalan napon od 300V i maksimalnu temperaturu od 105 °C (Slika 22).



*Slika 22 Lemljenje senzora tlaka*

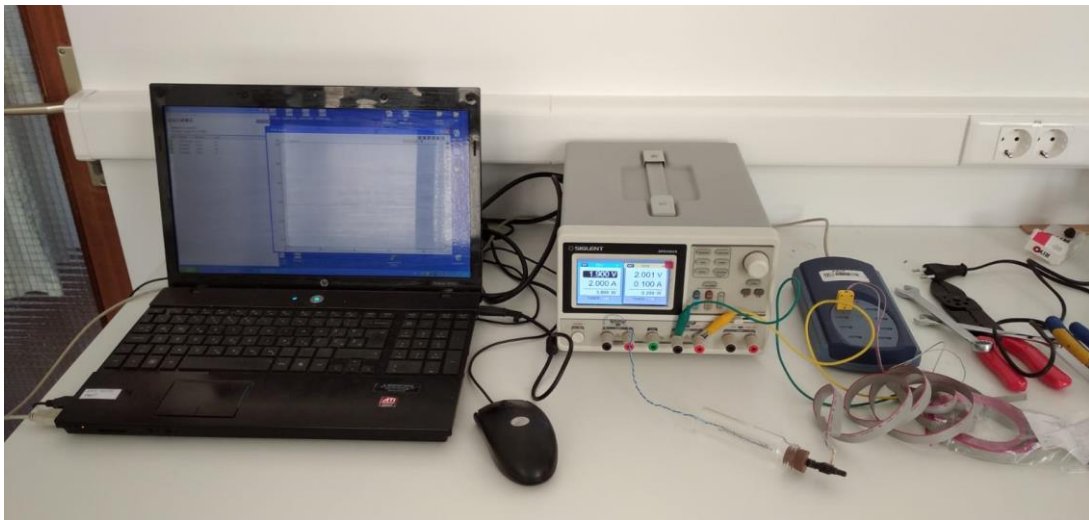
Otvor P1 spojen je na gumeno crijevo pričvršćeno na stalku i ispunjeno vodom, a otvor P2 ostaje nespojen. Prvi i treći električni priključci spojeni su na C2 ulaze uređaja Siglent SPD3303s, a drugi i četvrti priključci spojeni su na uređaj PicoLog TC-08, koji izmjerene podatke promjene tlaka šalje kao izlazni signal u mV na prijenosno računalo (Slika 23). Na drugi otvor gumenog crijeva spojena je plastična šprica od 50 ml, koja služi za promjenu tlaka u crijevu.



*Slika 23 Aparatura za ispitivanje rada senzora tlaka*

### 3.3.2 Propusnost posude za uzorak

Otvor P1 senzora tlaka, spojen je na gornji otvor staklene bočice u kojem se treba nalaziti uzorak praškastog materijala, a otvor P2 ostaje nespojen. Električni priključci ostaju spojeni na uređaje kao što je opisano kod ispitivanja rada senzora tlaka. Žica koja prolazi kroz donji dio bočice spojena je na C1 ulaze uređaja Siglent SPD3303s, te namještanjem parametara na tom ulazu dolazi do promjene tlaka u bočici koju izaziva zagrijavanje ili hlađenje otporničke žice (Slika 24).



*Slika 24 Ispitivanje propusnosti posude za uzorak*

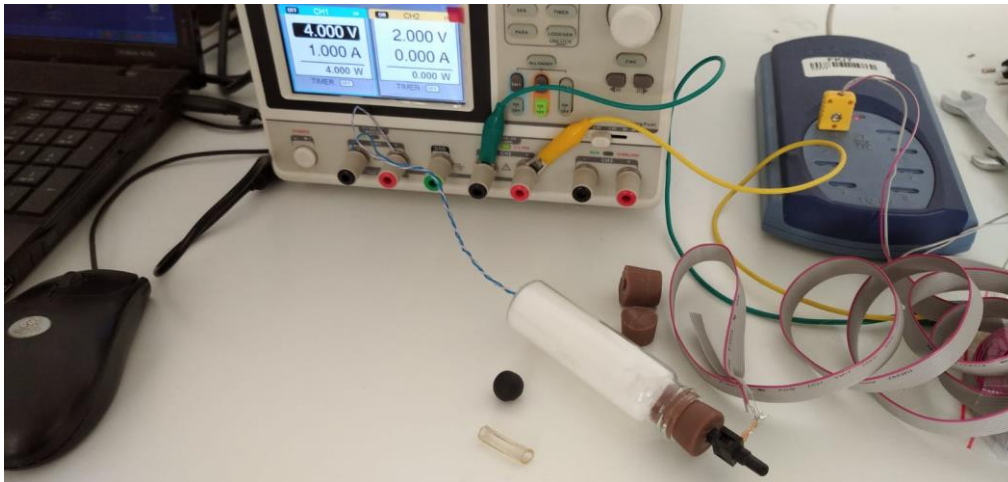
### 3.3.3 Uzorka

Mjerenje je napravljeno sa 43,30 g uzorka „Paške soli“ i 27,50 g  $\text{CaCO}_3$ .

#### 3.3.3.1 Aparatura sa jednom ćelijom

Aparatura je spojena na način kao što je opisano kod ispitivanja propusnosti posude za uzorak. Staklena bočica napunjena je do vrha sa uzorkom i čepom dobro zatvorena. Nakon uključanja svih uređaja, namještaju se sa uređajem Siglent SPD3303s parametri, struja i napon različitih vrijednosti i na prijenosnom računalu prate izmjereni podaci (Slika 25).

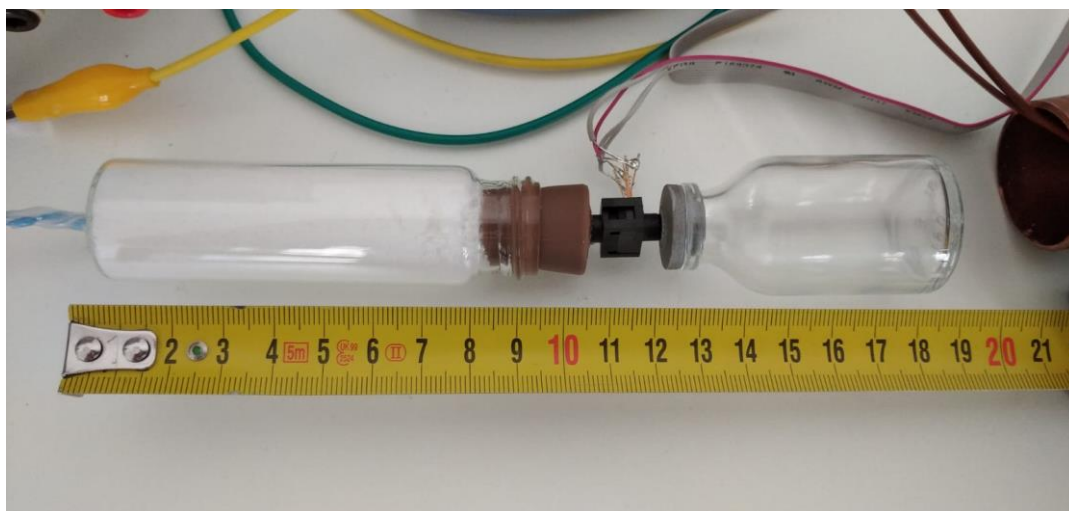




*Slika 25 Aparatura sa jednom ćelijom*

### **3.3.3.2 Aparatura sa dvije ćelije**

Aparaturi sa jednom ćelijom dodana je dodatna ćelija koja je spojena na P2 otvor senzora tlaka (Slika 26). Dodatkom nove ćelije, aparatura više ne ovisi o atmosferskom tlaku i njegovoj promjeni, te je donekle kompenzirana i promjena temperature u laboratoriju.



*Slika 26 Aparatura sa dvije ćelije*

### **3.3.3.3 Aparatura sa dvije ćelije u željeznim cijevima**

Obje ćelije aparature stavljene su u željezne cijevi kako bi se smanjile fluktuacije temperature. Prvi i treći električni priključci spojeni su na dvije baterije sa naponom 1,558 V i 1,560 V, što je omogućilo dobivanje signala sa minimalnim šumom (Slika 27).





Na slici 28, može se vidjeti da je mjerenje započelo spajanjem senzora tlaka na uređaj Siglent SPD3303s i gumeno crijevo (Slika 21), te napajanjem Wheatstonovog mosta na 1 V. Takvim spajanjem očitao je signal od oko 0,290 mV. U 161 s, došlo je do skoka vrijednosti signala na oko 0,310 mV zbog napajanja mosta na 2 V. U 422 s, došlo je do ponovnog skoka na oko 0,340 mV zbog spajanja plastične šprice na drugi otvor gumenog crijeva.

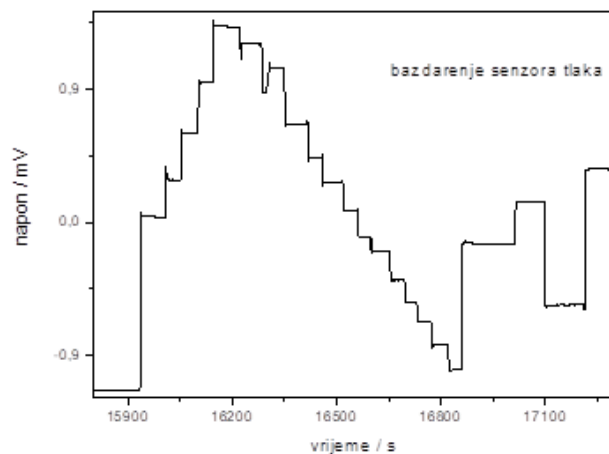
*Tablica 1 Rezultati ispitivanja rada senzora tlaka*

Broj pika	Vrijeme skoka signala /s	Signal / mV	Visina stupca vode / mm
1	570	0,380	20
2	675	0,550	70
3	745	0,770	140
4	800	0,930	160
5	880	1,170	200
6	935	0,430	50
7	990	0,130	40
8	1030	0,000	90
9	1070	0,300	10

Iz tablice 1, može se vidjeti da utiskivanjem različite količine zraka sa špricom u crijevo napunjeno vodom dolazi do porasta signala odnosno vađenjem dovedenog ili već prisutnog zraka i dolazi do pada signala.

Gašenjem uređaja Siglent SPD3303s, dolazi do pada signala na oko 0,260 mV do kojeg dolazi zbog prekida napajanja sa 2 V.

Da bi se smanjio šum dobivenog signala, senzor tlaka spojio se na dvije baterije ukupnog napona 3,118 V.

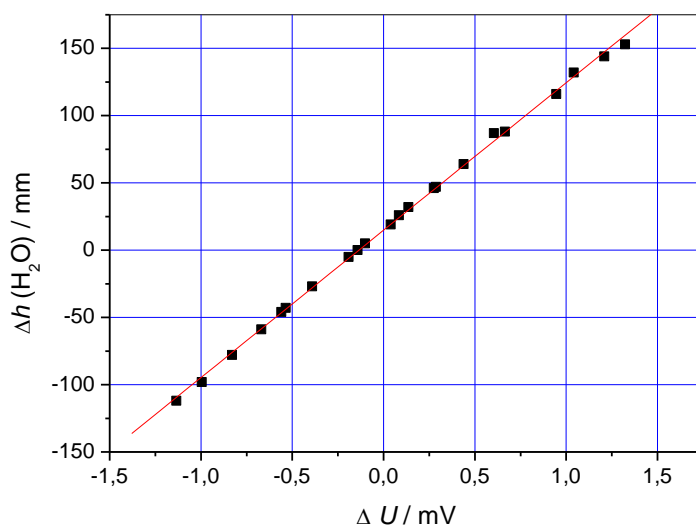


Slika 29 Baždarenje senzora tlaka

Tablica 2 Podaci ispitivanja rada senzora tlaka napojenog na dvije baterije

Signal / 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
-0,83	-78
-0,996	-98
-0,142	0
0,136	32
-0,56	-46

Mjerenja su započela na signalu od -1,134 V. Na slici 29, može se vidjeti kako dovođenjem zraka u gumeno crijevo signal raste, a vađenjem zraka signal pada. Na osnovi dobivenih podataka može se vidjeti da je baždarenje uspješno odnosno da više nema pojave šuma.



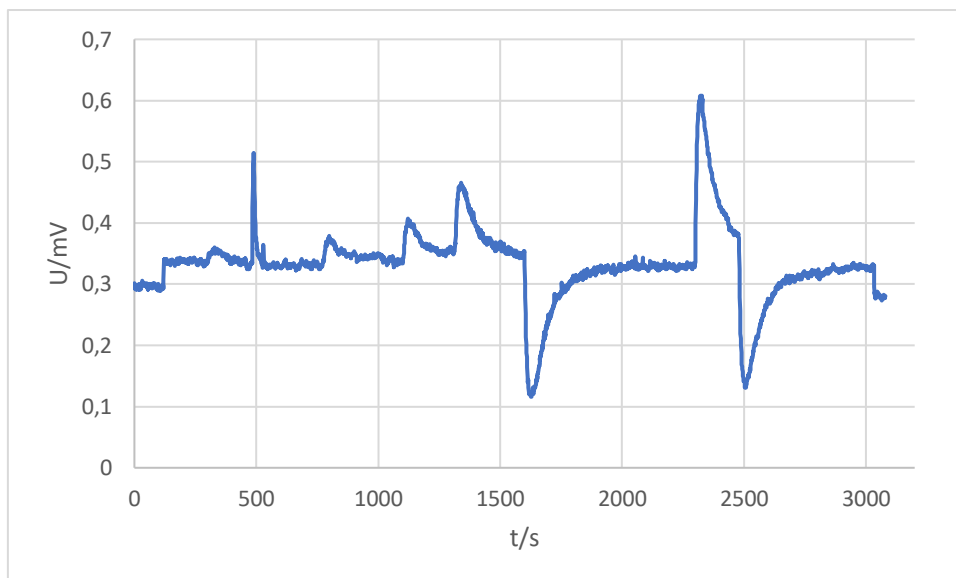
*Slika 30 Ovisnost visine stupca vode o dobivenom signalu*

Podaci iz tablice 2 imaju linearnu ovisnost. Na slici 30, također se može vidjeti da su odstupanja točaka od dobivenog pravca vrlo malena.

Dobiveni pravac ima jednadžbu  $y = 109,57968x + 14,8568$ , te mu je  $R = 0,99941$ .

## 4.2 Ispitivanje propusnosti posude za uzorak

Zbog bušenja donjeg dijela staklene bočice i gumenog čepa postoji velika vjerojatnost da je posuda propusna odnosno da zrak izlazi iz posude i obrnuto.



Slika 31 Ispitivanje propusnosti staklene bočice

Na slici 31, može se vidjeti da mjerenje započinje na 0,300 mV, te spajanjem senzora u 120 s, signal poraste na 0,340 mV.

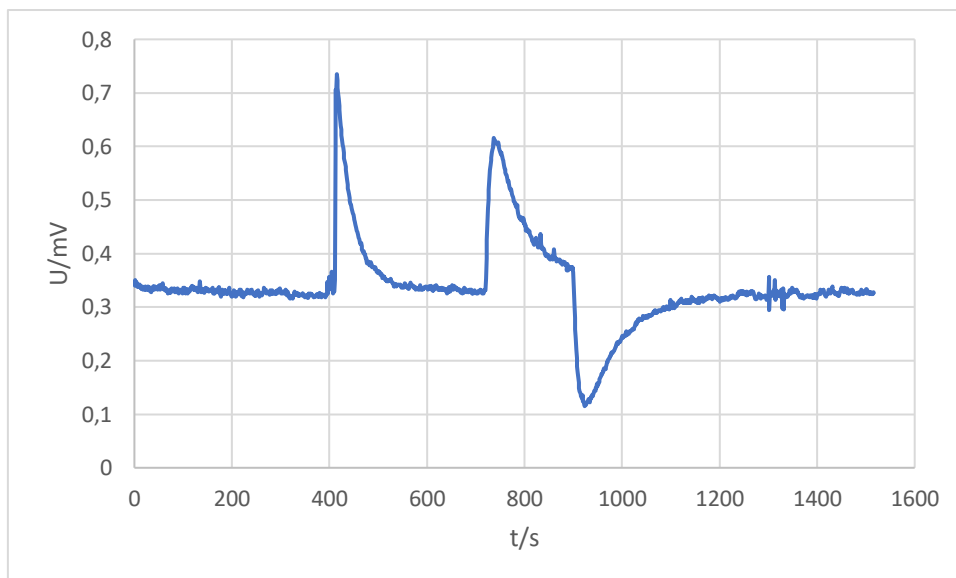
Tablica 3 Rezultati ispitivanja propusnosti staklene bočine za uzorak

Broj pika	Vrijeme skoka signala / s	Namješten naboj / V	Max. signal tijekom grijanja / mV	Min. signal tijekom hlađenja / mV
1	300	1	0,360	0,340
2	480	1,4	0,500	0,340
3	780	2	0,375	0,350
4	1100	2,8	0,400	0,350
5	1300	3,2	0,480	0,130
6	2300	4	0,600	0,140

Namještanjem određenih napona, dolazi do zagrijavanja otporničke žice u staklenoj bočici. Tijekom grijanja signal raste no ubrzo počinje i padati. Prekidom grijanja, pikovi 1, 2, 3 i 4 vrte se na približne vrijednosti početnog signala. Kod Pikova 5 i 6, signal naglo pada, ali ubrzo počinje ponovo rasti. Takvo ponašanje dokaz je propuštanju zraka u bočicu.

Gašenjem uređaja Siglent SPD3303s, dolazi do pada signala na oko 0,280 mV.

Da bi se smanjilo propuštanje zraka, čep za zatvaranje bočice zamijenio se sa čepom koji ima rupu promjera od 4 mm.



*Slika 32 Ispitivanje propusnosti staklene bočice zatvorene čepom koji ima rupu promjera 4 mm*

Na slici 32, može se vidjeti da mjerenje započinje na signalu od oko 0,340 mV. Stavljanjem novog čepa, bočica se ručno zagrijava, te dolazi do rasta signala kao što se može vidjeti na piku 1.

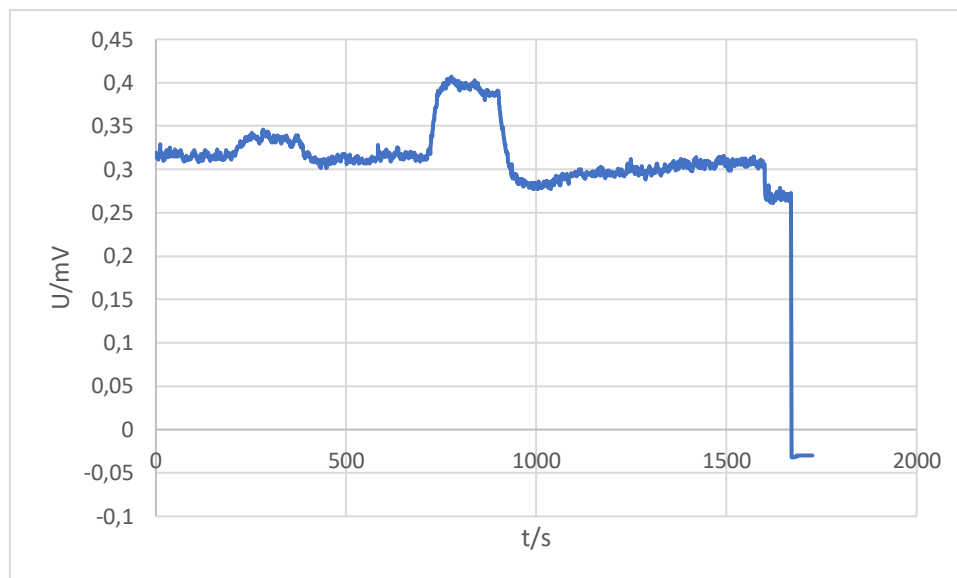
*Tablica 4 Rezultati ispitivanja staklene bočice sa novim čepom promjera 4 mm*

Broj pika	Vrijeme skoka signala / s	Namješten naboj / V	Max. signal tijekom grijanja / mV	Min. signal tijekom hlađenja / mV
1	400	-	0,720	0,340
2	720	4	0,600	0,120

## 4.3 Ispitivanje uzorka „Paška sol“

### 4.3.1 Aparatura sa jednom ćelijom

Staklena bočica napunjena je sa 43,30 g uzorka sitne morske soli i zatvorena novim čepom sa promjerom rupe od 4 mm. Mjerenje je započelo uključanjem svih dijelova na signalu oko 0,320 mV.



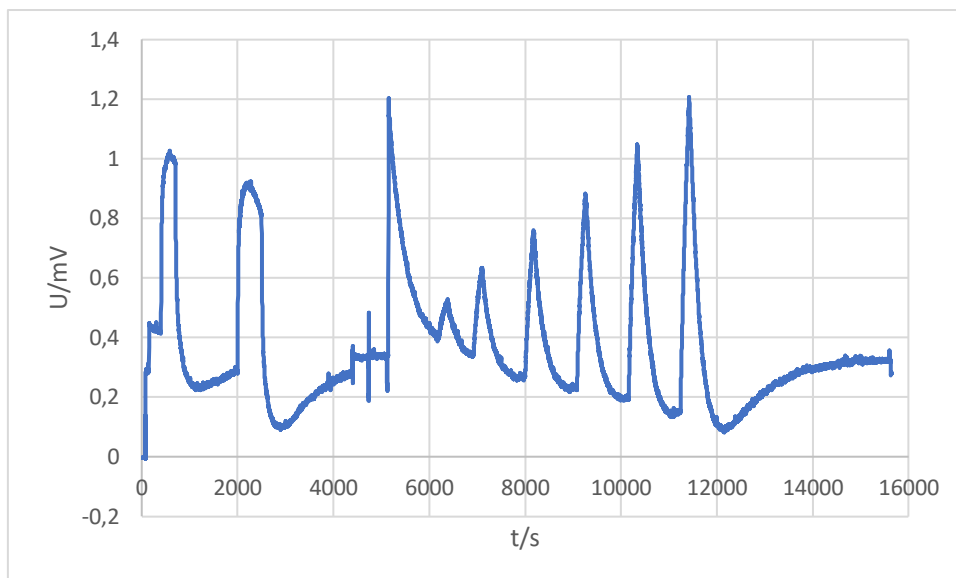
Slika 33 Ispitivanje propusnosti staklene bočice napunjene sa uzorkom „Paška sol“

Tablica 5 Rezultati ispitivanja „Paške soli“ u aparaturi sa jednom ćelijom

Broj pika	Vrijeme skoka signala/ s	Namješten napon / V	Max. signal tijekom grijanja / mV	Min. signal tijekom hlađenja / mV
1	200	4	0,345	0,310
2	720	8	0,400	0,280

Na slici 33, može se vidjeti da grijanjem određenim naponom, signal raste. Prekidom grijanja signal naglo pada te se ubrzo vraća na početnu vrijednost signala.

Da bi se što bolje smanjilo propuštanje, rupa na donjoj strani bočice ponovo se zatvorila vrućim ljepilom.



Slika 34 Prikaz zagrijavanja uzorka „Paške soli“ namještanjem različitih napona

Mjerenje je započelo na 0,000 mV. Priključivanjem aparature na uređaj Siglent SPD3303s u 80 s, signal raste na 0,290 mV, a spajanjem žica, spojenih na električne priključke senzora tlaka, u 150 s signal ponovo raste na oko 0,440 mV.

Tablica 6 Rezultati zagrijavanja uzorka „Paške soli“ namještanjem različitih napona

Broj pika	Vrijeme skoka signala / s	Namješten napon / V	Max. signal tijekom grijanja / mV	Min. signal tijekom hlađenja / mV
1	400	4	1,000	0,220
2	2000	4	0,900	0,100
3	5145	-	1,190	0,405
4	6250	4	0,520	0,340
5	6920	5,657	0,630	0,260
6	7820	6,928	0,760	0,235
7	8720	8	0,880	0,210
8	10160	8,944	1,050	0,140
9	11200	9,798	1200	0,080

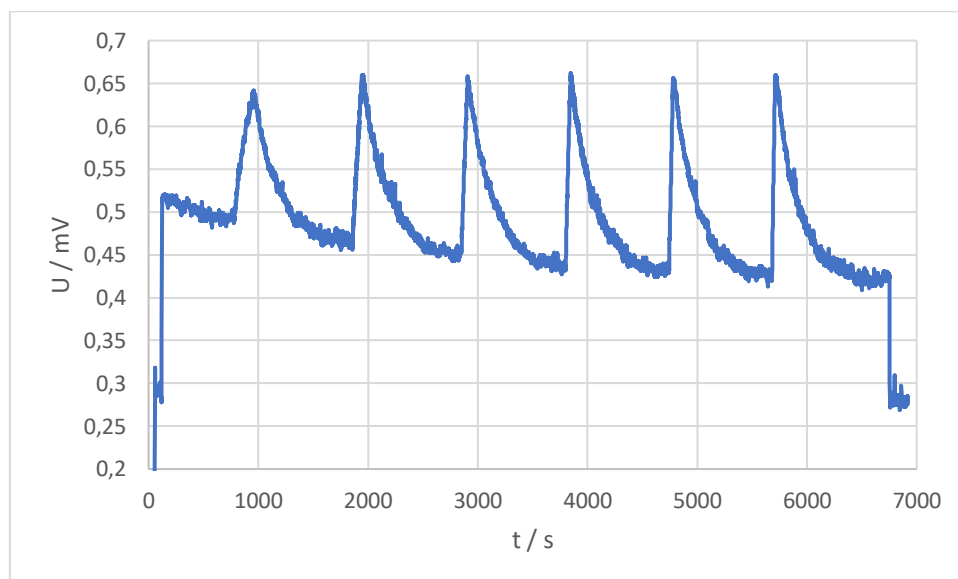
U 5145 s, staklena bočica je zagrijana doticajem dlana ruke. Nakon što se bočica ohladi, započinju grijanja koja traju 300 s sa mirovanjem između svakog razdoblja grijanja od 900 s. Na slici 34, može se vidjeti da grijanje različitim naponima (laboratorijskog izvora) povećava

signal, a hlađenjem signal pada. Što je veći namješteni napon, to signal pri grijanju brže i više raste, a pri hlađenju brže opada.

Kod pika 9, može se vidjeti da nakon pada signala pri hlađenju dolazi do njegovog porasta na vrijednost od 0,320 mV. Takvo ponašanje dokaz je propuštanja zraka u bočici.

### 4.3.2 Aparatura sa dvije ćelije

Dodatkom druge ćelije, postignuto je da aparatura više ne ovisi o atmosferskom tlaku i njegovoj promjeni, te promjenama temperature u laboratoriju.



Slika 35 Prikaz ispitivanja „Paške soli“ pri različitim naponima i različitom vremenu

Tablica 7 Uvjeti ispitivanja „Paške soli“ aparaturom sa dvije ćelije

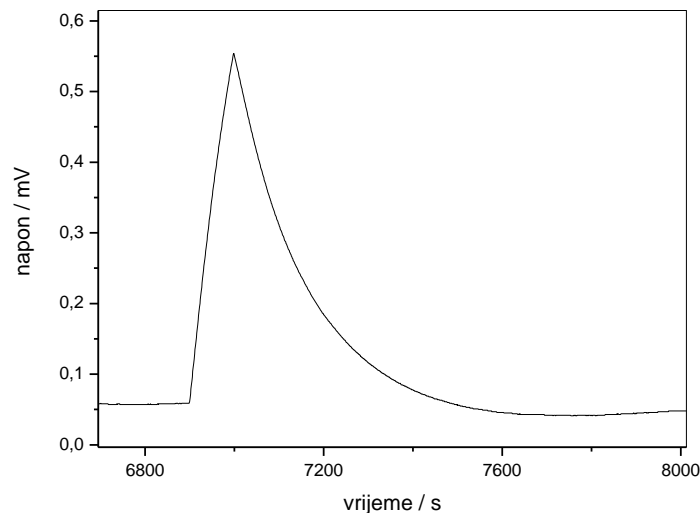
Broj pikova	Vrijeme grijanja / s	Namješteni napon / V
1	180	4
2	90	5,657
3	60	6,928
4	45	8
5	36	8,944
6	30	9,798



Mjerenja su započela na signalu od oko 0,510 mV. Na slici 35, može se vidjeti kako se signal ponaša kada se namjesti za svako grijanje različito trajanje i napon odnosno snaga. Mirovanje između svakog grijanja trajalo je 900 s, te u to vrijeme može se vidjeti da kod svakog hlađenja signal pada na manju vrijednost.

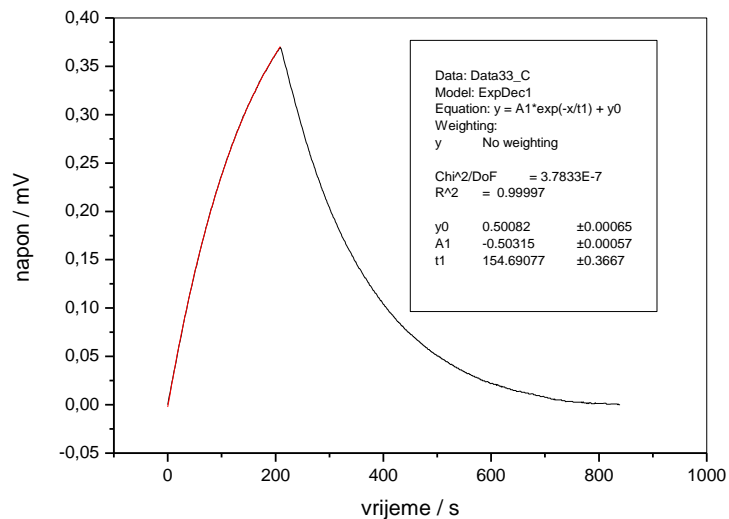
### 4.3.3 Aparatura sa dvije ćelije u željeznim cijevima

Stavljanjem oba dvije ćelije u željezne cijevi, postignuto je da se smanji fluktuacija temperature. Također spajanjem senzora tlaka napajanog sa dvije baterije dobiveni su signali sa vrlo malim šumom.

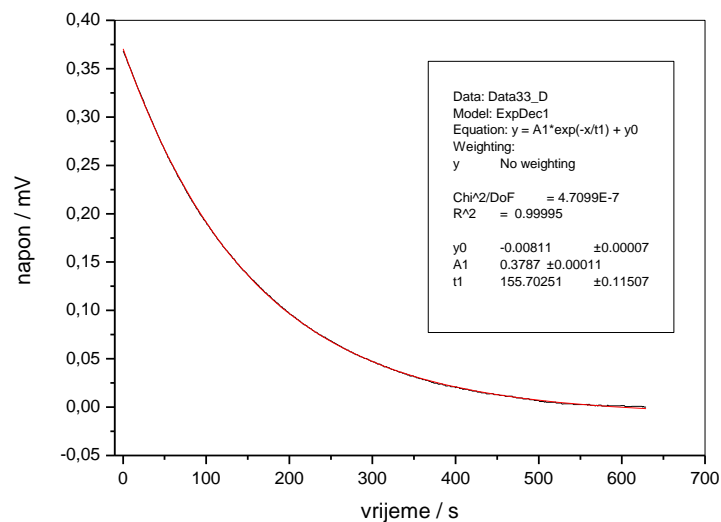


*Slika 36 Primjer odziva mjernog sustava sa uzorkom „Paške soli“*

Na slici 36, može se vidjeti da se napajanjem aparature pomoću uređaja Siglent SPD3303s sa 2 V i dvije baterije ukupnog napona od 3,118 V dobije krivulja koja odgovara dinamici procesa prvoga reda.



Slika 37 Primjer slaganja odziva procesa na matematički model procesa prvog reda

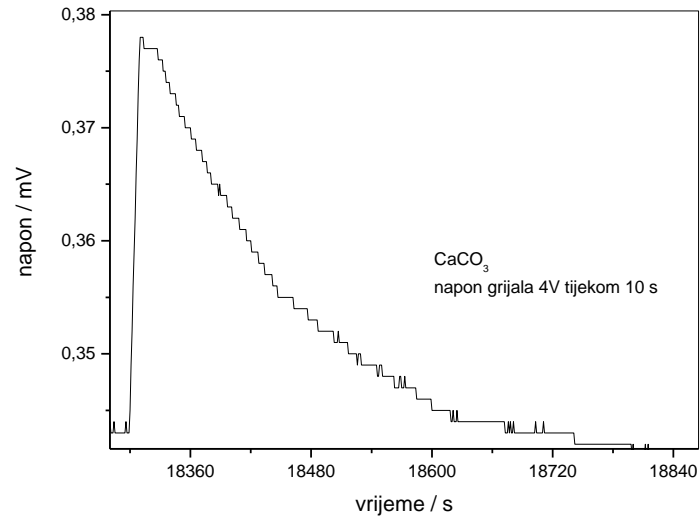


Slika 38 Primjer ponašanja modela procesa prvog reda nakon isključenja grijala

Na slici 37, može se vidjeti odziv/promjena signala koji odgovara razdoblju uključenog i isključenog grijala. Također se može vidjeti jako dobro slaganje vremenske konstante koja iznosi oko 155 s, a određena je iz uzlaznog i silaznog dijela odziva. Zbog lakše matematičke obrade, krivulja je translahirana u vrijeme  $t = 0$ , koje odgovara trenutku uključenja odnosno isključenja grijala.

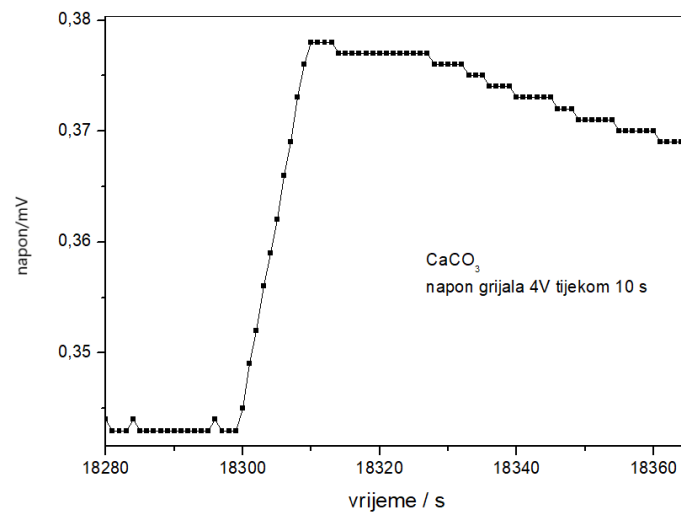
## 4.4 Ispitivanje uzorka kalcijeva karbonata

Staklena bočica napunjena je sa 27,50 g finog praha kalcijevog karbonata, te je spojena na aparaturu izoliranu željeznim cijevima.



Slika 39 Primjer složenijeg odziva dobivenog uporabom finog praha kalcijeva karbonata

Na slici 39, dobiveni odziv više ne podsjeća na model procesa prvog reda već na proces drugog reda.



Slika 40 Prikaz razdoblja uključenog i početak isključenog grijala

## 5. Rasprava

### 5.1 Ispitivanje rada senzora tlaka

Prije samog mjerenja, potrebno je provjeriti ispravnost rada senzora tlaka. Senzor tlaka Honeywell 26PCCFA6D pretvara izmjerenu razliku tlaka (senzor sa dva ulaza, diferencijalni tlak) u naponski signal koji se bilježi na prijenosnom računalu. Senzor ima mjerni opseg  $\pm 1.034$  bar, što odgovara razlici tlakova od  $\pm 10$  m stupca vode. Potrebno je napomenuti da su mjerene razlike tlakova od svega nekoliko postotaka ove vrijednosti, te je tražen osjetljiviji mjerni pretvornik tlaka. Zbog poteškoća oko nabave i isporuke, sva su mjerenja napravljena sa ovim mjernim pretvornikom. Kasnije je kupljen mjerni pretvornik tlaka MPXV2010DP-ND sa mjernim opsegom od  $\pm 10$  kPa koji je moguće uporabiti u daljnjem radu na ovoj aparaturi. Na slici 28, dan je primjer promjene mjerenog naponskog signala, uzrokovane utiskivanjem ili vađenjem zraka u cijevi napunjenom vodom (pomoću medicinske injekcije). Promjenom količine zraka u cijevi, dolazi do promjene tlaka u cijevi što uzrokuje promjenu razine u visini stupca vode. Iz dobivenih podataka, vidi se da je sastavljenom aparaturom moguće mjeriti čak i male razlike tlakova. Pri mjerenju naponskog signala, javlja se šum odnosno slučajna odstupanja oko stvarne vrijednosti mjerenog signala. Do pojave šuma neizbježno dolazi pri svim električnim mjerenjima, a šum može predstavljati ozbiljan problem ako je mjereni signal vrlo malen, te je odnos signala i šuma nepovoljan. Veći mjerni signal može se postići napajanjem senzora većim istosmjernim naponom, no i ovdje se javljaju ograničenja zbog konstrukcije samog senzora te zbog potencijalno puno veće generacije Jouleove topline i vlastitog zagrijavanja senzora što dovodi do veće mjerne pogreške. Jouleova toplina javlja se zato jer senzor ima određen otpor, a povećanjem napona napajanja toplinski gubici rasu sa kvadratom primijenjenog napona. Na slici 29, dan je primjer promjene mjerenog naponskog signala uz povećanje napajnog napona. Može se vidjeti da se spajanjem senzora tlaka na dvije baterije sa ukupnim naponom od 3,188 V, uspješno postiglo smanjenje šuma, jer su baterije kemijski izvori struje, te se ne javljaju problemi sa vrlo malim fluktuacijama napona kod AC/DC ispravljača. Na slici 30, dana je ovisnost razine stupca vode o dobivenom naponskom signalu uz napajanje senzora kemijskim izvorom struje/napona. Može se vidjeti da je prikazani odnos linearan i odstupanje podataka od dobivenog pravca vrlo malo, ponajviše zbog preciznosti određivanja razlike visine vodenog stupca.

## 5.2 Ispitivanje propusnosti posude za uzorak

Prije samog mjerenja, potrebno je provjeriti nepropusnost mjerne ćelije (staklena bočica s uzorkom) odnosno propuštaju li spojevi zrak. Mjerna ćelija je staklena bočica s otvorom na donjoj strani kroz koju je provučena bakrena žica za napajanje otporničke Kanthal<sup>®</sup> žice i grlom na gornjoj strani koja je zatvorena gumenim čepom sa rupom kroz koju je spojen jedan ulaz diferencijalnog senzora tlaka 26PCCFA6D.

Na slici 31, dan je primjer ispitivanja propusnosti prazne staklene bočice. Može se vidjeti da promjenom temperature zraka u bočici dolazi do promjene njegovog tlaka (uz nepromjenjiv volumen mjerne ćelije s uzorkom). Zagrijavanjem uzorka dolazi do povećanja temperature uzorka i zraka u mjernoj ćeliji, što se očituje porastom mjerenog naponskog signala senzora, no nakon kratkog vremena dolazi i do njegovog smanjenja. Smanjenje naponskog signala dokaz je izlaska zraka iz bočice. Hlađenjem dolazi do pada mjerenog naponskog signala na niže vrijednosti no, kao i kod zagrijavanja, nakon kratkog vremena i do njegovog porasta. Povećanje naponskog signala (nakon početnog pada po isključenju grijala) dokaz je ulaska zraka u bočicu, te se zaključuje da staklena bočica propušta zrak. Da bi se smanjila propusnost staklene bočice, potrebno je provjeriti oba otvora na bočici.

## 5.3 Ispitivanje uzorka „Paška sol“

Posudu za uzorak potrebno je napuniti do vrha sa uzorkom. Na slici 33 i 34, dani su primjeri ispitivanja propusnosti staklene bočice napunjene do vrha sa uzorkom sitne morske soli. Može se vidjeti da što je veće povećanje temperature, to naponski signal više raste, a pri hlađenju brže pada. Također može se vidjeti da bočica i dalje propušta.

Kako bi se smanjio utjecaj promjena atmosferskog tlaku i temperature u laboratoriju na rezultate mjerenja, dodana je druga (prazna, referentna) ćelija spojena na drugi ulaz diferencijalnog senzora tlaka. Na slici 35, dan je primjer ispitivanja uzorka „Paške soli“ pri 2 V, te dva, tri, četiri, pet i šest puta većem naponu kao i različitom vremenu trajanja zagrijavanja. Može se vidjeti da se propuštanje zraka iz bočice smanjilo.

Daljnje smanjenje fluktuacija temperature na rezultate mjerenja postignuto je tako što su obje ćelije dodatno stavljene u željezne cijevi odgovarajućeg promjera. Na slici 36, dan je

primjer odziva mjernog sustava nakon uključenja i isključenja grijala. Konačno rješenje propuštanja aparature postignuto je uporabom parafina na gumenim dijelovima aparature. Može se vidjeti da dinamika/odziv procesa na skokomičnu promjenu odgovara procesu prvoga reda. To znači da je u primijenjenom sustavu prisutno samo jedno mjesto akumulacije topline, odnosno da je mjerna ćelija u relativno dobrom toplinskom kontaktu s okolinom (željezne cijevi). Također se na slici 37 i 38 može vidjeti jako dobro slaganje vremenske konstante mjernog sustava određene iz uzlaznog i silaznog dijela odziva (odgovara uključenom i isključenom grijalu) koja iznosi 155 s.

## 5.4 Ispitivanje uzorka kalcijeva karbonata

Posudu za uzorak potrebno je napuniti do vrha sa uzorkom. Posuda je napunjena sa manjom masom od one sa „Paškom soli“ (iako je gustoća kalcita  $2.72 \text{ gcm}^{-3}$ , a gustoća halita iznosi  $2.16 \text{ gcm}^{-3}$ ), što znači da mjerna ćelija s kalcijevim karbonatom ima veću poroznost i da se u posudi nalazi više zraka (izolator). Na slici 39, dan je primjer odziva dobiven uporabom finog praha kalcijeva karbonata. Može se vidjeti da dinamika odziva procesa odgovara procesu drugog reda. To znači da u istraživanom sustavu postoje dva mjesta akumulacije toplinske energije, odnosno jedno mjesto akumulacije je žica, a drugo ispitivani materijal, a toplinski kontakt uzorka i okoline je relativno slab.

## 5.5 Metoda proračuna<sup>12,13</sup>

Rezultat mjerenja (izmjereni napon mjernog pretvornika tlaka tijekom vremena) opisan je eksponencijalnom krivuljom (analitičko rješenje matematičkog modela procesa prvog reda), što je prikazano na slici 37. Određena je vrijednost parametra  $\Delta U_{\infty} = 0,50315 \text{ mV}$  i vremenska konstanta od 155 s. Baždarenje senzora tlaka pokazalo je da je odziv senzora linearan, te je određena jednadžba pravca, odnosno ovisnost  $\Delta h$  vodenog stupca o izmjerenom naponu senzora,  $\Delta U$  koja iznosi  $109.6 \text{ mm(H}_2\text{O) mV}^{-1}$ . Na temelju ovih vrijednosti računa se promjena tlaka, preko izraza:

$$\frac{\Delta p}{\Delta U} = \rho \cdot g \cdot \frac{\Delta h}{\Delta U} \quad (32)$$

gdje je gustoća vode  $\rho=997 \text{ kg m}^{-3}$ , a ubrzanje sile teže  $g=9,81 \text{ m s}^{-2}$ . Dobivena vrijednost  $\Delta p/\Delta U = 1072 \text{ Pa mV}^{-1}$  uvrsti se u izraz:

$$\Delta p_{\infty} = \Delta U_{\infty} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta U} \quad (33)$$

te je vrijednost promjene tlaka  $\Delta p_{\infty}=539,4 \text{ Pa}$ .

Za vrijeme mjerenja vladali su uvjeti  $p_{atm}=1010 \text{ hPa}$  i  $T= 27 \text{ }^{\circ}\text{C}=300 \text{ K}$  te vrijedi  $p \propto T$ :

$$\frac{\Delta p_{\infty}}{p_{atm}} = \frac{\Delta T_{\infty}}{T} \quad (34)$$

odnosno:

$$\Delta T_{\infty} = \frac{\Delta p_{\infty}}{p_{atm}} \cdot T \quad (35)$$

Ovim postupkom dobivena je vrijednost promjene temperature za tradicionalnu metodu dugog pulsa topline,  $\Delta T_{\infty}=1,602 \text{ K}$ .

Toplinski kapacitet prema metodi „1- $\tau$ “ (procesa prvog reda), računa se preko izraza<sup>12</sup>:

$$C = \frac{P \cdot \tau}{\Delta T} = \frac{P \cdot \tau}{\Delta T_{\infty} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t_{GR}}{\tau}}\right)} \quad (36)$$

Tijekom mjerenja, snaga grijala iznosi  $P=0,857 \text{ W}$ , vremenska konstanta je poznata,  $\tau=155 \text{ s}$ , a razdoblje grijanja  $t_{GR}=210 \text{ s}$ . Toplinski kapacitet određen ovom metodom je kapacitet staklene mjerne ćelije s bakrenim vodičima i otporničkom žicom te uzorkom NaCl-a koji iznosi  $114 \text{ J K}^{-1}$ . U daljnjem je mjerenju potrebno odrediti toplinski kapacitet prazne mjerne ćelije pri istoj temperaturi, temeljem čega je moguće odrediti specifični toplinski kapacitet uzorka:

$$c_{UZ} = \frac{C - C_{\text{ćelije}}}{m_{UZ}} \quad (37)$$

## 6. Zaključak

Sastavljena je i ispitana aparatura za određivanje toplinskog kapaciteta praškastih, električki nevodljivih uzoraka. Promjene temperature u mjernoj ćeliji određuju se diferencijalnim mjernim pretvornikom tlaka. Relativno dobra toplinska vodljivost praškastog uzorka rezultira odzivom procesa prvog reda, što omogućuje primjenu tzv. „1- $\tau$ “ modela poznatog u kalorimetriji i jednostavno određivanje toplinskog kapaciteta mjerne ćelije s uzorkom. Određen je toplinski kapacitet mjerne ćelije s 43.10 g sitne morske soli koji iznosi:  $C=114 \text{ JK}^{-1}$ . Praškasti uzorak manje toplinske vodljivosti (veće poroznosti) rezultira složenijim odzivom, što nije dalje istraživano. U daljnjem radu potrebno je odrediti toplinski kapacitet prazne mjerne ćelije pri istoj temperaturi, temeljem čega je moguće odrediti specifični toplinski kapacitet ispitivanog praškastog uzorka.



## 7. Popis oznaka

$C$	toplinski kapacitet, $\text{J K}^{-1}$
$C_m$	molarni toplinski kapacitet, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c$	specifični toplinski kapacitet, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$Q$	toplina, J
$T$	temperatura, K
$m$	masa, kg
$n$	količina tvari, n
$N$	broj atoma
$k$	Boltzmannova konstanta, $1,38 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$
$h\omega$	energija fotona, J
$\Theta_D$	Debyeova temperatura, K
$\lambda$	toplinska vodljivost, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$t$	vrijeme, s
$S$	površina, $\text{m}^2$
$l$	debljina, m
$\rho$	gustoća, $\text{kg m}^{-3}$
$V$	volumen, $\text{m}^3$
$a$	toplinska difuzivnost, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$e$	toplinska efuzivnost, $\text{W s}^{1/2} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$d$	duljina, m
$c$	brzina svjetlosti, $\text{m s}^{-1}$
$\nu$	frekvencija, $\text{s}^{-1}$
$X_V$	količina topline iskazane po jedinici volumena procesnog prostora, $\text{J m}^{-3}$
$p$	tlak, Pa
$U$	napon, V
$\nu$	Poissonov koeficijent
$\varepsilon$	deformacija, m/m
$\sigma$	naprezanje, $\text{N m}^{-2}$
$E$	Youngov modul, $\text{N m}^{-2}$
$\tau$	vremenska konstanta, s
$k$	statička osjetljivost

$\theta$	mrtvo vrijeme, s
$y$	izlazna veličina
$u$	ulazna veličina
$\zeta$	koeficijent prigušenja
$r_i$	integracijska brzina

## 8. Literatura

- [1] Ukrainczyk N., Interna skripta za vježbe iz kolegija Građevni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [2] Paić M., Osnove fizike II. dio, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, 1987.
- [3] Sunko D.K., Statistička fizika i termodinamika, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2013.
- [4] Jaković M., Slaviček I., Analiza toplinskih svojstava građevnih materijala primjenom metode vrućeg diska, Građevinski fakultet, Zagreb, 2010.
- [5] Vasiljević, S.: Građevinska fizika, Fakultet građevinskih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1979.
- [6] Glasnović A., Sander A., Interna skripta za kolegij prijenosa tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [7] Žižek K., Nastavni tekst za kolegij procesi prijenosa i separacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [8] Luburić L., Analiza mjernih sposobnosti laboratorija za tlak u Republici Hrvatskoj, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019.
- [9] Bolf N., Mjerenje tlaka, Predavanje iz kolegija Mjerenje i vođenje procesa, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
- [10] Bego J., Vaga za mjerenje aerodinamičkog opterećenja, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [11] Bolf N., Analiza procesa – Dinamičko vladanje procesa, Predavanje iz kolegija Mjerenje i vođenje procesa, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
- [12] Urbina U.I., Instrument to measure the heat capacity of small samples, College of Science and Mathematics, California State University, Fresno, 2010.
- [13] Stewart G.R., Measurement of low-temperature specific heat, *Phys. Rev. B.* 15, 1143, 1977.
- [14] Hwang J.S., Lin K.J., Tien C., Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 94, 1997.

## 9. Životopis

Ime: Gabriela

Prezime: Antonije Oreški



Obrazovanje:

od 07/2016 – Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Preddiplomski studij – Kemija i inženjerstvo materijala

07/2012-06/2016 – Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola Varaždin

Smjer – Ekološki tehničar

- završeno odličnim uspjehom

09/2004-06/2012 – II. Osnovna škola Varaždin

Stručna praksa:

28/08/2019-26/09/2019 – Laboratorijski asistent u laboratoriju fizikalno-kemijskog ispitivanja  
u području ekologije, Bioinstitut d.o.o., Čakovec

06/06/2015-20/06/2015 – Laboratorijski asistent u Vindija d.d., Varaždin