



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Zakład Technologii Chemicznej

TECHNOLOGIA CHEMICZNA

ĆWICZENIA LABORATORYJNE DLA STUDENTÓW III ROKU CHEMII

Opracowali:

Katarzyna Furczoń
Andrzej Kochanowski
Andrzej Kowalczyk
Dorota Majda
Marian Piasecki
Agnieszka Węgrzyn

ZASADY OGÓLNE obowiązujące na wszystkich ćwiczeniach

1. Na całość ćwiczenia składa się kolokwium wstępne, zajęcia w laboratorium oraz opracowanie wyników. Zakres obowiązującego materiału, zalecana literatura oraz wskazówki do sprawozdania podane są w instrukcji do poszczególnych ćwiczeń.
2. W czasie ćwiczeń obowiązuje odzież ochronna i okulary.
3. Każdy student zobowiązany jest do prowadzenia zeszytu laboratoryjnego.
4. W większości ćwiczeń wykonuje się obliczenia – dobrze mieć ze sobą kalkulator oraz układ okresowy.
5. Należy zachować ostrożność przy pracy z odczynnikami.
6. Zużyte odczynniki wlewać do odpowiednio oznakowanych zbiorników na odpady, **nie do kanalizacji!**
7. W przypadku jakichkolwiek wątpliwości proszę pytać prowadzącego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

OPERACJE CIEPLNE	7
1. PODSTAWY TEORETYCZNE	8
1.1. WPROWADZENIE	8
1.2. PRZEWODNICTWO CIEPLNE	8
1.3. PRZEWODZENIE CIEPŁA PRZEZ ŚCIANKĘ CYLINDRYCZNĄ	11
1.4. PRZENOSZENIE CIEPŁA NA DRODZE KONWEKCJI	12
1.6. PRZENIKANIE CIEPŁA	14
1.7. ŚREDNIA NAPĘDOWA RÓŻNICA TEMPERATUR I ŚREDNIA TEMPERATURA NOŚNIKÓW CIEPŁA	16
2. LITERATURA	17
3. CELE DYDAKTYCZNE	17
ĆWICZENIE OC-1	18
WARTOŚĆ OPAŁOWA PALIWA STAŁEGO	18
1. WARTOŚĆ OPAŁOWA PALIWA STAŁEGO	19
2. ZASADY POMIARU	20
3. OPIS TECHNICZNY PRZYRZĄDU	21
3.1. BOMBA KALORYMETRYCZNA	21
3.2. NACZYNNIE KALORYMETRYCZNE	22
3.3. TERMOSTAT WODNY	22
3.4. OBUDOWA WRAZ Z URZĄDZENIEM ELEKTRYCZNO-ZAPŁONOWYM	22
3.5. MIESZADŁO MECHANICZNE ŚMIGŁOWE	23
3.6. URZĄDZENIE DO POMIARU TEMPERATURY	23
3.7. PRASA DO SPORZĄDZANIA PRÓBEK	23
3.8. STATYW	23
4. INSTRUKCJA OBSŁUGI ORAZ PRZEPROWADZENIE POMIARU	24
4.1. POMIESZCZENIE DLA POMIARÓW	24
4.2. WODA DO KALORYMETRU	24
4.3. ZANURZENIE TERMOMETRU	24
4.4. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII DO SPALENIA	24
4.5. NAPEŁNIANIE BOMBY	25
4.6. ZESTAWIENIE PRZYRZĄDÓW	26
4.7. SPRAWDZENIE PRAWDŁOWEGO ZESTAWIENIA PRZYRZĄDÓW	26
4.8. WYKONANIE POMIARU	26
4.8. CZYNNOŚCI KOŃCOWE	27
5. OZNACZENIE WARTOŚCI WODNEJ KALORYMETRU	27
6. OBLICZANIE WYNIKÓW POMIARÓW	28
6.1 KOREKTA PRZYROSTU TEMPERATURY	28
6.2 GRAFICZNE WYZNACZANIE POPRAWKI NA PROMIENIOWANIE	28
6.3 RACHUNKOWE WYZNACZANIE POPRAWKI NA PROMIENIOWANIE	29
A. WZÓR REGNAULT – PFAUNDLERA	29
B. WZÓR LANGBEINA	29
C. WZÓR A. SZCZUKAREWA	30
ĆWICZENIE OC-2	31
WARTOŚĆ OPAŁOWA GAZÓW	31
1. WSTĘP	32
1.1 PODZIAŁ PALIW	32



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1.2 RODZAJE PALIW GAZOWYCH.....	33
2. WARTOŚĆ OPAŁOWA I CIEPŁO SPALANIA ORAZ SPOSOBY ICH WYZNACZANIA	34
3. OZNACZANIE WARTOŚCI OPAŁOWEJ GAZÓW	36
2. OPIS APARATURY	37
2.1 KALORYMETR.....	38
2.2 GAZOMIERZ.....	39
2.3 PALNIK.....	39
2.4 CYLINDER MIAROWY	39
3. LITERATURA	39
4. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU	40
5. PRZEBIEG ĆWICZENIE.....	40
5.1 SZKŁO LABORATORYJNE	40
5.2 WYKONANIE	40
6. OPRACOWANIE WYNIKÓW - SPRAWOZDANIE	41
OPERACJE DYFUZYJNE	42
1. PODSTAWY TEORETYCZNE.....	43
1.1 WPROWADZENIE.....	43
1.2 MIESZANINY	43
1.3 DESTYLACJA	45
1.4 REKTYFIKACJA.....	45
1.4.1 WYZNACZANIE IŁOŚCI PÓLEK TEORETYCZNYCH	46
METODA GRAFICZNA.....	46
METODA FENSKIEGO	47
1.4.2 SPRAWNOŚĆ KOLUMNY	48
2. LITERATURA	48
3. CELE DYDAKTYCZNE	48
ĆWICZENIE OD-1.....	49
WYZNACZANIE LICZBY PÓLEK TEORETYCZNYCH KOLUMN REKTYFIKACYJNYCH.....	49
1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU	50
2. PRZEBIEG ĆWICZENIA	50
3. OPRACOWANIE WYNIKÓW	50
ĆWICZENIE OD-2.....	51
FERMENTACJA ALKOHOLOWA I REKTYFIKACJA ETANOLU	51
1. PODSTAWY TEORETYCZNE	52
2. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA	52
3. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU	53
4. PRZEBIEG ĆWICZENIA	53
5. OPRACOWANIE WYNIKÓW	54
TECHNOLOGIA POLIMERÓW (TWORZYW SZTUCZNYCH)	56
1. WSTĘP	57
2. LITERATURA	57
3. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU	57
4. CELE DYDAKTYCZNE.....	57
ĆWICZENIE P-1	58
POLIMERYZACJA RODNIKOWA AKRYLOAMIDU. OTRZYMYWANIE HYDROŻELI.....	58
1. ODCZYNNIKI:	59
2. APARATURA I SZKŁO LABORATORYJNE:.....	59



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

3. SYNTEZA:	59
4. OPRACOWANIE WYNIKÓW	60
ĆWICZENIE P-2	61
OTRZYMYWANIE POLIESTRÓW METODĄ POLIKONDENSACJI	61
1. ODCZYNNIKI:	62
2. APARATURA I SZKŁO LABORATORYJNE:	62
3. SPOSÓB PRZEPROWADZENIA SYNTEZY	62
4. OPRACOWANIE WYNIKÓW	62
ĆWICZENIE P-3	63
IDENTYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH	63
1. ZNACZENIE PRAKTYCZNE BADANIA	64
2. METODY BADANIA	64
A. WYGLĄD ZEWNĘTRZNY – OBSERWACJE ORGANOLEPTYCZNE	64
B. PRAŻENIE W RURCE SZKLANEJ (PIROLIZA)	64
C. BADANIA PALNOŚCI ZA POMOCĄ OTWARTEGO PŁOMIENIA	65
D. ZACHOWANIE SIĘ TWORZYWA WOBEC ROZPUSZCZALNIKÓW ORGANICZNYCH I W WODZIE	65
E. OKREŚLENIE TYPU POLIMERU NA PODSTAWIE JEGO GĘSTOŚCI	66
3. OPRACOWANIE WYNIKÓW	66
PODSTAWY PROCESÓW KATALITYCZNYCH I ADSORPCYJNYCH	75
1. PODSTAWY TEORETYCZNE	76
A. KATALIZA	76
B. ADSORPCJA	77
A. MODEL FREUNDLICHA	77
B. MODEL HENRY’EGO	78
C. MODEL LANGMUIRA	78
D. MODEL BET	79
2. LITERATURA	79
3. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU	79
4. CELE DYDAKTYCZNE	79
ĆWICZENIE KA-1	80
CHARAKTERYSTYKA KATALIZATORÓW PRZEMYSŁOWYCH METODAMI ANALIZY TERMICZNEJ	80
1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:	81
2. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH ZAGADNIENI:	81
3. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:	83
4. SPRZĘT I ODCZYNNIKI:	83
5. WYKONANIE ĆWICZENIA:	84
6. OPRACOWANIE WYNIKÓW:	85
ĆWICZENIE KA-2	86
WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLA AKTYWNEGO ZA POMOCĄ ADSORPCJI KWASU OCTOWEGO	86
1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:	87
2. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH ZAGADNIENI:	87
3. LITERATURA OBOWIĄZKOWA:	87
4. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:	87
5. SPRZĘT I ODCZYNNIKI:	87
6. WYKONANIE ĆWICZENIA:	88



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

7. OPRACOWANIE WYNIKÓW:	89
ĆWICZENIE KA-3	93
USUWANIE FENOLU Z WODY ZA POMOCĄ MATERIAŁÓW HYDROTALKITOWYCH	93
1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:	94
2. LITERATURA OBOWIĄZKOWA:	94
3. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:	94
4. SPRZĘT I ODCZYNNIKI:	94
5. WYKONANIE ĆWICZENIA:	95
6. OPRACOWANIE WYNIKÓW:	96
ĆWICZENIE KA-4	98
WYMIANA JONOWA W ZEOLITACH	98
1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:	99
2. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH ZAGADNIENI:	99
3. LITERATURA OBOWIĄZKOWA:	101
4. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:	101
5. SPRZĘT I ODCZYNNIKI:	101
6. WYKONANIE ĆWICZENIA:	102
7. OPRACOWANIE WYNIKÓW:	103
HYDRODYNAMIKA	106
1. WSTĘP – PODSTAWOWE POJĘCIA I DEFINICJE	107
2. LITERATURA	117
3. CELE DYDAKTYCZNE	117
ĆWICZENIE H-1	118
WYZNACZANIE OPORÓW PRZY PRZEPŁYWIE PŁYNÓW	118
ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:	119
APARATURA:	119
SPOSÓB WYKONANIA POMIARÓW:	121
WYKONANIE ĆWICZENIA:	121
OPRACOWANIE WYNIKÓW:	122
ĆWICZENIE H-2	124
WYZNACZANIE OPORÓW FILTRACJI	124
1. WSTĘP	125
2. OPIS WYKONANIA POMIARÓW	129
3. OPRACOWANIE WYNIKÓW I PRZYGOTOWANIE SPRAWOZDANIA	130
ĆWICZENIE H-3	131
OKREŚLENIE KRYTYCZNEJ LICZBY REYNOLDSA	131
PODSTAWY TEORETYCZNE	132
POJĘCIE LICZBY REYNOLDSA, KRYTYCZNA LICZBA REYNOLDSA	132
RUCH LAMINARNY I TURBULENTNY W PRZEWODZIE O PRZEKROJU KOŁOWYM	134
OPIS STANOWISKA POMIAROWEGO	135
WYKONANIE ĆWICZENIA	136
ZESTAWIENIE WYNIKÓW POMIARÓW I OBLICZEŃ	136
ĆWICZENIE H-4	137



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego	
FLUIDYZACJA.....	137
PODSTAWY TEORETYCZNE.....	138
ZASTOSOWANIE FLUIDYZACJI.....	139
MINIMALNA PRĘDKOŚĆ FLUIDYZACJI.....	140
EKSPANSJA ZŁOŻA ORAZ MAKSYMALNA PRĘDKOŚĆ FLUIDYZACJI.....	141
SPADEK CIŚNIENIA W ZŁOŻU – OPÓR HYDRAULICZNY ZŁOŻA.....	142
RODZAJE FLUIDYZACJI.....	143
WYZNACZANIE PRĘDKOŚCI PRZEPŁYWU PŁYNU ZA POMOCĄ RURKI SPIĘTRZAJĄCEJ PITOTA.....	144
POMIAR CIŚNIENIA MANOMETREM Z RURKĄ POCHYLĄ.....	145
STANOWISKO POMIAROWE.....	146
PRZEBIEG POMIARÓW I OPRACOWANIE WYNIKÓW.....	147
ZAGADNIENIA DO ĆWICZEŃ.....	149
W SPRAWOZDANIU NALEŻY UMIEŚCIĆ:.....	149
LITERATURA.....	149



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

OPERACJE CIEPLNE





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

1.1. Wprowadzenie

Transport ciepła może nastąpić na skutek:

- 1) przewodzenia,
- 2) konwekcji,
 - a) konwekcji wymuszonej,
 - b) konwekcji swobodnej
- 3) promieniowania.

Przewodzenie ciepła jest to przekazywanie energii wewnętrznej między bezpośrednio stykającymi się częściami jednego ciała lub różnych ciał. W płynach przekazywana jest energia kinetyczna atomów i cząsteczek, a w ciałach stałych energia drgań atomów w sieci krystalicznej i ruchu swobodnych elektronów. Wyłącznie przez przewodzenie odbywa się wymiana ciepła w ciałach stałych nieprzenikliwych dla promieniowania termicznego oraz w płynach, gdy nie występują przemieszczenia względem siebie makroskopowych części płynu (np. gdy płyn jest ogrzewany od góry).

Przewodzenie ciepła w płynach połączone jest z **konwekcją**, czyli ruchem makroskopowych części płynu o różnych temperaturach. Konwekcja może występować w przestrzeni ograniczonej (np. w zbiorniku, w rurze) lub w przestrzeni nieograniczonej (przy opływaniu zewnętrznej powierzchni ciała stałego). Może to być **konwekcja swobodna** (naturalna), pod wpływem działania zewnętrznych sił masowych na części płynu o różnych temperaturach, a więc i o różnych gęstościach, lub **konwekcja wymuszona** przez pompę, sprężarkę, dmuchawę lub mieszadło.

Promieniowanie polega na wysyłaniu przez ciała o temperaturze wyższej od temperatury zera bezwzględnego fal elektromagnetycznych, takich samych jak fale promieniowania świetlnego, lecz obejmujących cały zakres długości fal od zera do nieskończoności lub selektywnie tylko niektóre długości fal. W wyniku promieniowania termicznego energia wewnętrzna ciała przekształca się w energię radiacyjną (promieniowania elektromagnetycznego), która po napotkaniu innych ciał lub innych części tego samego ciała częściowo lub całkowicie jest pochłaniana i przekształcana w energię wewnętrzną.

Siłę napędową przenoszenia ciepła stanowi zawsze różnica temperatur w polu temperaturowym. Pole to może być stacjonarne lub może zmieniać się z czasem. Rozróżnia się pola jedno-, dwu- lub trójwymiarowe.

1.2. Przewodnictwo cieplne

Ilość ciepła dQ przechodząca przez elementarną płaszczyznę dS zlokalizowaną na powierzchni izotermicznej w czasie $d\tau$ pod wpływem gradientu temperaturowego $\partial T/\partial n$ określona jest równaniem Fouriera:

$$dQ = -\lambda dS d\tau \frac{\partial T}{\partial n} \quad [1]$$

przy czym n oznacza odcinek długości na normalnej względem kierunku rozchodzenia się ciepła. Znak (-) wskazuje na spadek temperatury w kierunku strumienia ciepła. Współczynnik określający zdolność danej

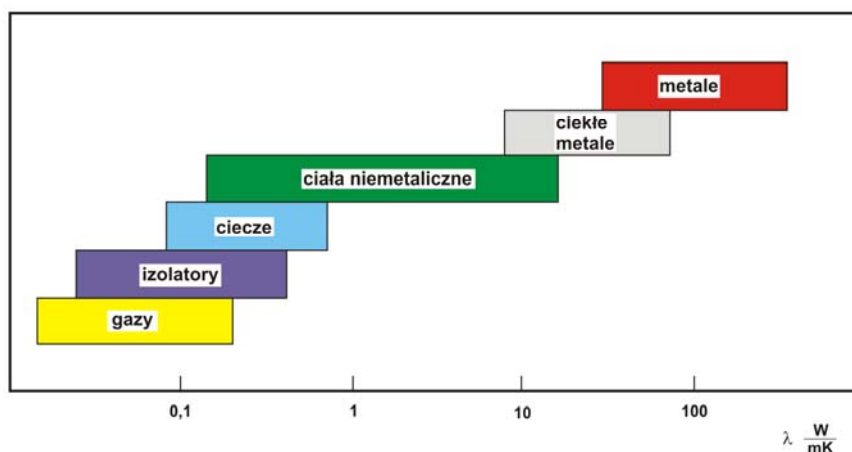


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

substancji do przewodzenia λ jest **współczynnikiem przewodnictwa cieplnego (przewodności cieplnej)**. Jego wymiar wynosi:

$$[\lambda] = \left[\frac{dQ}{dS d\tau} \frac{\partial n}{\partial T} \right] = \left[\frac{J \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot K} \right] = \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] \quad [2]$$

Wielkość tego parametru dla różnych rodzajów substancji przedstawiono na rysunku 1.2.1



Rys 1.2.1 Zakres wartości współczynników przewodzenia ciepła

Przewodnictwo cieplne ciał stałych jest funkcją liniową temperatury T

$$\lambda = \lambda_0 (1 + bT) \quad [3]$$

gdzie:

λ_0 - przewodnictwo cieplne w temperaturze 0°C ,

b - stałą charakterystyczną dla danej substancji.

Wartość współczynnika λ ze wzrostem temperatury cieczy najczęściej maleje przy czym ciśnienie nie wywiera tutaj istotnego wpływu. W gazach współczynnik λ ze wzrostem temperatury rośnie.

Na podstawie równania Fouriera obliczenie ilości przewodzonego ciepła jest możliwe, gdy znany jest rozkład temperatur w danym polu temperaturowym. Rozkład ten znany jest na ogół w przypadku przewodników o kształcie prostych figur geometrycznych (czworościanu, kuli itp.).

Równanie

$$\alpha = \frac{\lambda}{c\rho} \quad [4]$$

α – współczynnik przewodnictwa temperaturowego $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

λ – współczynnik przewodnictwa cieplnego $\left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$

c – ciepło właściwe materiału $\left[\frac{J}{K \cdot kg} \right]$

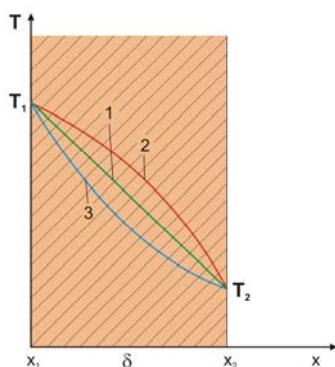
ρ – gęstość materiału $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

c_p – pojemność cieplna materiału $\left[\frac{J}{m^3 \cdot K} \right]$

stanowi model matematyczny przewodzenia ciepła. Jego rozwiązanie wymaga znajomości warunków jednoznaczności.

W przypadku obliczania przewodzenia ciepła przez ściankę płaską można założyć jednowymiarowe pole temperaturowe. W tych warunkach miarodajna jest tylko grubość przegrody δ oraz temperatury T_1 i T_2 na zewnętrznych płaskich powierzchniach ($T_1 > T_2$), temperatura ulega zmianie tylko wzdłuż jednej osi, np. x (rys. 1.2.2), ilość ciepła Q przewodzonego przez ściankę płaską w czasie τ , czyli natężenie ciepła $\dot{Q}$, w warunkach stacjonarnych zgodnie z równaniem Fouriera wynosi:

$$\dot{Q} = -\lambda S \frac{dT}{dx} \quad [5]$$



Rys. 1.2.2 Przewodzenie ciepła przez ściankę płaską: 1 - $\lambda = \text{const}$, 2 - λ zwiększa się ze wzrostem temperatury, 3 - λ maleje ze wzrostem temperatury; oznaczenia: T - temperatura, x - parametr długości, δ - grubość ścianki płaskiej

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} S (t_1 - t_2) \tau \quad [J] \quad [6]$$

Wzór [6] odnosi się również do ścianki wielowarstwowej, z tym że wtedy przyjmuje postać:

$$\dot{Q} = \frac{(t_1 - t_2) S}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \dots + \frac{\delta_n}{\lambda_n}} \quad [7]$$

gdzie δ_n oznacza grubość n -tej warstwy, a λ_n - współczynnik przewodzenia tej warstwy.



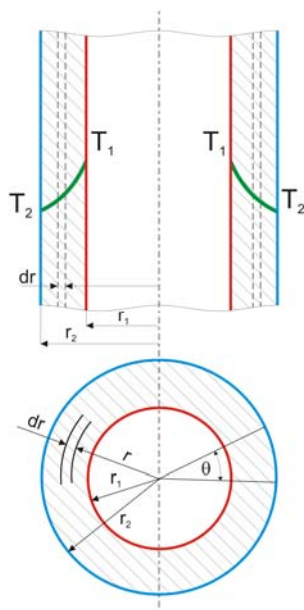
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1.3. Przewodzenie ciepła przez ściankę cylindryczną

W przypadku ścianki płaskiej powierzchnia przewodzenia, rozumiana jako pole przekroju prostopadłego do kierunku przepływu ciepła, jest stała i wynosi S . Warunek ten nie jest spełniony w przypadku ścianek cylindrycznych, które występują np. w wymiennikach ciepła. Tutaj pole przekroju nie jest stałe, gdyż inna jest pod względem wielkości powierzchnia zewnętrzna rury, a inna jej powierzchnia wewnętrzna. Dlatego w równaniu [4] wartość powierzchni S należy zastąpić powierzchnią średnią S_{sr} , co daje zależność:

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\delta} S_{sr} (t_1 - t_2) \quad [8]$$

$$\dot{Q} = -\lambda S \frac{dt}{dr} = -\lambda 2\pi r l \frac{dt}{dr} \quad [9]$$



Rys. 1.3.1 Przewodzenie ciepła przez jednorodną ściankę cylindryczną
T - temperatura, r - promień

w którym r jest promieniem pierścieniowej warstwy o grubości dr , wydzielonej wewnątrz cylindra. Po rozdzieleniu zmiennych otrzymuje się zależność:

$$dt = -\frac{\dot{Q}}{2\pi r l} \frac{dr}{r} \quad [10]$$

Po scałkowaniu



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

$$\dot{Q} = \frac{2\pi l(t_1 - t_2)}{\frac{1}{\lambda} \ln \frac{d_2}{d_1}} \quad [W] \quad [11]$$

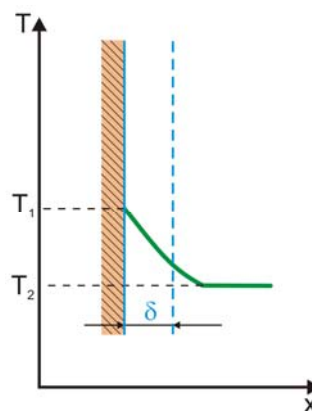
Jest to równanie opisujące przewodzenie ciepła przez jednorodną ściankę cylindryczną w warunkach stacjonarnych. W przypadku wielowarstwowej ścianki cylindrycznej odpowiednie równanie przyjmuje postać:

$$\dot{Q} = \frac{2\pi l(t_1 - t_2)}{\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{d_3}{d_2} + \dots + \frac{1}{\lambda_n} \ln \frac{d_{n+1}}{d_n}} \quad [12]$$

gdzie d_n jest średnicą wewnętrzną n -tej warstwy cylindrycznej, d_{n+1} - średnicą zewnętrzną tej warstwy, a λ_n - jej współczynnikiem przewodzenia.

1.4. Przenoszenie ciepła na drodze konwekcji

Transport ciepła od substancji stałej do przylegającego do niej płynu, lub odwrotnie, nazywa się **wnikaniem ciepła**. Osobliwością wnikania jest fakt, że ciepło od ciała stałego do płynu, lub odwrotnie, przenoszone jest zarówno na drodze konwekcji jak też przewodzenia. Przewodzenie występuje w granicznej warstwie adsorpcyjnej. Wymiana ciepła w płynach następuje łatwiej w wyniku konwekcji niż przewodzenia. W jądrze fazy płynnej ciepło przenoszone jest na drodze konwekcji, a więc zdecydowanie szybciej aniżeli w warstewce adsorpcyjnej. Dlatego natężenie wnikania ciepła jest uzależnione od grubości δ granicznej warstwy adsorpcyjnej, jak przedstawiono na rys. 1.4.1. Grubość warstwy granicznej δ zależy od charakteru ruchu płynu oraz od jego lepkości.



Rys. 1.4.1 Rozkład temperatur w warstewce adsorpcyjnej podczas ogrzewania cieczy
T — temperatura, δ — grubość warstewki adsorpcyjnej po stronie cieczy

Natężenia wnikania ciepła oblicza się na podstawie **prawa Newtona**. W ogólnej postaci można go sformułować następująco:

$$d\dot{Q} = \alpha dS(t_1 - t_2)$$

gdzie α jest współczynnikiem wnikania ciepła, przy czym



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

$$[\alpha] = \left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$$

Na wartość współczynnika α wpływają warunki fizyczne operacji, takie jak:

- właściwości fizyczne płynu,
- kształt geometryczny aparatury,
- warunki na granicy styku faz.

Rozwiązanie równań różniczkowych opisujących daną operację jest często niemożliwe i dlatego, posługując się teorią podobieństwa można wyprowadzić odpowiednie liczby kryterialne, które przedstawiają stosunki sił działających w układzie i mające wpływ na przebieg zjawiska. Podstawowe są cztery liczby:

$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda} \text{ — liczba Nusselta,}$$

$$Re = \frac{\rho w l}{\eta} \text{ — liczba Reynoldsa,}$$

$$Pr = \eta \frac{c}{\lambda} \text{ — liczba Prandtla,}$$

$$Gr = \frac{g l^3 \rho^2 \beta \Delta T}{\eta^2} \text{ — liczba Grashoffa,}$$

gdzie:

α oznacza współczynnik wnikania [W/(m²K)],

λ — współczynnik przewodzenia ciepła [W/(mK)] w warstwie adsorpcyjnej,

η — współczynnik lepkości dynamicznej [N s/m²],

β — współczynnik rozszerzalności objętościowej [1/K],

l — wymiar geometryczny [m],

c — ciepło właściwe strumienia [J/(kgK)],

w — prędkość liniową strumienia [m/s].

Z wymienionych liczb, liczba Nu nie jest liczbą określającą. Należy ją przedstawić w formie funkcji pozostałych liczb, tzn.:

$$Nu = f(Re, Pr, Gr, T) \quad [13]$$

Właściwą zależność funkcyjną należy wyznaczyć na drodze eksperymentalnej, przedstawiając liczbę Nu jako funkcję pozostałych liczb w postaci równania wykładniczego:

$$Nu = c \cdot Re^m \cdot Pr^n \cdot \left(\frac{l}{d} \right)^k \quad [14]$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1.5. Przenoszenie ciepła przez promieniowanie

Pochłanianie i odbijanie promieni przez ciała zależy od stanu ich powierzchni. Powierzchnie gładkie sprzyjają odbijaniu, powierzchnie chropowate zaś poprawiają zdolność pochłaniania fal elektromagnetycznych. Ciało doskonale czarne, które pochłaniałoby promieniowanie w 100%, nie ma. Natężenie emitowanego przez takie ciało ciepła określa **równanie Stefana-Boltzmanna**:

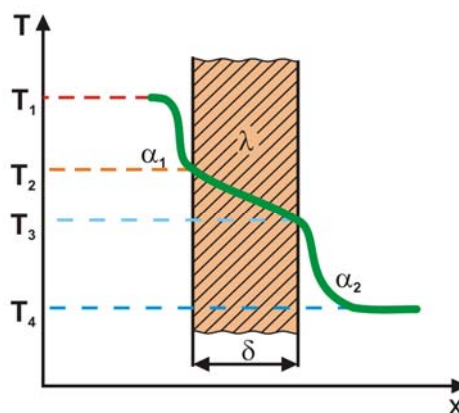
$$\dot{Q} = CS \left(\frac{T}{100} \right)^4$$

w którym C - stała promieniowania wynosząca dla ciała doskonale czarnego $C = 5,68 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, S – pole powierzchni.

W przypadku ciał rzeczywistych stała ta jest mniejsza i wynosi $C = \varepsilon \cdot 5,68$, gdzie ε - stopień czarności ciała, $\varepsilon < 1$.

1.6. Przenikanie ciepła

Transport energii cieplnej na drodze przewodzenia, wnikania i promieniowania nazywa się **przenikaniem ciepła**. Przenikanie ciepła od nośnika gorącego o temperaturze T_1 do przedzielonego ścianką płaską nośnika zimnego o temperaturze T_4 jest przedstawione na rys. 1.6.1. Różnica temperatur $\Delta T = T_1 - T_4$ stanowi w ukazanym przypadku całkowitą siłę napędową przenikania ciepła, podczas gdy różnice $(T_1 - T_2)$, $(T_2 - T_3)$ oraz $(T_3 - T_4)$ są cząstkowymi siłami napędowymi.



Rys. 1.6.1 Rozkład temperatur podczas przenikania ciepła przez ściankę

T - temperatura, δ - grubość ścianki płaskiej, α_1 , α_2 - współczynniki wnikania ciepła w dwóch różnych fazach po obu stronach ścianki, λ - przewodność cieplna ścianki

Ponieważ nie można pominąć udziału przewodzenia w przenoszeniu ciepła, słuszne w tych warunkach jest równanie:

$$q = K \Delta T \quad \text{lub} \quad \dot{Q} = K S \Delta T \quad [J/s]$$

przy czym ΔT - całkowita napędowa różnica temperatur [K], K - współczynnik przenikania ciepła o wymiarze:



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

$$K = \frac{\dot{Q}}{S \Delta T} \left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$$

Współczynnik przenikania ciepła określa ilość ciepła Q przenoszonego w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię od nośnika ciepłego do zimnego, przy różnicy temperatur wynoszącej 1 stopień. We współczynniku tym muszą być uwzględnione współczynniki wnikania oraz przewodzenia ciepła. Zależność funkcyjną pomiędzy tymi współczynnikami najłatwiej wyprowadzić w przypadku ścianki płaskiej (rys. 1.2.1).

W warunkach stacjonarnych obowiązują następujące równania:

$$q = \alpha_1 (T_1 - T_2)$$

$$q = \frac{\lambda}{\delta} (T_2 - T_3)$$

$$q = \alpha_2 (T_3 - T_4)$$

Ponieważ w warunkach ustalonych obciążenie $q = \text{const}$, łatwo jest obliczyć cząstkowe napędowe różnice temperatur:

$$T_1 - T_2 = q \frac{1}{\alpha_1} = q r_1$$

$$T_2 - T_3 = q \frac{\delta}{\lambda} = q r_{\text{śc}}$$

$$T_3 - T_4 = q \frac{1}{\alpha_2} = q r_2$$

gdzie r_1 , r_2 , $r_{\text{śc}}$ to opory termiczne przy przechodzeniu ciepła przez warstewki graniczne po stronie nośnika gorącego i zimnego oraz przez ściankę. Sumując lewą i prawą stronę równania, otrzymuje się całkowitą siłę napędową operacji przenikania ciepła:

$$\Delta T = T_1 - T_4 = q \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right) = q (r_1 + r_{\text{śc}} + r_2)$$

Jak z powyższego wynika, $1/K = r$, gdzie r oznacza ogólny opór termiczny przenikania ciepła [$m^2 \cdot W/K$].

W przypadku wielowarstwowej ścianki oddzielającej płyny należy uwzględnić wszystkie współczynniki przewodzenia ciepła. Wtedy:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_1} + \sum_i \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2} = r_1 + \sum_i r_{\text{śc},i} + r_2$$

Powyższe równania dowodzą, że wszystkie czynniki sprzyjające wnikaniu ciepła powodują jednocześnie wzrost współczynnika przenikania ciepła. Natomiast w pewnych warunkach np. poprzez narośnięcie na ścianie działowej warstwy kamienia kotłowego o małym współczynniku przewodności cieplnej λ zmniejsza wartość współczynnika przenikania K i zwiększa opór ogólny r .

Z wyżej przytoczonych rozważań wynika, że obliczenie ilości przenoszonego ciepła przez ściankę cylindryczną wymaga znajomości jednostki obliczeniowej, do której natężenie przenoszenia ma być proporcjonalne. Z tego względu, biorąc pod uwagę geometrię układu istnieją więc aż cztery



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
możliwości. Dotyczą one albo długości ścianki cylindrycznej, albo jej powierzchni wewnętrznej, zewnętrznej lub średniej.

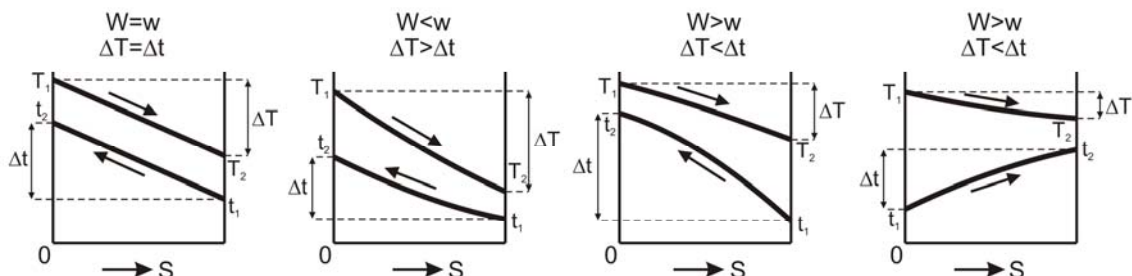
1.7. Średnia napędowa różnica temperatur i średnia temperatura nośników ciepła

Korzystając z równania na przenoszenie ciepła: $Q = K \cdot S \cdot \Delta T$, istnieje konieczność określenia nie tylko powierzchni obliczeniowej, lecz również średniej siły napędowej, jeżeli np. wzdłuż ścianki dzielącej nośnik zimny od gorącego różnica temperatur jest funkcją długości ścianki l , tzn.

$$\Delta T = f(l)$$

Powyższa zależność jest najczęściej nieznana i w obliczeniach praktycznych wystarczy określić tzw. średnią napędową różnicę temperatur ΔT_{sr} , która zależy od kierunku ruchu obydwu nośników ciepła.

Podstawowymi rodzajami ruchów ciepła są **współprąd** i **przeciwprąd**. W przypadku gdy obydwa nośniki płyną w tym samym kierunku ścianki działowej, przepływ taki jest współprądowy. Gdy natomiast kierunki są przeciwne, przepływ jest przeciwprądowy. Charakter zmian temperatur poszczególnych nośników ciepła zobrazowany jest na rys. 1.7.1. Przebieg zmian temperaturowych zależy od ciepła właściwego nośników i przepływu masowego Q_m , dla gorącego W i zimnego w . Równoważniki te równają się iloczynom $W = Q_m \cdot C$ i $w = q_m \cdot c$, C, c - ciepła właściwe nośnika gorącego i zimnego.



Rys. 1.7.1. Przebieg zmian temperaturowych w wymienniku ciepła współ- i przeciwprądowym
 T, t - temperatura gorącego i zimnego nośnika ciepła, S - powierzchnia wymiany ciepła,
 W, w - równoważniki nośnika gorącego i zimnego

Zarówno dla współ- jak i dla przeciwprądu średnią napędową różnicę temperatur oblicza się w postaci średniej logarytmicznej z maksymalnej ΔT_{max} i minimalnej ΔT_{min} napędowej różnicy temperatur. Oznacza to, iż:

$$\Delta T_{sr} = \frac{\Delta T_{max} - \Delta T_{min}}{2,3 \log \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}}}$$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Gdy $\frac{\Delta T_{\max}}{\Delta T_{\min}} < 2$, wówczas zastępując średnią logarytmiczną przez średnią arytmetyczną nie popełnia się

błędu większego od 4%. Nie jest uzasadnione posługiwanie się średnią logarytmiczną wartości różnicy temperatur, gdy w czasie operacji jeden z nośników zmienia stan skupienia. Przypadek taki występuje podczas skraplania się pary. Również wyraźna zależność ciepła właściwego obydwu nośników od temperatury uniemożliwia posługiwanie się średnią napędową różnicą temperatur.

W przeciwprądzie temperatura końcowa nośnika gorącego może być niższa od temperatury końcowej nośnika zimnego, czyli $T_2 < t_2$. W przypadku przeciw-prądowego ruchu nośnika ciepła wymagana powierzchnia przenoszenia jest z reguły mniejsza aniżeli we współprądzie. Już ten fakt daje przewagę metodom przeciwprądowym. Współprąd natomiast preferowany jest z konieczności w tych przypadkach, gdy wytrzymałość temperaturowa ścianki dzielącej obydwu nośniki jest niewystarczająca. W każdym przypadku natężenie przepływu ciepła można obliczyć z następującego równania:

$$\dot{Q} = Q_m c \Delta T_{sr}$$

2. LITERATURA

Edgar Bortel, Henryk Koneczny, Zarys Technologii Chemicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992

Stefan Wśniewski, Tomasz S. Wiśniewski, Wymiana ciepła, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne WNT, Warszawa 2000

3. CELE DYDAKTYCZNE

Student po ćwiczeniach powinien znać sposoby przenoszenia ciepła i umieć je scharakteryzować a także wyznaczyć wartości opałowe paliwa stałego i gazowego.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie OC-1

WARTOŚĆ OPAŁOWA PALIWA STAŁEGO

CEL: Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wartości opalowej wybranego paliwa stałego



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Wartość opałowa paliwa stałego

Ilość wydzielonego ciepła jest bardzo ważna przy ocenie paliw. Ciepło to odniesione do jednostki masy lub objętości stanowi tzw. **wartość opałową**. Rozróżniamy dwa jej rodzaje, zależnie od tego jaka jest temperatura produktów spalania przy końcu procesu i, w związku z tym, w jakiej postaci znajduje się woda zawarta w produktach spalania (cieczy lub pary).

1. Wartość opałowa górna (teoretyczna) – to ilość wydzielonego ciepła, którą dostarcza 1 kg paliwa przy całkowitym spalaniu, gdy temperatura paliwa przed spalaniem i produktów spalania wynosi ok. 20 °C i woda tworząca się podczas spalania oraz uprzednio znajdująca się w paliwie pozostaje po spalaniu w stanie ciekłym.

2. Wartość opałowa, zwana wartością opałową dolną (użyteczną) – to ilość wydzielonego ciepła, którą dostarcza 1 kg paliwa przy całkowitym spalaniu zmniejszona o ciepło kondensacji istniejącej w paliwie oraz tworzącej się wody.

Praktycznie jest to bardzo ważne przy technicznych procesach spalania, ponieważ często woda uchodzi w postaci pary i ciepło kondensacji nie może być wykorzystane. Wartość opałową można w przybliżeniu obliczyć na podstawie analizy elementarnej. Stosujemy wtedy wzór Dulonga. Wzór Dulonga opiera się na dwóch założeniach:

- paliwo zachowuje się podczas spalania, tak, jakby składało się z wolnych pierwiastków: C, H, S, N,
- cały tlen obecny w paliwie jest związany z wodorem w tym samym stosunku jak w wodzie H : O = 1: 8, czyli, że w spalaniu bierze udział tylko nadmiar wodoru, znajdujący się w postaci wolnej.

$$W_d = 339 C + 1442 (H_2 - \frac{1}{2} O_2) + 104,7 S - 25,1(9H_2 + H_2O) \quad [kJ/kg]$$

gdzie:

C – oznacza procentową zawartość węgla

H – oznacza procentową zawartość wodoru

S – oznacza procentową zawartość siarki

O – oznacza procentową zawartość tlenu

W – oznacza procentową zawartość wilgoci

Założenie wzoru Dulonga, że wszystkie tlen jest związany z wodorem, a węgiel przyjmuje się jako wolny pierwiastek, nie jest słuszne, a otrzymane na jego podstawie wyniki są niezupełnie dokładne. Dla antracytu odchylenia wynoszą ok. 1%, dla węgla do 2%, dla torfu i węgla brunatnego do 4%. Do drewna i paliwa ciekłego wzór Dulonga nie daje się zastosować. Poza tym, należy pamiętać, że wyniki analizy elementarnej ustępują znacznie pod względem dokładności pomiarom kalorymetrycznym.

Pomiar ciepła spalania paliw stałych i ciekłych odbywa się w bombie kalorymetrycznej .



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Wartość opałową można obliczyć z wielkości ciepła spalania, odejmując tę ilość ciepła, która wydziela się podczas skraplania pary wodnej na wodę oraz tę, która powstaje wskutek utleniania dwutlenku siarki na kwas siarkowy i rozpuszczanie się tego ostatniego w wodzie.

Berthelot jako pierwszy wprowadził oznaczenie ciepła spalania związków organicznych w bombie stalowej, napełnionej sprężonym tlenem. **Mahler** zastosował jego metodę do oznaczania ciepła spalania paliw.

2. Zasady pomiaru

Próbka paliwa zostaje spalona w tlenie przy ciśnieniu ok. 2,5 MPa w bombie kalorymetrycznej, która znajduje się w naczyniu kalorymetrycznym napełnionym wodą. Powstałe ciepło przenosi się na układ kalorymetryczny, przede wszystkim na znajdującą się w naczyniu kalorymetrycznym wodę, której wzrost temperatury mierzy się bardzo dokładnie. Do obliczenia ciepła spalania musi być znana wartość wodna kalorymetru.

Wartość wodna układu kalorymetrycznego (nazywana również wartością cieplną, pojemnością cieplną względną, stałą kalorymetryczną) – to ilość ciepła potrzebna do podniesienia temperatury tego układu o 1°C.

Składają się na nią:

1. pojemność cieplna cieczy kalorymetrycznej, np. wody,
2. pojemność cieplna przyrządu tj. kalorymetru, bomby, mieszadła oraz zanurzonej w wodzie części termometru.

Wartość cieplną kalorymetru można obliczyć bezpośrednio np. sposobem matematycznym, sumując iloczyny ciepła właściwego i masy poszczególnych elementów kalorymetru:

$$W_W = G_1c_1 + G_2c_2 + G_3c_3 + G_4c_4$$

lub oznaczyć sposobem pośrednim przez spalanie w bombie wzorca termochemicznego tj. substancji o dokładnie znanym cieple spalania, przy zachowaniu ściśle jednakowych warunków przeprowadzania pomiarów.

Tabela 1. Substancje wzorcowe dla cechowania kalorymetru.

Nazwa	Wzór sumaryczny	kJ/kg
dodekan	$C_{12}H_{26}$	47551,6
d – kamfora	$C_{10}H_{16}O$	38827,0
kwas benzoesowy	$C_7H_6O_2$	26477,3
kwas bursztynowy	$C_4H_6O_4$	12653,8
kwas salicylowy	$C_7H_6O_3$	21898,2
naftalen	$C_{10}H_8$	40243,1
α - naftol	$C_{10}H_6O$	34434,8
β - naftol	$C_{10}H_8O$	24490,0
sacharoza	$C_{12}H_{22}O_{11}$	16500,0



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Pojemność cieplna kalorymetru liczbowo równa się ciężarowi (w gramach) wody, którą można ogrzać o 1°C ciepłem potrzebnym do ogrzania całego przyrządu o 1°C. Wielkość ta, jak każde wzorcowanie przyrządu, powinna być jak najdokładniej oznaczona.

Odczytane temperatury muszą być skorygowane, ponieważ należy uwzględnić poprawkę na promieniowanie ciepła wzgl. przyjmowanie ciepła z otoczenia przez układ kalorymetryczny.

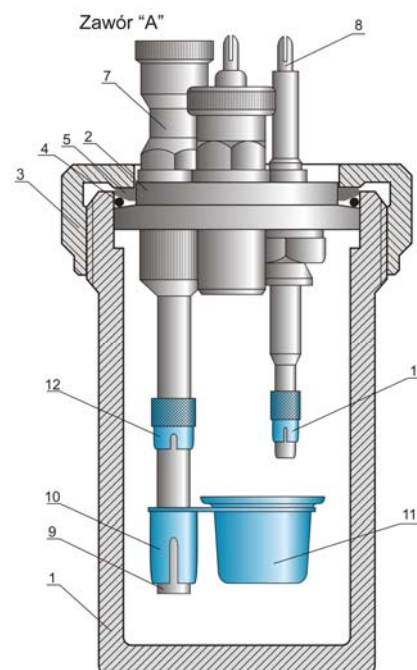
3. Opis techniczny przyrządu

Kalorymetr typu KL-5 (wg systemu Bertholeta, Mahlera, Krokera) składa się z następujących zespołów:

1. Bomba kalorymetryczna
2. Naczynie kalorymetryczne z dwudzielną pokrywą z masy plastycznej
3. Termostat wodny z chłodnicą i mieszałem ręcznym
4. Obudowa wraz z urządzeniem elektrycznym zapłonowym
5. Mieszało mechaniczne śmigłowe napędzane silnikiem elektrycznym o napięciu 13 V
6. Urządzenie do pomiaru temperatury: termometry rtęciowe wraz z lupą
7. Prasa do sporządzania próbek
8. Statyw do głowicy bomby

3.1. Bomba kalorymetryczna

Wykonana ze stali kwasoodpornej. Korpus bomby **1** o kształcie cylindrycznym zamykany jest głowicą **2**, którą dociska pierścieniowa nakrętka **3** poprzez pierścień uszczelniający gumowy **4** i metalowy **5**. Nakrętka ta jest wewnątrz radełkowana. Konstrukcja takiego zamknięcia pozwala na dokręcenie nakrętki ręką, bez użycia klucza i czyni bombę samouszczelniającą się pod wpływem wzrostu ciśnienia wewnętrznego. Z uwagi na odpowiedni kształt pierścienia **4** zapewniona jest szczelność bomby nawet przy niskich ciśnieniach. W głowicy bomby **2** umieszczony jest jeden zawór wlotowo-wylotowy **7**, oznaczony literą "A" uszczelniony ołowianą uszczelką dociskaną przez dławicę. Zawór ten służy do zamknięcia bomby po napełnieniu jej tlenem oraz do wypuszczania gazów spalinowych po przeprowadzeniu pomiarów. Na przedłużeniu osi zaworów "A" znajduje się rurka wlotowa **9**, na której osadzony jest uchwyt tygielka **10** oraz przycisk drutu zapłonowego **12**. Na uchwycie **10** umieszczony jest tygiel **11** wykonany ze stali kwasoodpornej. Można również stosować tygielki kwarcowe lub platynowe. Poza tym w głowicy obok zaworu "A" umieszczona jest elektroda **8** doprowadzająca prąd do wnętrza bomby. Elektroda jest odizolowana od głowicy poprzez wkładki izolacyjne. Na elektrodzie znajduje się zacisk drutu zapłonowego **13** oraz ochrona przeciwiskrowa chroniąca otwór wylotowy przed zanieczyszczeniem go przez niedopalone części materiału badanego. Uszczelka elektrody jest również rozwiązana na zasadzie samouszczelniania się pod wpływem ciśnienia



Rysunek 1. Budowa bomby kalorymetrycznej



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

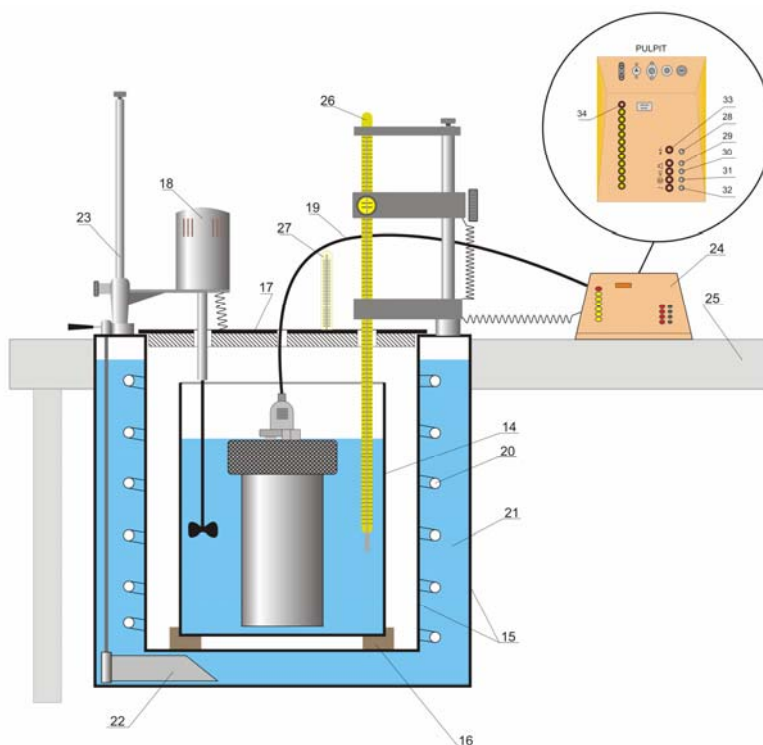
wewnętrznego. Wszystkie elementy bomby, oprócz uszczelek i izolatorów wykonane są ze stali kwasoodpornej.

3.2. Naczynie kalorymetryczne

Kształtu walca jest zbudowane z blachy mosiężnej, obustronnie niklowane i polerowane. Pojemność tego naczynia wynosi ok. 4 litry. Naczynie to w czasie pracy jest nakryte dwudzielną pokrywą wykonaną z masy plastycznej. U góry naczynia **14** znajdują się dwa otwory służące do umieszczania go w naczyniu termostatycznym **15**, przy pomocy dwóch załączonych haczyków, na specjalnym stojaku **16**, wykonanym z materiału dobrze izolującego pod względem cieplnym.

3.3. Termostat wodny

Stanowi osłonę naczynia kalorymetrycznego przed cieplnymi wpływami zewnętrznymi. Jest utworzony przez dwa naczynia umieszczone jedno w drugim **15**, nakryte pierścieniową pokrywą wykonaną z masy plastycznej. Pojemność utworzonego w ten sposób płaszcza, do którego nalewa się wodę wynosi ok. 16 litrów. Oba naczynia wykonane są z blachy mosiężnej obustronnie niklowane i polerowane. Wnętrze termostatu podczas pracy kalorymetru jest przykryte dwudzielną pokrywą **17** wykonaną z masy plastycznej, przy czym płaszczyna jej podziału przechodzi przez otwory służące do przepuszczania termostatu wałka mieszadła **18** oraz przewodu zapłonowego **19**. Między ścianami naczyń tworzących płaszcz wodny umieszczona jest węzownica **20** służąca do chłodzenia znajdującej się tam wody **21**, przy pomocy wody chłodzącej wodociągu. Wężownica jest zakończona króćcami, które w razie potrzeby łączy się przy pomocy węża gumowego: jeden kurkiem czerpalnym a drugi ze zlewem i chłodzi wodę do żądanej temperatury. W celu wyrównania temperatury wody wbudowane jest obok węzownicy mieszadło ręczne **22**.



Rysunek 2. Ogólna budowa kalorymetru KL-5

3.4. Obudowa wraz z urządzeniem elektryczno-zapłonowym

Obudowa **25** wykonana jest z blachy stalowej i lakierowana lakierem piecowym. Obudowa służy do umieszczenia termostatu rury kontaktowej silnika mieszadła **23** oraz części elektryczno-zapłonowej **24**, tworząc w ten sposób jedną całość, wygodną w użyciu. Wszystkie urządzenia elektryczno-zapłonowe umieszczone są przed przednią płytą obudowy zwaną pulpitem. Na pulpicie zaś umieszczone są: z prawej strony przycisk zapłonowy **28**, włącznik sygnalizacji dźwiękowej **29**, włącznik podświetlenia **30**,



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

włącznik mieszadła mechanicznego **31**, główny włącznik sieciowy **32** oraz lampki kontrolne **33** a z lewej żarówka kontrolne wskaźnika spalania **34**. Obwód urządzenia zapalającego zasilany jest z sieci prądu zmiennego 230 V poprzez transformator. W obwodzie wtórnym znajduje się opór regulowany prądowy, wskaźnik spalania i drucik zapłonowy. Napięcie prądu zapalającego próbkę badanego paliwa wynosi 8-12 V.

3.5. Mieszadło mechaniczne śmigłowe

Służy do mieszania wody w naczyniu kalorymetrycznym jest osadzone na pręcie stanowiącym przedłużenie wału napędowego silnika elektrycznego o mocy ok. 4 W i napięciu ok. 6 V. Liczba obrotów mieszadła wynosi 450-500 na minutę. Sam silnik jest osadzony przesuwnie przy pomocy wspornika na specjalnym pręcie prowadzącym. Dzięki temu po zdjęciu dwudzielnej pokrywy całe mieszadło wraz z silnikiem może być uniesione do góry i wysunięte z naczynia kalorymetrycznego, albo w razie potrzeby cały zespół obraca się na pręcie prowadzącym o 180° i opuszcza w dół po zewnętrznej stronie termostatu. Wszystkie części mieszadła wykonane są z mosiądzu oraz niklowane i polerowane, natomiast wspornik i pręt prowadzący są stalowe, również niklowane i polerowane.

3.6. Urządzenie do pomiaru temperatury

Do pomiaru temperatury służy specjalny termometr kalorymetryczny rtęciowy o zakresie temperatur od +16 °C do +25 °C, przy czym wartość działki elementarnej wynosi 0,01 °C, a odczytu można dokonać przy użyciu specjalnej lupki z dokładnością 0,002 °C. Termometr ten podtrzymuje specjalny, dostosowany do tego celu wysięgnik, na którym przesuwnie zamontowana jest lupka. Wysięgnik sam jest również przesuwny, co z kolei ułatwia dokonanie odpowiedniego zanurzenia termometru. Wszystkie części wysięgnika wykonane są z mosiądzu oraz niklowane i polerowane. Do pomiaru temperatury wody w termostacie służy termometr rtęciowy o zakresie temperatur 0-100 °C. Jest on zawieszony w pierścieniowej pokrywie przy pomocy specjalnej wkładki. Dokładność odczytu wynosi 0,5 °C.

3.7. Prasa do sporządzania próbek

Typu śrubowego o napędzie ręcznym. Na ruchomej poprzeczce zawieszono jest naczynie, w którym sprasowuje się próbkę. Pod naczyniem umieszczony jest specjalnie dopasowany klocek, który umożliwia wykonanie próbki, a potem wydostanie tej próbki z naczynia. Podstawa, poprzeczka oraz korba zbudowane są z żeliwa, a reszta elementów ze stali. Części żeliwne są polakierowane lakierem piecowym.

3.8. Statyw

Służy do podtrzymywania głowicy bomby podczas umocowywania drutu zapłonowego oraz wkładania próbki do tygielka. Zbudowany jest z krążka stalowego oraz wspornika i wysięgnika o kształcie widelkowym.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4. Instrukcja obsługi oraz przeprowadzenie pomiaru

4.1. Pomieszczenie dla pomiarów

Pokój, w którym mają być przeprowadzone pomiary, winien mieć temperaturę możliwie stałą, okna najlepiej wychodzące na północ lub zaopatrzone w zasłony dla uniknięcia lokalnego nagrzewania promieniami słonecznymi. W pokoju nie powinno być przewiewów. Kalorymetr nie powinien znajdować się w pobliżu pieca, grzejników lub wielowatowych lamp oświetleniowych. W czasie pomiaru drzwi i okna winny być zamknięte.

4.2. Woda do kalorymetru

Do napełniania kalorymetru należy stosować wodę o niskiej twardości względnie wodę destylowaną, o temperaturze od 0,5 do 1,5 °C niższą niż temperatura wody w płaszczu kalorymetru. Przy większej ilości pomiarów wskazane jest chłodzenie wody w płaszczu za pomocą przepływu wody wodociągowej przez węzownicę. Ta różnica temperatur umożliwia przy oczekiwanym wzroście temperatury o ok. 3°C wolną i równomierną wymianę ciepła. Wodę należy odważyć z dokładnością do 0,1 % w takiej ilości, ażeby przy zanurzeniu bomby jej pokrywa była zanurzona, a wystawały ponad wodę jedynie zaciski do podłączenia przewodów do zapłonu. Do wszystkich prób należy zawsze używać tej samej ilości wody: ok. 2,7 kg zważonej z dokładnością do 0,2 g. Temperaturę kontrolujemy dodatkowym termometrem, zamocowanym w otworze 18 - winna ona być zbliżona do temperatury pokojowej.

4.3. Zanurzenie termometru

Zanurzenie termometru powinno być dla wszystkich pomiarów możliwie jednakowe, przy czym zbiornik rtęci powinien znajdować się w połowie wysokości korpusu bomby. Termometr nie może dotykać bomby lub ścian i naczyń kalorymetrycznego. Stosowane do pomiarów kalorymetrycznych termometry posiadają skalę od 15 do 25°C z podziałkami co 0,01°, co pozwala za pomocą lupy odczytywać temperaturę z dokładnością do 0,001°. Dogodniejsze są termometry Beckmanna dla dowolnej temperatury ze skalą na 6 lub 8 stopni o zmiennej zawartości rtęci w kulce. Podczas odczytywania temperatury, należy środek lupy a zwłaszcza oko, umieścić dokładnie na wysokości końca słupka rtęciowego. Nie przestrzeganie tego warunku może spowodować błąd kilku tysięcznych stopnia.

4.4. Przygotowanie próbki do spalania

Substancję spalaną odważyć w łódeczce lub naczynku wagowym z dokładnością do 0,0001 g w postaci sprasowanej pastylki. Przy sporządzaniu pastylek, pierwsze pastylki należy odrzucić w celu oczyszczenia prasy z poprzednich prób. Upřednio zważony drucik do spalań (z dokładnością do 0,0001 g) należy umieścić w tulei do pastylkarki w ten sposób, aby jego część znajdowała się wewnątrz tej tulei, zamocować tuleję w prasie, wsypać próbkę i wykonać pastylkę kręcąc ramieniem pastylkarki. Po sprasowaniu próbki, usunąć klocek spod tulei i kręcąc ramieniem pastylkarki wypchnąć pastylkę. Tak sporządzoną pastylkę należy zważyć (z dokładnością do 0,0001 g). Z różnicy mas pastylki i drucika



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

obliczamy masę substancji do spalania. Spalanie substancji nie prasowanych stosuje się w wypadku, gdy zachodzą trudności w wykonaniu pastylek. Próbkę należy wówczas odważyć bezpośrednio w tygielku. Odważka paliwa powinna wynosić 0,8 do 1,4 g zależnie od ciepła spalania i stałej kalorymetru. Przyrost temperatury powinien wynosić ok. 2°C, a ilość ciepła ok. 30 kJ. Po odważeniu i umieszczeniu próbki w oczyszczonym i wyprażonym tyglu do spalań, przenieść tygiel do specjalnego powieszenia na elektrodzie głowicy bomby. Pokrywa bomby umieszczona jest na statywie. Z odważonego kawałka drutu do spalań należy wykonać za pomocą pręcika o średnicy 2 mm spiralę o trzech zwojach. Drut umieścić w tyglu w ten sposób, aby nigdzie nie dotykał tygla, natomiast spiralą powinna dotykać spalanej próbki. Końce drutu skrócić starannie na specjalnych zaczepach elektrod. Złe przyleganie drutu do elektrod może spowodować tworzenie łuku elektrycznego i tym samym pomiar przestaje być dokładny. Ciepło spalania drutu wynosi 6698,8 kJ/kg.

4.5. Napełnianie bomby

Po wlaniu do bomby 10 cm³ wody destylowanej, dokładnie odmierzonej, nałożyć ostrożnie pokrywę i zamknąć szczelnie bombę.

W ostatnim momencie przed wykonaniem pomiaru napełnić bombę powoli tlenem w następujący sposób:

- Do butli tlenowej przykręcić reduktor tlenowy z manometrami.
- Wylot reduktora połączyć przy pomocy kapilary z "Wlotem" bomby oznaczonym strzałką skierowaną skosem w dół.
- Otworzyć zawór "A" oraz "Wylot" oznaczony strzałką skierowaną skosem w górę.
- Przez odkręcenie zaworu butli przedmuchać bombę celem usunięcia znajdującego się tam powietrza, po czym zawór butli zamknąć.
- Natychmiast po przedmuchiowaniu zamknąć otwór "Wylot".
- Otworzyć zawór butli i manipulując reduktorem napełnić bombę tlenem, aż do uzyskaniażądanego ciśnienia, które odczytujemy na tarczy manometru. Ciśnienie to powinno osiągnąć ok. 2,5 MPa.
- Uzyskawszy wymagane napełnienie, zamknąć zawór "A" bomby, a następnie zawór butli.

Odłączyć kapilarę od bomby i zamknąć wkrętem "Wlot", po czym bomba jest już napełniona tlenem i gotowa do przeprowadzenia spalania. W początkowej fazie przeprowadzenia pomiarów, w celu przekonania się, czy bomba rzeczywiście jest napełniona tlenem, należy zanurzyć ją w naczyniu z wodą i lekko odkręcić zawór "A". Gdy bomba jest napełniona tlenem z zaworu będą wydostawać się poprzez wodę bańki tlenu. Po wykonaniu powyższego należy zawór zamknąć.

Uwaga:

Zawór "A" jest dokładnie dotarty, dlatego też należy go zamykać delikatnie, aby nie uszkodzić powierzchni styku.

Bomba jest próbowana na wytrzymałość i szczelność pod ciśnieniem 30 MPa i należy ją sprawdzać przynajmniej, co 3 lata lub po przeprowadzeniu 1000 pomiarów.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4.6. Zestawienie przyrządów

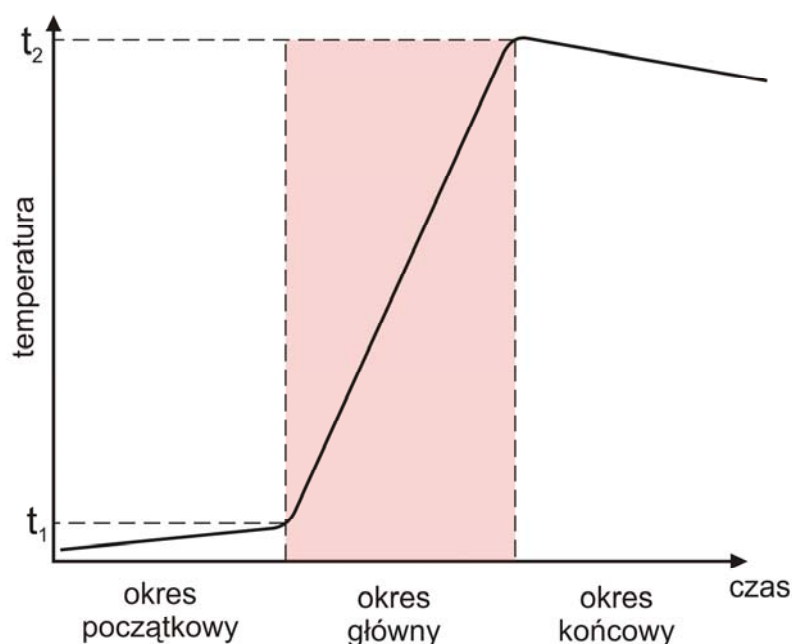
Naczynie kalorymetryczne wstawić do płaszcza (na izolacyjną podstawę). Następnie należy ostrożnie umieścić bombę wewnątrz naczynia kalorymetrycznego. Wydzielanie się pęcherzyków wskazuje, że pokrywa nie jest dokręcona względnie uszkodzona jest uszczelka lub nieszczelny wentyl. W tych warunkach pomiaru nie należy prowadzić dalej. Jeśli nie zauważono wydzielania się pęcherzyków gazu, włożyć miesządko, podłączyć wtyczkę doprowadzającą prąd do bomby i następnie zanurzyć termometr na odpowiednią głębokość.

4.7. Sprawdzenie prawidłowego zestawienia przyrządów

Uruchomić na krótko miesządko, założyć wewnętrzne i zewnętrzne pokrywy, sprawdzić czy wszystkie części układu kalorymetrycznego zostały prawidłowo ustawione, a miesządko nie uderza o którąkolwiek z części.

4.8. Wykonanie pomiaru

Po uruchomieniu miesządkła odczyty temperatury należy wykonywać obserwując skalę przez lupkę – pozwala to na odczyt z dokładnością do 0,002 °C. Lupa powinna być przesunięta dokładnie na wysokość słupka rtęci kapilary i mieć położenie pionowe. Szczyt słupka i kreska skali z obu stron kapilary powinny tworzyć jedną prostą. Pomiar dzieli się na trzy okresy, w czasie których dokonuje się odczytów co minutę.



Rysunek 3. Okresy pomiaru



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Okres pierwszy zwany początkowym trwa 10 minut i składa się z 11 odczytów. Pierwszy odczyt można nazwać zerowym, ostatni dziesiątym. Jest on równocześnie pierwszym odczytem okresu głównego - t_1 . Równocześnie z dziesiątym odczytem, a właściwie bezpośrednio po nim, należy nacisnąć przycisk zapłonu 25 obserwując wskaźnik 26. Prawidłowy zapłon nastąpi wtedy, gdy lampka zabłyśnie. Dopiero wtedy należy zwolnić przycisk. Każdy inny zaobserwowany przebieg świadczy o niewłaściwym funkcjonowaniu aparatury, pomiar jest wtedy nieudany i należy usunąć jego przyczynę. W wypadku prawidłowego zapłonu zaczyna się **drugi okres zwany głównym**. Wskutek spalania paliwa następuje szybki wzrost temperatury, który należy odczytywać również, co minutę z możliwie dużą dokładnością. Okres główny normalnie nie powinien przekraczać 10 minut. Ostatnim odczytem okresu głównego - t_2 , który jest równocześnie pierwszym odczytem okresu końcowego, jest praktycznie najwyższa temperatura. Właściwie ostatnim odczytem jest nie maksimum temperatury i często nie pierwszy spadek temperatury, lecz ten odczyt, którego różnica temperatur z poprzedniego odczytu jest zbliżona do średniej różnicy okresu końcowego. **Okres trzeci, czyli końcowy** trwa 5-6 minut z odczytami, co minutę.

4.8. Czynności końcowe

Po ostatnim odczycie należy wyłączyć dopływ prądu, zdjąć ostrożnie pokrywki, wyjąć termometr, odłączyć przewód doprowadzający prąd do bomby (chwytając za wtyczkę), wyjąć mieszkadło a następnie bombę. W celu wypuszczenia gazów z bomby odkręcić powoli zawór. Następnie należy zdjąć pokrywę bomby i sprawdzić czy cała substancja uległa spaleni. Jeżeli stwierdzono obecność substancji nie spalonej to pomiar jest nieważny. Zawartość bomby przenosi się ilościowo do zlewki, spłukując ściany bomby wodą destylowaną celem oznaczenia ilości wytworzonych kwasów. Wnętrze bomby i pokrywę starannie zmyć wodą destylowaną i sprawdzić czy kuleczki spalonego drucika lub popiołu nie dostały się do uszczelki. Resztki drucika zważyć. Aparatura musi być dokładnie oczyszczona z produktów spalania.

5. Oznaczenie wartości wodnej kalorymetru

W celu oznaczenia wartości wodnej kalorymetru spala się zamiast próbki paliwa substancję stałą tzw. worzec termochemiczny np. kwas benzoesowy, α - lub β -naftol, dokładnie w tych samych warunkach jak przy pomiarze ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej. Ze znanej ilości ciepła spalania substancji wzorcowej i ze skorygowanego wzrostu temperatury przy spalaniu można obliczyć wartość wodną. Powyższe oznaczenie należy powtarzać do otrzymania wyników zgodnych w granicach do 50 J. Gdyby warunki, w których wykonuje się oznaczenie wartości opałowej paliwa różniły się znacznie od tych, w których oznacza się stałą kalorymetru, należy tę ostatnią oznaczyć ponownie w zmienionych warunkach.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

6. Obliczanie wyników pomiarów

6.1 Korekta przyrostu temperatury

Ponieważ w czasie głównego okresu pomiaru, wskutek różnicy temperatur, kalorymetr traci lub zyskuje ciepło z otoczenia, a zatem bezpośrednie odczyty nie odpowiadają zmianie temperatury spowodowanej tylko przez proces to należy do obliczeń wprowadzić tzw. poprawkę na promieniowanie. Możemy ją wyznaczyć na drodze graficznej lub rachunkowej.

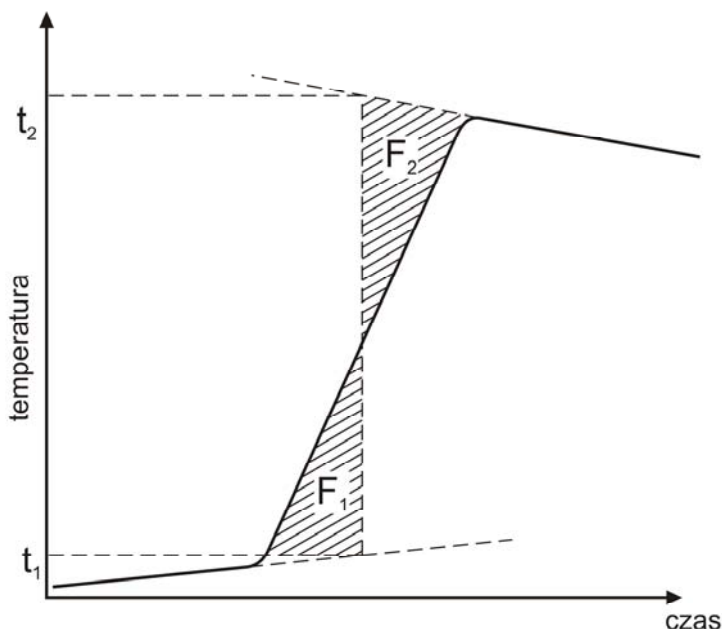
6.2 Graficzne wyznaczanie poprawki na promieniowanie

Należy wykreślić krzywą odkładając na osi rzędnych temperaturę a na osi odciętych czas. Następnie przedłuża się liniowe odcinki krzywej okresu początkowego i końcowego w kierunku okresu głównego. Równoległe do rzędnej przeprowadza się prostą w ten sposób, że powstają dwa równej wielkości wycinki płaszczyzny, które są ograniczone właśnie tą prostą, przedłużonymi odcinkami krzywych początkowego i końcowego okresu oraz wykreśloną krzywą temperatura-czas.

Prosta przecina przedłużoną krzywą okresu początkowego w temperaturze t^I , krzywą okresu końcowego t^{II} .

Skorygowany wzrost temperatury Δt uzyskuje się z równania:

$$\Delta t = t^{II} - t^I$$



Rysunek 4. Zmiany temperatury cieczy kalorymetrycznej



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

6.3 Rachunkowe wyznaczanie poprawki na promieniowanie

Spośród wzorów empirycznych na wartość poprawki na promieniowanie c najdokładniejszy jest wzór Regnault – Pfaundlera, lecz jako zbyt złożony nie zawsze znajduje zastosowanie analizie technicznej, gdyż wzory uproszczone wystarczają w razie jednoczesnego stosowania ich do obliczeń podczas wzorcowania bomby.

A. Wzór Regnault – Pfaundlera

$$c = n \cdot a + \frac{b-a}{t_k - t_p} \left[\sum_2^{n-1} t + \frac{t_1 + t_2}{2} - n \cdot t_p \right]$$

lub wyrażony inaczej :

$$c = n \cdot b - a + b \cdot F$$

$$F = n - \frac{1}{t_k - t_p} \left[\sum_2^{n-1} t + \frac{t_1 + t_2}{2} - n \cdot t_p \right]$$

gdzie:

c - poprawka na promieniowanie

n - ilość odczytów okresu głównego

t_1 - pierwsza temperatura okresu głównego

t_2 - ostatnia temperatura okresu głównego

t_p - średnia temperatura okresu początkowego

t_k - średnia temperatura okresu końcowego

a - średni wzrost temperatury na każdą minutę (pół minuty) okresu początkowego

b - średni spadek temperatury na każdą minutę (pół minuty) okresu końcowego

$\sum_2^{n-1} t$ - suma temperatur okresu głównego bez pierwszego i ostatniego odczytu

Współczynnik F może być uważany dla każdego paliwa pod tymi samymi warunkami za jednakowy. Ogólnie:

$F = 1,0$ - gdy wzrost temperatury w pierwszej~ minucie głównego okresu jest większy niż w drugiej

$F = 1,25$ - gdy wzrost temperatury w pierwszej i drugiej minucie głównego okresu jest prawie równy

$F = 1,5$ - gdy wzrost temperatury w pierwszej minucie głównego okresu jest mniejszy niż w drugiej

B. Wzór Langbeina

(jest prosty, ale daje zbyt wysokie wyniki na ciepło spalania)

$$c = n \cdot b + \frac{a+b}{2}$$



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

C. Wzór A. Szczukarewa

(również można stosować do obliczeń)

$$c = n \cdot a + \frac{b-a}{2}m + 2r$$

gdzie:

m – liczba odczytów okresu głównego, gdy temperatura wzrasta bardzo prędko, tj. więcej niż $1/3$ °C.

$r = n - m$

Literatura:

E.Bortel, H.Koneczny „Zarys technologii chemicznej” WN PWN 1992, str. 94-125.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie OC-2

WARTOŚĆ OPAŁOWA GAZÓW

CEL:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wartości opałowej gazu ziemnego



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Wstęp

1.1 Podział paliw

W wielu procesach technicznych głównym źródłem energii cieplnej są paliwa. Paliwami tradycyjnymi są masowo występujące w przyrodzie lub otrzymywane sztucznie substancje, składające się głównie z węgla i wodoru. Powstałe ciepło w wyniku ich spalania używane jest albo do bezpośredniego prowadzenia operacji i procesów jednostkowych, wykorzystywane w celach komunalnych, albo przekształca się je na inne rodzaje energii, na przykład, mechaniczną czy elektryczną.

Obecnie do paliw zalicza się również grupy substancji powstające w wyniku przetwarzania odpadów zawierających części organiczne, to jest: odpadów komunalnych, osadów ściekowych, gnojowicy. Zwane są one paliwami alternatywnymi albo odpadowymi. Grupa tych paliw obejmuje biogaz oraz paliwa stałe wytwarzane ze zbrykietowanych części palnych odpadów komunalnych. Wykorzystanie tego typu paliw jest związane z podejmowaniem w ostatnim czasie działań zmierzających do odzysku energii znajdującej się w odpadach.

Wszystkie paliwa naturalne mogą być wyjściowym źródłem surowcowym do otrzymywania paliw sztucznych. W wyniku ich przerobu otrzymuje się paliwa o pożądanym stanie skupienia i różnych właściwościach potrzebnych dla konkretnych celów.

Według stanu skupienia paliwa dzielimy na stałe, ciekłe i gazowe, a według ich pochodzenia na naturalne i sztuczne. Poniżej zamieszczony jest wykaz najważniejszych paliw.

PALIWA NATURALNE		
stałe	ciekłe	gazowe
węgiel kamienny, węgiel brunatny, antracyt, drewno, torf	ropa naftowa	gaz ziemny

PALIWA SZTUCZNE		
stałe	ciekłe	gazowe
koks, półkoks, brykiety węglowe, węgiel drzewny	produkty destylacji ropy naftowej: benzyna, nafta, olej gazowy, mazut, smoła z węgla kamiennego i brunatnego, benzyny syntetyczne, alkohole	gaz koksowniczy, gaz wielkopiecowy, biogaz, gaz kopalniany, gaz ze zgazowania paliw stałych lub pozostałości z przerobu ropy naftowej



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1.2 Rodzaje paliw gazowych

Do paliw gazowych wykorzystywanych obecnie w przemyśle zalicza się zarówno gazy naturalne, gaz ziemny, kopalniany jak i wytworzone sztucznie, takie jak, wielkopiecowy, koksowniczy, biogaz. Składnikami palnymi paliw gazowych są metan i inne gazowe węglowodory, tlenek węgla, wodór. Spośród niepalnych składników najczęściej obecne są w nich ditlenek węgla, azot oraz para wodna.

Gaz ziemny jest wysoko kalorycznym naturalnym paliwem gazowym, kopalnym. Głównym jego składnikiem jest metan (70-98 %). Pod względem zawartości wyższych węglowodorów spotyka się dwie odmiany gazu ziemnego; suchą zawiera około 2 % tych węglowodorów i mokrą - do 50 %. Gaz ziemny suchy spalany w mieszaninie z powietrzem charakteryzuje się płomieniem mało świecącym, a gaz mokry intensywnie świecącym. W zależności od złoża, wartość opałowa gazu ziemnego znacznie się różni i może wynosić od 23,5 do 40 MJ/m³.

Zalety gazu ziemnego jako paliwa:

- łatwość wstępnego oczyszczania (szczególnie w porównaniu z węglem),
- brak emisji popiołów oraz innych zanieczyszczeń przy jego spalaniu,
- dwukrotnie mniejsza ilość CO₂ powstającego przy spalaniu w porównaniu do węgla kamiennego, w odniesieniu do tego samego efektu cieplnego,
- możliwość katalitycznego spalania w temperaturach, w których nie powstają tlenki azotu,
- uzyskiwanie większych sprawności ciepłych urządzeń,
- łatwość i bezpieczeństwo przy obsłudze urządzeń opalanych gazem,
- brak potrzeby magazynowania u bezpośredniego użytkownika.

Gaz kopalniany jest jedną z odmian gazu ziemnego - towarzyszy pokładom węgla kamiennego i pozyskuje się go jako produkt uboczny przy wydobywaniu węgla kamiennego. Jest mieszaniną metanu i powietrza, a jego wartość opałowa wynosi około 23 MJ/m³. W stanie sprężonym do około 0,8 MPa wykorzystywany jest jako paliwo, zamiast gazu ziemnego lub koksowniczego.

Gaz wielkopiecowy powstaje podczas wytopiania surówki w wielkim piecu. W jego skład wchodzi duża ilość gazów niepalnych, wskutek czego wartość opałowa tego paliwa jest niska i waha się w granicach 3,9 do 4,7 MJ/m³. Gaz ten jest używany do opalania kotłów parowych i sporządzania mieszanek gazowych. W mieszaninie z powietrzem pali się płomieniem słabo świecącym.

Gaz koksowniczy powstaje w wyniku suchej destylacji węgla kamiennego w bateriach koksowniczych. Głównymi składnikami gazu koksowniczego są wodór (około 50 %), metan (około 30%) i tlenek węgla (około 7%). Wartość opałowa gazu koksowniczego jest dość duża i średnio wynosi 18 MJ/m³ (15,8-20 MJ/m³). Gaz ten jest paliwem przemysłowym nadającym się do dalekiego transportu i stosowanym do opalania pieców.

Biogaz jest paliwem sztucznym, otrzymywanym w wyniku procesów biochemicznych zachodzących w materii organicznej w warunkach beztlenowych (fermentacja metanowa). W wyniku fermentacji metanowej, substancje takie jak węglowodory, białka, tłuszcze rozkładają się do metanu, ditlenku węgla i wody. Wartość opałowa biogazu otrzymywanego z osadów pościekowych wynosi około 16-18 MJ/m³, a z odpadów komunalnych waha się 7-18 MJ/m³. Tak szeroki zakres wartości opałowej związany jest nie tylko z różnym składem odpadów komunalnych, ale również z warunkami panującymi wewnątrz składowiska (temperatura, pH, zawartość wody).



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2. Wartość opałowa i ciepło spalania oraz sposoby ich wyznaczania

Jedną z najważniejszych wielkości charakteryzujących paliwa, jest ilość ciepła, jaką uzyskuje się przy ich spalaniu. Ciepło uzyskiwane podczas spalania paliwa zależy nie tylko od rodzaju paliwa, ale także od warunków w jakich odbywa się reakcja spalania (ciśnienie, temperatura). W przypadku gdy jednym z produktów spalania jest para wodna o temperaturze $\geq 100^{\circ}\text{C}$, to ilość uzyskanego ciepła będzie mniejsza niż wówczas, gdy produktem spalania jest woda w stanie ciekłym o tej samej temperaturze. Wynika z tego, że dla oceny jakości różnych paliw należy stosować takie same (lub prawie takie same) warunki ich spalania.

Ciepłem spalania (Q_{sp}) zwanym dawniej górną wartością opałową, nazywa się ilość ciepła, która powstaje przy zupełnym spaleniu jednostki masy paliwa stałego lub ciekłego albo jednostki objętości paliwa gazowego, w warunkach, w których produkty spalania oziębiają się do temperatury substratów a powstała woda występuje w stanie skroplonym.

Wartością opałową (Q_{op}) zwaną dawniej dolną wartością opałową, nazywa się ilość ciepła, którą uzyskuje się przy zupełnym spaleniu jednostki masy paliwa stałego lub ciekłego albo jednostki objętości paliwa gazowego, gdy woda w gazach spalinowych ochłodzonych do temperatury substratów pozostaje w postaci pary wodnej.

Spalanie jest **całkowite** wtedy, gdy w produktach spalania nie ma stałych składników palnych (np. nie spalony węgiel w popiele lub sadzy). Spalanie nazywamy **zupełnym**, gdy w produktach spalania nie ma składników mogących wchodzić w dalsze reakcje egzotermiczne.

W praktyce większe znaczenie ma wartość opałowa, określa ona bowiem ilość ciepła powstającego przy spalaniu danego paliwa, która może być użytecznie wykorzystana. Jednostkami ciepła spalania i wartości opałowej gazu są: MJ/kg, MJ/m³ (układ SI), oraz często jeszcze spotykane, chociaż już niedozwolone, kcal/m³.

Ciepło spalania i wartość opałową można wyznaczyć na drodze pośredniej - na podstawie analizy paliwa lub bezpośrednio - przez pomiar kalorymetryczny.

W przypadku paliw gazowych, ciepło spalania (Q_{sp}) można wyliczyć jako sumę iloczynów zawartości poszczególnych składników gazu i wartości ciepła spalania tych składników, korzystając ze wzoru 2.1.

$$Q_{sp} = \sum_{i=1}^n Q_{spi} \cdot X_i \quad (2.1)$$

gdzie: Q_{spi} - ciepło spalania składnika i w paliwie gazowym [MJ/m³],
 X_i - zawartość składnika i w paliwie gazowym [części objętościowe].

Wartością opałową (Q_{op}) paliwa gazowego jest suma iloczynów zawartości poszczególnych składników gazu i wartości opałowej tych składników. Oblicza się ją z następującego wzoru:

$$Q_{op} = \sum_{i=1}^n Q_{opi} \cdot X_i \quad (2.2)$$

gdzie: Q_{opi} - wartość opałowa składnika i w paliwie gazowym [MJ/m³],
 X_i - zawartość składnika i w paliwie gazowym [części objętościowe].



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Przy obliczaniu Q_{sp} i Q_{op} korzysta się z danych liczbowych wartości opałowej i ciepła spalania różnych składników gazu, zawartych w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Ciepło spalania i wartość opałowa różnych składników paliw gazowych w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 0,1 MPa

Składnik paliwa gazowego	Ciepło spalania [MJ/m ³]	Wartość opałowa [MJ/m ³]
Metan	39,82	35,88
Etan	70,31	64,36
Propan	101,21	93,18
n-butan	133,80	123,57
i-butan	132,96	122,78
Pentany	169,27	156,63
Heksany	187,40	173,17
Heptany	216,88	200,55
Oktany	246,18	227,76
Nonany	276,33	256,23
Benzen	162,15	155,67
Toluen	176,26	168,18
Wodór	12,75	10,79
Tlenek węgla	12,64	12,64
Siarkowodór	25,35	23,37

Często w praktyce, w przypadku niektórych paliw gazowych, ich wartość opałową (Q_{op}) można obliczyć z następującego wzoru:

$$Q_{op} = 127 \cdot CO + 108 \cdot H_2 + 360 \cdot CH_4 + 598 \cdot C_2H_4 + 147 \cdot H_2S \quad [kJ / m^3] \quad (2.3)$$

gdzie: CO, H₂, CH₄, C₂H₄, H₂S wyrażają zawartości wymienionych składników w paliwie gazowym, w % objętościowych.

Zależność między ciepłem spalania a wartością opałową paliwa można wyrazić w następujący sposób:

$$Q_{op} = Q_{sp} - q_p \cdot m_s \quad (2.4)$$

gdzie:

q_p - ciepło parowania wody [kJ/kg]

m_s - masa wody ze skroplonej pary wodnej zawartej w wilgotnych spalinach [kg/kg]



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

3. Oznaczanie wartości opałowej gazów

Wartość opałową gazów można oznaczyć w specjalnych kalorymetrach. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych jest **kalorymetr Junkersa**.

Kalorymetr Junkersa służy do określenia ciepła spalania gazu-wartości opałowej górnej (nazwanej też w niektórych podręcznikach wartością opałową teoretyczną), jak i wartości opałowej dolnej (nazwanej również wartością opałową użyteczną) poprzez pomiar ilości ciepła wydzielonego przy spalaniu.

Ciepło spalania i wartość opałową paliw można określić:

- a) na podstawie analizy elementarnej ich składu (np. przy użyciu tzw. wzorów Dulonga),
- b) metodą bezpośredniego spalania.

Zasada działania przepływowego kalorymetru Junkersa polega na wymianie ciepła między produktami spalania gazu a wodą przepływającą przez kalorymetr. Określona ilość gazu spalając się ogrzewa określoną ilość wody. Z przyrostu temperatury wody oblicza się ciepło spalania gazu, a odmierzając ilość cieczy powstałą w reakcji spalania można określić wartość opałową badanego paliwa.

Przepływ gazu mierzony jest tzw. gazomierzem mokrym. Nasycony wilgocią gaz spalany jest w specjalnie przystosowanym palniku. Gorące spaliny, płynąc przez kalorymetr oddają ciepło przepływającej wodzie. Woda wpływająca do płaszcza otaczającego komorę spalania ma temperaturę t_1 , a opuszczająca go - temperaturę t_2 .

W celu zmniejszenia błędu w ocenie ilości wody powstałej ze spalania wodoru zawartego w badanym paliwie, przed spalaniem nawilżany jest nie tylko gaz ale i wykorzystywane powietrze.

W czasie pomiaru wodę przepływającą przez płaszczyk chłodzący gromadzi się w specjalnym naczyniu, podobnie jak wodę powstałą ze spalania wodoru zawartego w badanym gazie. Zgodnie z definicją ciepła spalania, przepływ wody należy tak dobrać, aby temperatura wylotowa spalin była równa temperaturze gazu i powietrza atmosferycznego, w którym spalany jest gaz. Jednocześnie (ze względu na straty ciepła) przyrost temperatury wody powinien wynosić około 10 °C. Podczas pomiaru należy zmierzyć ponadto także temperaturę badanego gazu (t_g) i jego nadciśnienie (h_g), temperaturę spalin t_s oraz temperaturę otaczającego powietrza i ciśnienie atmosferyczne.

Ciepło spalania gazu obliczamy ze wzoru:

$$Q_{sp} = \frac{m_w \cdot c_w \cdot \Delta t_w}{V_g} \quad (2.5)$$

m_w – masa wody przepływającej przez kalorymetr w czasie pomiaru [kg] (gęstość wody potrzebną do obliczeń należy odczytać z tablic dla danej temperatury wody);

c_w – ciepło właściwe wody równe 4,19 [kJ/(kg·K)];

Δt_w – przyrost temperatury wody chłodzącej [K];

V_g – objętość gazu spalonego w czasie pomiaru [m³].



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Po wyznaczeniu ciepła spalania można, korzystając z równania (2.4) obliczyć wartość opałową gazu. Wartość należy odczytać z tablic dla aktualnego ciśnienia atmosferycznego.

Jeśli uwzględnić ciepło parowania wydzielone przez (m_s) kilogramów pary skroplonej podczas spalania otrzymujemy wartość opałową równą:

$$Q_{op} = Q_{sp} - \frac{m_s \cdot 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{V_r} \quad \text{kJ/m}^3$$

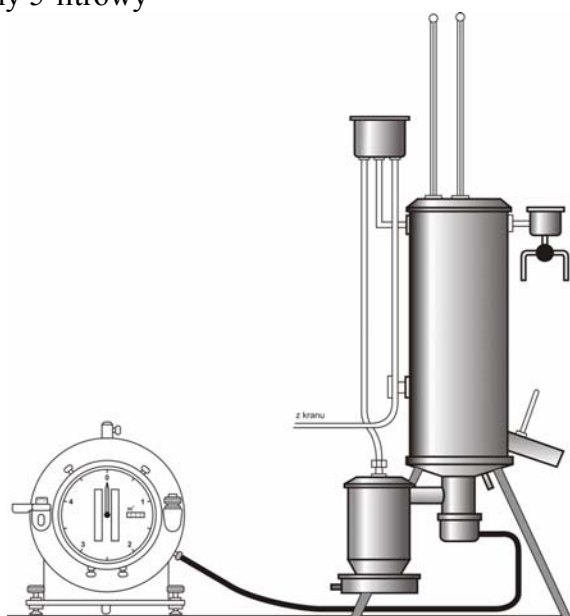
Ciepło parowania wody przyjmuje się równe 2257 kJ/kg dla uzyskania porównywalnych wyników.

Otrzymane wartości ciepła spalania i wartości opałowej należy przeliczyć na warunki normalne ($t_n = 0^\circ\text{C}$, $p_n = 1013,25 \text{ hPa}$) pamiętając, że ciśnienie bezwzględne gazu jest równe sumie ciśnienia atmosferycznego i nadciśnienia odczytanego ze wskazań manometru.

2. Opis aparatury

Na urządzenie do pomiarów wartości opałowej w kalorymetrze wg Junkersa składają się:

1. kalorymetr
2. gazomierz laboratoryjny 5-litrowy





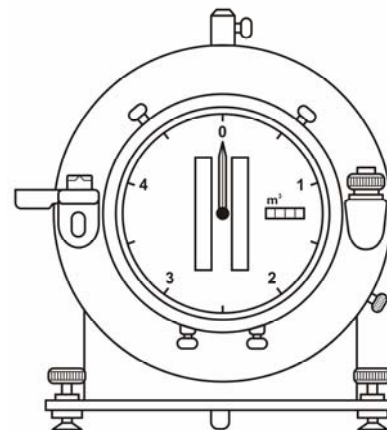
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2.2 Gazomierz.

Do określenia objętości spalonego gazu służy gazomierz laboratoryjny, skrzydełkowy, typu mokrego. Jeden obrót wskazówki gazomierza odpowiada 5 litrom objętości gazu. Na gwintowanych końcówkach gazomierza: wlotowej – umieszczony jest tubus termometru t_g (do pomiaru temperatury gazu), a wylotowej – manometr wskazujący ciśnienie gazu w milimetrach słupa wody. W górnej części manometru jest zamontowany zawór służący do regulowania przepływu gazu.

Gazomierz GL5 jest przyrządem mierniczym samoczynnie sumującym i wskazującym objętość przepływającego gazu. Jest to gazomierz bębnowy, hydrauliczny (mokry).

Gazomierze mokre są mniej dogodne w użyciu od gazomierzy suchych, ale posiadają małą zmienność i dużą dokładność wskazań. Ich przepustowość godzinowa nie jest wysoka i nie przekracza $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Ciśnienie gazu nie może przekraczać 120 mm słupa wody, utrzymuje się najczęściej 60 mm i na to ciśnienie gazomierze są wyregulowane.



2.3 Palnik.

Palnik typu Teclu o wydłużonym kominku służy do spalania gazu bezpośrednio w głębi kalorymetru. Ilość dopływającego gazu reguluje się zaworem. Ilość dopływającego powietrza do spalania reguluje się nakrętką tarczową umieszczoną u spodu palnika. Na końcu palnika umieszczony jest uchwyt, który służy do umocowania w kalorymetrze pręcika 12.

2.4 Cylinder miarowy.

Cylinder miarowy 10 cm^3 jest odbieralnikiem skroplonej pary wodnej znajdującej się w spalinach. Służy do ilościowego oznaczania skroplin.

3. Literatura

1. Szargut J. „Termodynamika”, PWN, Warszawa 1980;
2. E. Bortel, H. Konieczny „Zarys technologii chemicznej”, PWN, Warszawa 1992
3. „Technologia chemiczna – ćwiczenia laboratoryjne”, UMCS, Lublin 2002
4. Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, Tom II, Analiza gazów, PWT, W-wa 1956,
5. Marcelli Struszyński, Tom III, Analiza ilościowa i techniczna, CUSZ W-wa 1950,
6. J. Molenda „Technologia chemiczna”, Wyd. Szk. i Ped. Warszawa 1997
7. Instrukcja obsługi kalorymetru wg. Junkersa, Warszawskie Zakłady Aparatury Laboratoryjnej i Pomiarowej,
8. Opis techniczny gazomierza laboratoryjnego GL5, Pomorska Fabryka Gazomierzy w Tczewie.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4. Zakres obowiązującego materiału

Paliwa i sposoby ich klasyfikacji, sposoby przenoszenia ciepła, definicje ciepła spalania i wartości opałowej oraz spalania całkowitego i zupełnego, zasada działania kalorymetru Junkersa

5. Przebieg ćwiczenie

5.1 Szkło laboratoryjne

- 2 cylindry miarowe na 2000cm³
- 1 cylinder miarowy na 10cm³
- 1 zlewka na 250cm³

5.2 Wykonanie

1. Zmierzyć (lub odczytać z Internetu) ciśnienie atmosferyczne w danym dniu,
2. Wyregulować pracę kalorymetru:
 - a. uregulować przepływ wody tak, aby temperatura wody zimnej była stała,
 - b. zapalić palnik i wyregulować płomień tak, aby gaz palił się stabilnym, dobrze rozdzielonym płomieniem nieświecącym,
 - c. zmierzyć temperaturę otoczenia i obliczyć temperaturę wody ciepłej, jaką należy osiągnąć aby spełnić warunek równowagi cieplnej między kalorymetrem a otoczeniem. Obliczenia wykonać w oparciu o wzór:

$$t_{otocz} = \frac{t_{w2} + t_{w1}}{2}$$

- d. umocować palący się palnik wewnątrz kalorymetru i umieścić zlewkę u wylotu rurki na skropliny,
 - e. poprzez regulację przepływu wody doprowadzić temperaturę wody ciepłej (t_{w2}) do wartości zbliżonej do obliczonej,
 - f. odczytać temperaturę spalin t_s .
3. Gdy kalorymetr zacznie pracować w sposób stabilny (t_{w1} i t_{w2} przestaną się zmieniać, a t_s będzie zbliżona do t_g i t_{otocz}) przystąpić do pomiarów:
 - a. odczytać parametry pomiaru (temperaturę otoczenia, nadciśnienie gazu, oraz jego temperaturę)
 - b. odczytać t_{w1} i t_{w2}
 - c. do cylindra miarowego na 2000cm³ zbierać wodę, która została ogrzana poprzez spalanie zadanej objętości gazu (V_g), przy jednoczesnym odbieraniu skroplin do cylindra miarowego na 10cm³.
 - d. powtórzyć pomiary do uzyskania dwóch powtarzalnych wyników,
 - e. zapisać dokładności odczytu poszczególnych parametrów i ich krotność.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

6. Opracowanie wyników - sprawozdanie

Sprawozdanie powinno składać się z trzech zasadniczych części:

1. Wstępu teoretycznego (zakres zostanie każdorazowo podany przez prowadzącego);
2. Opisu przebiegu ćwiczenia – wykonane czynności oraz wyniki, wraz z błędami odczytu, zestawione w tabeli;
3. Opracowania otrzymanych wyników, w którym należy:
 - a. obliczyć zawartość [%] metanu w badanym gazie,
 - b. obliczyć ciepło spalania i wartość opałową badanego paliwa,
 - c. wartości otrzymane w punkcie b) przeliczyć na warunki normalne (uwaga na jednostki!)
 - d. metodą różniczki zupełnej obliczyć błędy otrzymanych wyników,
 - e. przedstawić wnioski



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

OPERACJE DYFUZYJNE



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Podstawy teoretyczne

1.1 Wprowadzenie

Ważnym procesem podstawowym, w technologii chemicznej jest destylacja. Jest to proces jednostkowy zaliczany do procesów dyfuzyjnych. Wyróżniamy trzy zasadnicze odmiany destylacji: destylacja prosta, destylacja frakcjonowana (rektyfikacja) i destylacja z parą wodną (przeparowanie)

Ogólnie jest to proces polegający na rozdzieleniu mieszaniny dwu lub więcej składników ciekłych wykorzystujący różnice w temperaturze wrzenia poszczególnych składników. Proces destylacji i rektyfikacji znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle.

1.2 Mieszaniny

Ciekle mieszaniny możemy podzielić na:

- mieszaniny idealne
- mieszaniny rzeczywiste

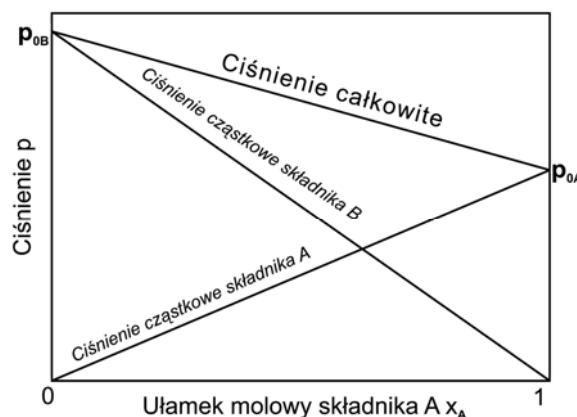
Mieszaniny idealne to takie, w których siły oddziaływania pomiędzy wszystkim cząsteczkami znajdującymi się w mieszaninie są takie same (zarówno pomiędzy takimi samymi cząsteczkami jak i należącymi do różnych składników). Mieszaniny takie spełniają prawo Raoult'a:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i \quad (1.1)$$

gdzie: p - ciśnienie cząstkowe par składnika (i) nad mieszaniną; p_i^0 - ciśnienie par składnika (i) nad czystym składnikiem (i); x - ułamek molowy składnika (i) w fazie ciekłej. Czyli prężność pary (ciśnienie cząstkowe) każdego składnika mieszaniny jest wprost proporcjonalna do ułamka molowego tego składnika w roztworze, a współczynnik proporcjonalności jest równy prężności pary tej substancji w fazie czystej. Prawo Raoult'a dodatkowo określa całkowite ciśnienie P panujące nad roztworem, które jest sumą ciśnień cząstkowych :

$$P = \sum p_i \quad (1.2)$$

Prawo Raoult'a można przedstawić graficznie tak jak na rysunku 1.1.



Rys 1.1: Ciśnienia cząstkowe i ciśnienie całkowite w idealnej mieszaninie dwuskładnikowej



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

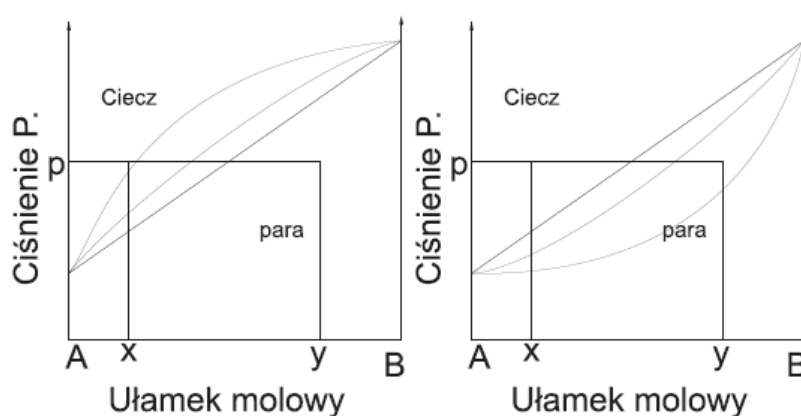
Mieszaniny idealne są oczywiście pewnym przybliżeniem i nie występują w przyrodzie. Chociaż mieszaniny takie jak: benzen-toluen, heksan-heptan, anilina-etyloanilina, tlen-azot, można z powodzeniem traktować jak mieszaniny idealne.

Nie zmienia to faktu, że wszystkie **mieszaniny rzeczywiste** wykazują pewne odstępstwa od prawa Raoult'a.

Mieszaniny rzeczywiste dzielimy na:

- mieszaniny, w których siły przyciągania między cząsteczkami różnych składników są większe niż siły przyciągania między cząsteczkami tego samego typu (ciśnienie pary nasyconej jest zatem mniejsze niż przewiduje prawo Raoult'a) – występuje wówczas ujemne odchylenie od prawa Raoult'a,
- mieszaniny, w których siły przyciągania między cząsteczkami różnych składników są mniejsze od oddziaływań między cząsteczkami tego samego rodzaju (ciśnienie pary nasyconej jest wyższe niż przewidywane przez prawo Raoult'a) – w tych przypadkach mówimy o dodatnich odchyleniach od prawa Raoult'a.

Można tę zależność pokazać na dwuskładnikowych diagramach równowagi rysunek Rys.1.2.



Rys.1.2: Krzywe równowagi ciecz-para dla mieszanin rzeczywistych wykazujących odchylenie od prawa Raoult'a a) dodatnie b) ujemne

Dla mieszanin przedstawionych na rys Rys.1.2 nie obserwujemy punktów ekstremalnych na krzywych równowagi, dlatego tego typu mieszaniny nazywamy **zeotropami**. Natomiast mieszaniny dla których takie ekstrema obserwujemy nazywamy **azeotropami**.

Oprócz krzywych równowagi w układzie współrzędnych ułamek molowy-ciśnienie, często stosuje się krzywe równowagi w tzw. **kadracie jednostkowym**. Czyli odkłada się na osiach odpowiednio stężenie składnika bardziej lotnego w cieczy (x) i w parze (y). Obok linii równowagi prowadzi się pomocniczo przekątną odpowiadającą sytuacji, gdy składy cieczy i pary nie różnią się między sobą. Przykładowe krzywe równowag przedstawiono na rysunku 1.3. Jak widać na rysunku azeotropy w przeciwieństwie do zeotropów posiadają punkt w którym przy którym skład pary nad mieszaniną nie różni się od składu cieczy. W rezultacie mieszaniny azeotropowej prostymi metodami destylacyjnymi rozdzielić nie można.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

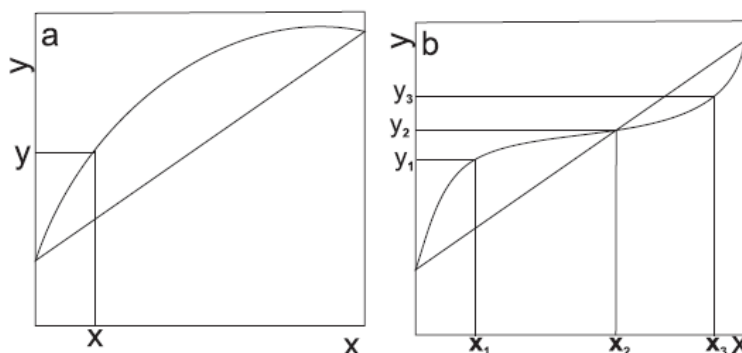


Figure 1.3: Krzywe równowagi dla mieszaniny zeotropowej a) i azeotropowej b)

1.3 Destylacja

Zasadą prowadzenia destylacji prostej jest stałe odprowadzanie oparów z nad cieczy. W miarę trwania destylacji opary zmieniają swój skład. Wobec odparowywania przede wszystkim składnika lotniejszego w destylowanej cieczy zmniejsza się jego stężenie. W rezultacie, kolejne partie destylatu zawierają coraz mniej składnika lotniejszego. Po zakończeniu procesu skład cieczy wyczerpanej nie jest więc w równowadze ze składem całości otrzymanego destylatu lecz z jego ostatnią frakcją. Efektywność rozdzielania na drodze destylacji prostej jest w wielu przypadkach niewystarczająca. Aby otrzymać czyste składniki konieczne jest wtedy wielokrotne odparowanie cieczy i skroplenie par. Można to uzyskać albo powtarzając wielokrotnie destylację albo przeprowadzając jedną operację nazywaną rektyfikacją.

1.4 Rektyfikacja

Rektyfikacja (destylacja frakcyjna, frakcjonowana, frakcjonująca) – z fizycznego punktu widzenia jest to proces destylacji kaskadowej (wielopoziomowej), w którym każdy stopień procesu jest zasilany produktem (destylatem) poprzedniego. Jednak z technologicznego punktu widzenia rektyfikacja jest procesem jednostkowym, w którym mieszanina ciekła jest rozdzielana na frakcje o różnej (zwykle zbliżonej) lotności. Pomimo, że jest energochłonna znajduje szerokie zastosowanie w laboratoriach jak również w szczególności w przemyśle chemicznym, fermentacyjnym i farmaceutycznym. Rektyfikacja w warunkach przemysłowych zachodzi w specjalnych kolumnach rektyfikacyjnych zapewniających adiabatyczne warunki procesu. Zminiaturyzowane kolumny rektyfikacyjne są także stosowane w laboratoriach chemicznych, gdyż rektyfikacja jest o wiele wydajniejsza niż destylacja prosta. Rektyfikację prowadzi się w kolumnach mających kształt stojącego walca. Faza ciekła przepływa przez kolumnę pod wpływem grawitacji z góry na dół, faza gazowa przemieszcza się od dołu do góry wskutek różnicy ciśnień. Wewnątrz, kolumna wyposażona jest bądź w półki o różnej konstrukcji bądź zawiera wypełnienie, którym mogą być drobne elementy szklane bądź metalowe - kulki, sprężynki, pocięte rurki. Konsekwencją różnic konstrukcyjnych w kolumnach półkowych i z wypełnieniem jest to, że w kolumnie



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

półkowej zetknięcie faz odbywa się tylko na półkach, podczas gdy w kolumnie z wypełnieniem kontakt fazy ciekłej i gazowej zachodzi nieprzerwanie na całej długości kolumny. Oprócz kolumny zestaw do rektyfikacji obejmuje wyparkę gdzie następuje odparowanie cieczy oraz kondensator, w którym pary z kolumny ulegają skropleniu.

Procesy rektyfikacyjne można podzielić na okresowe i ciągłe. Rektyfikację okresową (periodyczną) prowadzi się w sposób następujący: do wyparki wprowadza się mieszaninę ciekłą, zwaną surówką, która po ogrzaniu do początkowej temperatury wrzenia zaczyna destylować. Z kondensatora na górze kolumny odbiera się kolejne frakcje o coraz wyższych temperaturach wrzenia. W ciągu całego procesu zarówno temperatura skraplania destylatu w kondensatorze jak i temperatura wrzenia mieszaniny znajdującej się w wyparce stopniowo rosną. Następuje zatem stopniowe wydzielanie składników mieszaniny począwszy od najbardziej lotnych. Rektyfikacja okresowa pozwala na rozdzielenie surówki na frakcje różniące się temperaturami kondensacji. Mogą to być czyste związki chemiczne jak również azeotropy.

1.4.1 Wyznaczanie ilości pólk teoretycznych

Stężenie otrzymanych z rektyfikacji produktów rozdziału zależy od liczby pólk teoretycznych. Półka teoretyczna jest to pojęcie abstrakcyjne, oznaczające miejsce w kolumnie, w którym podczas przepływu oparów i odcieku teoretycznie ustala się równowaga między fazowa. W rzeczywistości równowaga nigdy nie jest osiągana, ale nie jest ona konieczna, ponieważ właśnie brak równowagi stanowi podstawowy warunek procesów dynamicznych. Mając do dyspozycji kolumnę z odpowiednią ilością pólk można całkowicie rozdzielić mieszaninę na składniki. Liczba potrzebnych pólk zależy od właściwości mieszaniny i wymaganej czystości destylatu. Istnieje wiele metod obliczenia ilości pólk teoretycznych, ale najczęściej stosuje się metodę graficzną (np. metoda McCabe i E.W. Thiele), algebraiczną (np. Fenskego) oraz metodę tablicową.

Metoda Graficzna

Aby móc określić liczbę teoretycznych stopni zmian stężenia, czyli liczbę pólk teoretycznych, trzeba posłużyć się linią równowagi oraz tzw. liniami operacyjnymi, które charakteryzują stosunek składu par i cieczy między półkami. Równanie bilansu materiałowego dla kolumny rektyfikacyjnej ma postać:

$$V = O + D \quad (1.3)$$

gdzie: V – liczba moli oparów, O – liczba moli odcieku, D – liczba moli destylatu. Zmiana ilości danego składnika w mieszaninie wyraża się równaniem:

$$V_y = O_x + Dx_D \quad (1.4)$$

gdzie: y – skład par opuszczających daną półkę x – skład flegmy spływającej na tę półkę n z półki n+1 – skład destylatu.

Definiując R jako stosunek liczby moli odcieku zawracającego na kolumnę do liczby moli destylatu ($R = O/D$) oraz podstawiając równanie 1.3 do równania 1.4 otrzymujemy równanie linii operacyjnej:

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1} \quad (1.5)$$

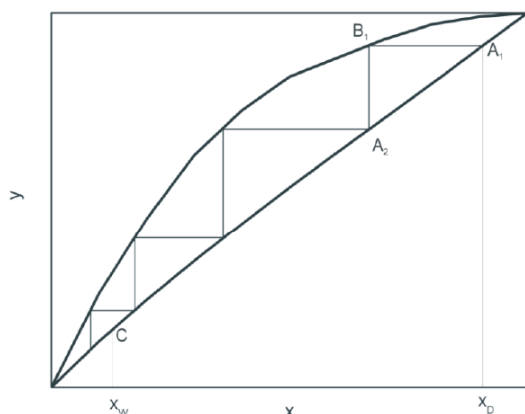


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Równanie linii operacyjnej to równanie prostej $y = ax + b$ o współczynniku kierunkowym oraz wyrazie wolnym. Jeśli rektyfikacja prowadzona jest bez odbioru destylatu, czyli powrót dąży do nieskończoności, wtedy współczynnik kierunkowy linii operacyjnej dąży do jedności:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{R}{R+1} = 1 \quad (1.6)$$

Wówczas linia operacyjna pokrywa się z przekątną kwadratu jednostkowego. Chcąc znaleźć graficznie teoretyczną liczbę pól kolumny rektyfikacyjnej wystarczy wykreślić „schodki” pomiędzy liniami operacyjnymi a krzywą równowagi, tak jak na rysunku 1.4.



Rys. 1.4: Ilustracja metody graficznej

W tym celu z punktu A1 na linii operacyjnej (odpowiadającemu sytuacji, gdy spływająca flegma na taki sam skład jak destylat) kreślimy prostą równoległą do osi odciętych (oś x) aż do jej przecięcia z krzywą równowagi w punkcie B1. Następnie z punktu B1 prowadzimy prostą prostopadłą do osi odciętych aż do jej przecięcia z linią operacyjną w punkcie A2. „Schodek” A1-B1-A2 odpowiada jednej płycie teoretycznej. Tym samym sposobem wykreślamy kolejne „schody” aż do objęcia ostatnim schodkiem punktu C obrazującego skład cieczy wyczerpanej.

Metoda Fenskego

Do obliczenia ilości pól teoretycznych metodą algebraiczną stosuje się równanie Fenskego:

$$\frac{x_D}{y_D} = a^{n-1} \cdot \frac{x_p}{y_p} \quad (1.7)$$

Gdzie: x_D – ułamek molowy składnika bardziej lotnego w destylacie; y_D – ułamek molowy składnika mniej lotnego w destylacie; x_p – ułamek molowy składnika bardziej lotnego w cieczy wyczerpanej (w pogonie); y_p – ułamek molowy składnika mniej lotnego w cieczy wyczerpanej (w pogonie), a – lotność względna wyrażona stosunkiem prężności par obu składników w temperaturze wrzenia, n – ilość pól teoretycznych. Po podstawieniu odpowiednich wartości z równania wylicza się n .



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1.4.2 Sprawność kolumny

Sprawność kolumn półkowych określa się na podstawie stosunku wyznaczonej doświadczalnie ilości półek teoretycznych n_d do ilości półek formalnych n_f .

$$S = \frac{n_d}{n_f} \quad (1.8)$$

W kolumnach, w których nie ma półek (kolumny z wypełnieniem) zmiany składu par i flegmy przebiegają w sposób ciągły od dołu do głowicy kolumny. Pojęcie półki teoretycznej, również w tym przypadku ma zastosowanie ponieważ stanowi wygodne kryterium oceny sprawności kolumny. Wysokość równoważna półce teoretycznej (WRPT), czyli długość odcinka odpowiadającego pojedynczej destylacji idealnej, uzyskuje się przez podzielenie całkowitej wysokości roboczej kolumny przez ilość półek teoretycznych.

$$WRPT = \frac{h}{n} \quad (1.9)$$

Gdzie h - wysokość kolumny [cm] n - ilość półek teoretycznych

2. Literatura

1. E. Bortel "Zarys Technologii Chemicznej" WN PWN, Warszawa 1992,
2. P. W. Atkins „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa 2001,
3. J. Molenda „Technologia chemiczna”, Wyd. Szk. i Ped. Warszawa 1997
4. W. Kuczyński „Podręcznik do ćwiczeń z technologii chemicznej”, PWN, Warszawa 1974
5. M Serwiński "Zasady inżynierii chemicznej i procesowej" WNT, Warszawa 1982

3. Cele dydaktyczne

Po wykonaniu ćwiczeń student powinien znać prawo Raoult'a oraz zakres jego stosowalności i występujące odchylenia, a także przedstawić charakterystykę kolumn rektyfikacyjnych i możliwości ich wykorzystania. Ponadto, umieć określić sprawność kolumny rektyfikacyjnej i wyznaczyć ilość polek teoretycznych.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie OD-1

WYZNACZANIE LICZBY PÓŁEK TEORETYCZNYCH KOLUMN REKTYFIKACYJNYCH

CEL:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie liczby półek teoretycznych oraz WRPT dla kolumny półkowej oraz dla kolumny z wypełnieniem.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Zakres obowiązującego materiału

Mieszaniny idealne i rzeczywiste, prawo Raoult'a, zeotropy i azeotropy, destylacja jako proces jednostkowy, rektyfikacja, rodzaje kolumn rektyfikacyjnych, półki teoretyczne i metody ich wyznaczania, kryteria sprawności kolumny

2. Przebieg Ćwiczenia

Dla wszystkich kolumn wykonać następujące czynności:

1. Zmierzyć długość kolumny rektyfikacyjnej oraz, dla kolumny półkowej, policzyć formalną ilość półek;
2. Przygotować kolumnę:
 - (a) podłączyć przewody i uruchomić chłodnicę
 - (b) do kolby okrągłodennej wlać mieszaninę aceton/woda, dodać kamyczków wrzennych, umieścić kolbę na płaszczu grzejnym
 - (c) zainstalować termometry i pipetę
 - (d) układ podłączyć do prądu (130V) i doprowadzić mieszaninę w kolbie do wrzenia,
 - (e) co 5 minut notować temperaturę w kolbie i u wylotu kolumny, gdy w skraplaczu pojawią się krople uregulować pracę kolumny (przez zmianę natężenia prądu) w taki sposób, aby powstawało 120-140 kropli destylatu na minutę.
 - (f) pozostawić układ na 30 minut.
3. Włączyć refraktometr Abbego (25C) i pozostawić go na 30 minut w celu uregulowania pracy termostatu;
4. Pobrać jednocześnie próbki destylatu i cieczy wyczerpanej;
5. Dla obu pobranych próbek wyznaczyć współczynniki załamania światła;
6. Czynności z dwóch ostatnich punktów powtórzyć do uzyskania trzech powtarzalnych wyników;

3. Opracowanie wyników

Sprawozdanie powinno się składać z następujących części:

1. Wstępu teoretycznego (zakres zostanie każdorazowo podany przez prowadzącego);
2. Opisu przebiegu ćwiczenia oraz zestawienia otrzymanych wyników (w tabeli);
3. Opracowania otrzymanych wyników, w którym należy:
 - obliczyć ilość półek teoretycznych obu badanych kolumn przy pomocy metody graficznej i Fenskego;
 - wyznaczyć WRPT dla wszystkich badanych kolumn oraz dla kolumny półkowej;
4. Dyskusji wyników i wniosków;



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie OD-2

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I REKTYFIKACJA ETANOLU

CEL:

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie fermentacji alkoholowej oraz ocena rozdziału mieszaniny etanolu i wody na drodze destylacji prostej oraz rektyfikacji



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Podstawy teoretyczne

Fermentacja jest to proces oddychania beztlenowego, który występuje u wielu rodzajów bakterii a także niektórych grzybów.

W fermentacji substrat oddechowy ulega rozbiciu i przekształceniu, z wydzieleniem energii. Jeden z produktów rozkładu ulega utlenieniu a drugi redukcji, jest to zatem reakcja dysproporcjonowania. W zależności od produktu końcowego mówimy o fermentacji: masłowej, mlekowej, octowej, alkoholowej itp.

Fermentacja alkoholowa jest przeprowadzana przez drożdże z gatunków: *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces uvarum*, *Kluyveromuces fragilis* i niektóre *Mucoraceae*, oraz niektóre gatunki bakterii: przede wszystkim *Zymomonas mobilis*. W gorzelnictwie, winiarstwie i piwowarstwie wykorzystuje się szczególnie specjalnie wyselekcjonowane szczepy drożdży. O przydatności poszczególnych szczepów decyduje ich odporność na obniżone pH, czy produkty fermentacji. Na przykład *Saccharomyces cerevisiae* mogą wciąż rosnąć przy stężeniu etanolu sięgającym 120 g/l, natomiast do prowadzenia fermentacji są zdolne aż do 200 g/l. Drożdże fermentują heksozy i niektóre oligosacharydy, np. sacharozę, maltozę. Do produkcji etanolu na potrzeby konsumpcyjne wykorzystuje się, w zależności od warunków klimatycznych, różne surowce pochodzenia roślinnego takie jak melasa, ziemniaki, zboża. Drożdże nie rozkładają celulozy ani skrobi, dlatego konieczna jest uprzednia hydroliza wymienionych wielocukrów. W tym celu używa się kwasów mineralnych lub enzymów amylolitycznych, wytwarzanych przez kiełkujące nasiona zbóż lub niektóre drobnoustroje.

Pierwszy etap fermentacji polega na aktywowaniu substratu oddechowego – glukozy, która przekształcana jest do fruktozo 1,6-dwufosforanu w reakcji fosforylacji. Następnie sześciowęglowy związek rozpada się na łańcuchy trójwęglowe. Podczas reakcji glikolizy zredukowany zostaje nośnik wodoru NADH, a wydzielona energia jest magazynowana w ATP podczas fosforylacji substratowej. Kwas pirogronianowy ulega dekarboksylacji, a powstający przy tym aldehyd jest akceptorem wodoru przyjmowanego od NADH. W tej reakcji zachodzi regeneracja utlenionej formy NAD^+ .

Fermentacja prowadzona w środowisku alkalicznym lub w obecności wodorosiarczanu (IV), wiarzącego się z aldehydem octowym, prowadzi do utworzenia glicerolu. Przy zwiększonej dostępności tlenu powstaje kwas octowy. Wszystkie płyny powstające podczas fermentacji przeprowadzonej przez drożdże zawierają tzw. fuzle: propanol, 2-butanodiol, 2-metylopropanol, alkohol amyłowy, (pentanol), alkohol izoamyłowy, (3-metylobutanol). Są to typowe produkty metabolizmu drożdży główne produkty uboczne przemian izoleucyny, leucyny i waliny. Oprócz wymienionych wyżej składników w mieszaninie występują także: metanol, kwas bursztynowy, masłowy, mlekowy, pruski i liczne aldehydy oraz estry.

2. Literatura uzupełniająca

1. H. G. Schlegel "Mikrobiologia ogólna", WN PWN, Warszawa 1996, 332-344,
2. J. Emsley "Przewodnik po chemii życia codziennego", Prószyński i S-ka, Warszawa 1996, 69-98,
3. A. Chmiel "Biotechnologia, Podstawy mikrobiologiczne i technologiczne", WN PWN, Warszawa 1994, 96-105,



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

3. Zakres obowiązującego materiału

Mieszaniny idealne i rzeczywiste, prawo Raoult'a, zeotropy i azeotropy, destylacja jako proces jednostkowy, rektyfikacja, rodzaje kolumn rektyfikacyjnych, półki teoretyczne, fermentacja alkoholowa.

4. Przebieg Ćwiczenia

CZĘŚĆ I

1. **Tydzień przed wykonywaniem ćwiczenia** w porozumieniu z prowadzącym nastawić fermentację: Do dwóch kolb na 500 ml przenieść po: 100 g sacharozy, zalać 200 ml wody destylowanej, wymieszać do rozpuszczenia cukru. Następnie dodać po: 20 g drożdży świeżych lub 3,5 g suchych, oraz dolać po 120 ml wody. Kolby zatkać korkami, uszczelnić parafiną. Po wypełnieniu rurek fermentacyjnych wodą kolby zważyć i pozostawić na tydzień w temperaturze pokojowej. (Postęp reakcji można śledzić ważąc kolby co kilkanaście godzin);

CZĘŚĆ II

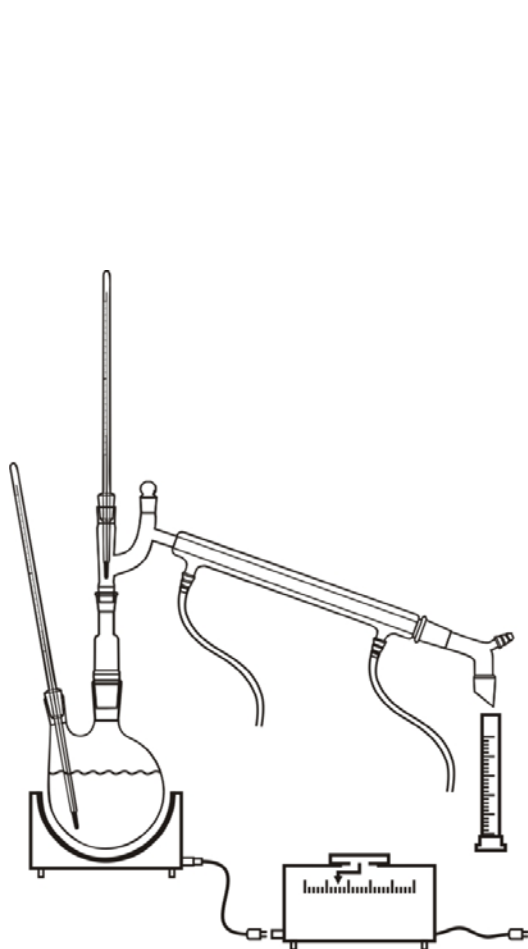
2. Po upływie tygodnia zważyć kolby;
3. Złożyć zestaw do destylacji – przykład aparatury przedstawiono na rys. 1a;
4. Przenieść surówkę z obydwu kolb i dopełnić wodą do około 2/3 objętości (przed podłączeniem kolby z nasadką Claisena dodać świeże kamyczki wrzenne i oczyścić szlif!);
5. Podłączyć przewody i ustalić przepływ wody przez chłodnicę i rozpocząć ogrzewanie zbiornika cieczy surowej (nastawienie autotransformatora od 130 V);
6. Co 5 min notować temperaturę cieczy, pary i ilość odebranego destylatu. Szybkość destylacji (G) wyregulować do około 100 kropli na minutę zmieniając napięcie autotransformatora (U);
7. Zakończyć destylację po osiągnięciu temperatury pary 98°C;
8. Za pomocą piknometru (rys.2) wyznaczyć gęstość względną otrzymanej mieszaniny z dokładnością do 4 miejsc po przecinku, z tablic Windischa odczytać odpowiadające danej gęstości stężenie etanolu, przed właściwym pomiarem należy ustalić masę suchego, pustego piknometru;

CZĘŚĆ III

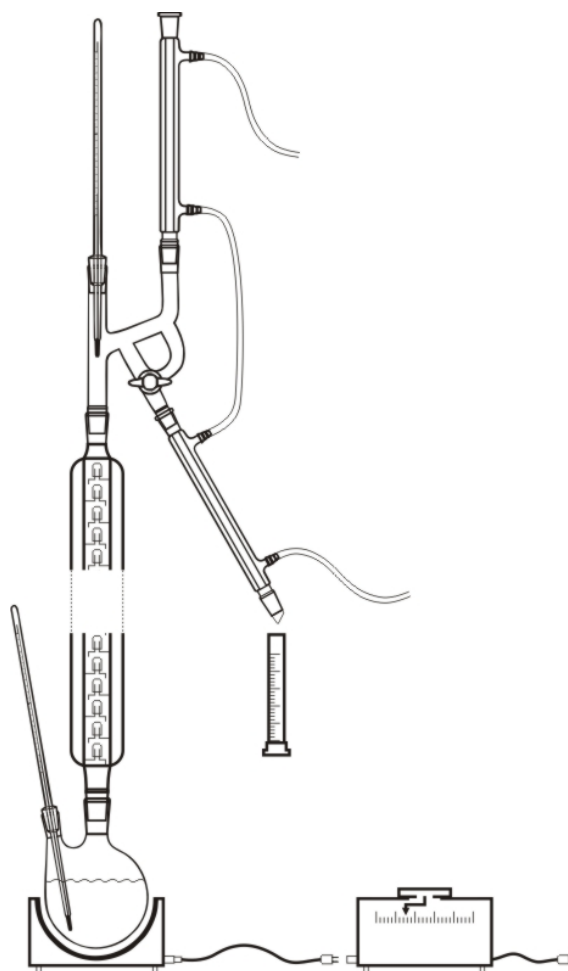
9. Przygotować zestaw do rektyfikacji – przykład aparatury przedstawiono na rys.1.b.;
10. Do kolby przenieść otrzymany destylat i dopełnić wodą destylowaną do około 2/3 objętości (przed podłączeniem kolby z kolumną rektyfikacyjną dodać świeże kamyczki wrzenne i oczyścić szlif!);
11. Podłączyć przewody i ustalić przepływ wody przez układ chłodnic, rozpocząć ogrzewanie zbiornika cieczy surowej (nastawienie autotransformatora od 130 V);
12. Co 5 min notować temperaturę cieczy, pary i ilość odebranego rektyfikatu. Całkowitą szybkość rektyfikacji (G) wyregulować do około 120 kropli na minutę, przy zamkniętej głowicy;
13. Otworzyć głowicę (uchylić **lekko** kranik), ustalić szybkość odbierania rektyfikatu (D) na wartość odpowiadającą liczbie powrotu $R=2$ lub innej podanej przez prowadzącego (jednak nie więcej niż 50 kropli na minutę);
14. Zebrać i przenieść do przygotowanego pojemnika (PRZDEGON) pierwszą partię rektyfikatu zawierającą metanol (około 8% całkowitej objętości destylatu);



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



rys. 1.a.
Zestaw do destylacji prostej.



rys. 1.b.
Zestaw do rektyfikacji.



rys.2.
Piknometr

15. Do cylindra miarowego zebrać rektyfikat;
16. Rektyfikację zakończyć po przekroczeniu temperatury pary 77°C , zamknąć kran głowicy i odłączyć zasilanie;
17. Za pomocą piknometru wyznaczyć gęstość względną otrzymanej mieszaniny z dokładnością do 4 miejsc po przecinku, z tablic Windischa odczytać odpowiadające danej gęstości stężenie etanolu.

5. Opracowanie wyników

Sprawozdanie powinno się składać z następujących części:

1. Wstępu teoretycznego (zakres zostanie każdorazowo podany przez prowadzącego);
2. Opisu przebiegu ćwiczenia oraz zestawienia otrzymanych wyników (w tabeli);



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

3. Opracowania otrzymanych wyników, w którym należy:

- sporządzić krzywe destylacji i rektyfikacji: zmianę temperatury cieczy i pary w funkcji czasu oraz w funkcji ilości odebranego destylatu i rektyfikatu.
- obliczyć wydajność otrzymywania etanolu na każdym z etapów: surówki, destylacji i rektyfikacji

4. Dyskusji wyników i wniosków (należy wyjaśnić na czym polega niedokładność oznaczenia na każdym z etapów). Porównać uzyskane stężenie etanolu z teoretycznie możliwym do uzyskania w procesie rektyfikacji i wyjaśnić rozbieżności.

Tabele pomiarowe:

Destylacja:

t [min]	T_c [° C]	T_p [° C]	V [ml]	G [krople/min]	U [V]
0					
5 itd.					

Rektyfikacja:

t [min]	T _c [° C]	T _p [° C]	V [ml]	G	D	O	R	U [V]
				[krople/min]				
0								
5 itd.								

Podsumowanie wyników:

etap otrzymywania etanolu	stężenie [g etanolu/100 ml]	stężenie [% obj.]	wydajność otrzymywania etanolu [%]
a)			
b)			
c)			



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

TECHNOLOGIA POLIMERÓW (TWORZYW SZTUCZNYCH)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Wstęp

Mieszkaniec Ziemi nie wyobraża już sobie codziennego życia bez polimerów. Polimery są wielkotonażowym produktem przemysłu chemicznego. Ich produkcja sięga ok. 250 mln ton/rok. Do ich syntezy wykorzystuje się reakcje poliaddycji lub polikondensacji. Pierwszym tworzywem syntetycznym był bakelit wytworzony w reakcji fenolu z aldehydem mrówkowym w 1905 r. przez Baekeland'a. Od tego czasu notuje się gwałtowny rozwój tej dziedziny technologii nowych materiałów. W latach 30-ych XX wieku pojawiły się włókna syntetyczne wykonane z poliamidów np. nylon czy też perlon. W tym samym czasie notuje się odkrycia H. Stadingera dotyczące m.in. łańcuchowej budowy celulozy nagrodzone w 1953 r. Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii. Okres ten to powstanie nowej dziedziny naukowej jaką jest *Chemia polimerów*.

2. Literatura

1. E. Bortel, „Wprowadzenie do chemii polimerów”, skrypt UJ,;
2. A. M. Toropcewa, K. W. Białogorodskaja, W. M. Bondarenko, „Laboratoryjnyj praktikum po chimii i technologii vysokomolekurnych sojedinienij”, Leningrad 1972;
3. J. Biernat (red.), „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej”, skrypt PG.
4. A. Kaim, „Identyfikacja odpadów polimerowych” Z-d Techn. Chem., skrypt UW.

3. Zakres obowiązującego materiału

Monomery, warunki, jakie musi spełniać cząsteczka by mogła uczestniczyć w polireakcji, polimeryzacja – różne jej mechanizmy, inicjatory, oznaczanie wiązań podwójnych, polikondensacja i kinetyka tej reakcji, poliestryfikacja, surowce (substraty), metody laboratoryjne i przemysłowe otrzymywania polimerów, morfologia makrocząsteczek, sieci polimerowe, masa cząsteczkowa, stopień konwersji, właściwości fizykochemiczne i użytkowe syntezowanych polimerów.

4. Cele dydaktyczne

Cykl trzech ćwiczeń ma na celu wykazanie różnic w sposobach otrzymywania oraz właściwości fizykochemicznych wynikających z warunków syntezy, a także budowy makrocząsteczek.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie P-1

POLIMERYZACJA RODNIKOWA AKRYLOAMIDU. OTRZYMYWANIE HYDROŻELI

CEL:

Celem ćwiczenia jest synteza akryloamidu metodą reakcji polimeryzacji rodnikowej z udziałem odczynników sieciujących oraz zbadanie podstawowych właściwości fizykochemicznych otrzymanego polimeru.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Odczynniki:

akryloamid (AAm), N-metylenobisakryloamid (NMBA), układ inicjujący, mianowany wodny roztwór 0,1 M KBrO_3/KBr (Br_2), wodny roztwór KI (10%-wag), wodny roztwór H_2SO_4 (~25%-wag), mianowany roztwór wodny 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, skrobia, roztwór NaCl (0,9%-wag), roztwór mocznika (0,5 %-wag), argon.

2. Aparatura i szkło laboratoryjne:

łaźnia wodna, termometr do 100°C, reaktor zamykany (pojemność ok. 100 g), biurety, pipety, erlenmajerki z doszlifowanym korkiem, kolby miarowe, zamykane pojemniki plastikowe.

3. Synteza:

Szczegółową recepturę podaje asystent.

Należy obliczyć ilości odpowiednich reagentów w gramach biorąc do syntezy: 0,1 – 0,15 mola akryloamidu, AAm, w postaci wodnego roztworu o stężeniu ok. 15%-wag. przy założeniu molowego stosunku inicjatora [I] do monomeru [M] wynoszącego 0,01 – 0,1 oraz molowego stosunku odczynnika sieciującego [NMBA] do monomeru [AAm] wynoszącego 0,001 – 0,01. Odważone reagenty (z dokładnością do 0,01g) umieszcza się w reaktorze i przedmucha argonem przez okres ok. 2 min. Następnie zamyka się reaktor i umieszcza go w łaźni wodnej o temperaturze 70°C. Reakcję prowadzi się przez ok. 2 godz.

W czasie trwania reakcji oznacza się stężenie monomerów w mieszaninie reakcyjnej. W tym celu przed przedmuchiwaniem argonem należy pobrać ilościowo do erlenmajerki z doszlifowanym korkiem próbkę roztworu z reaktora w ilości takiej by zawierała ok. 0,001 mola wiązań podwójnych. Do naważki dodajemy pipetą 25 mL mianowanego roztworu bromku z bromianem potasu, następnie cylindrem miarowym ok. 10 mL roztworu kwasu siarkowego (celem zapewnienia odpowiedniego pH oznaczanej mieszaniny), szczelnie zamykamy erlenmajerkę i umieszczamy ją w szafce laboratoryjnej bez dostępu światła. Po upływie 30 min. do erlenmajerki dodajemy cylindrem miarowym 10 mL roztworu KI i rozpoczynamy miareczkowanie roztworem tiosiarczanu sodu. Po osiągnięciu jasnosłomkowego zabarwienia dodajemy ok. 2 cm³ świeżo przygotowanego roztworu skrobi i miareczkujemy do momentu trwałego odbarwienia się roztworu miareczkowanego. Wzór do obliczenia zawartości wiązań podwójnych należy wyprowadzić na podstawie sekwencji reakcji chemicznych zachodzących w miareczkowanej mieszaninie.

Po upływie 2 godz. trwania reakcji polimeryzacji produkt w postaci żelu dzielimy na trzy części umieszczając je po wcześniejszym zważeniu w zamykanych pojemnikach o objętości ok. 100 cm³. Pojemniki należy opisać, a umieszczony w nich polimer zalać: wodą destylowaną, roztworem soli fizjologicznej (0,9 %-wag. r-r wodny NaCl), roztworem wodnym mocznika o stężeniu 0,5 %-wag. Tak przygotowane próbki, szczelnie zamknięte pozostawiamy do następnych ćwiczeń. Po tygodniu próbki odsączamy i ważymy. Na podstawie znajomości stężenia monomeru w mieszaninie reakcyjnej i przy założeniu całkowitego przereagowania monomeru obliczamy zawartość suchego polimeru w próbce oraz chłonność C polimeru zdefiniowaną jako: ilość rozpuszczalnika w g przypadająca na 1g suchego polimeru.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4. Opracowanie wyników

- obliczenie zawartości polimeru w próbkach,
- wyznaczenie chłonności C polimeru dla różnych rozpuszczalników,
- wyciągnięcie wniosków dotyczących wpływu stopnia usieciowania (zawartość środka sieciującego w polimerze) i rodzaju rozpuszczalnika na chłonność polimeru. W tym celu należy porównać wyniki z wynikami osiągniętymi przez pozostałe grupy.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie P-2

OTRZYMYWANIE POLIESTRÓW METODĄ POLIKONDENSACJI

CEL:

Celem ćwiczenia jest synteza poliestrów metodą polikondensacji oraz zbadanie możliwości różnych aplikacji otrzymanych polimerów.

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Odczynniki:

glikol etylenowy, glikol dietylenowy, gliceryna, bezwodniki kwasowe: maleinowy i ftalowy, kwasy dikarboksylowe adypinowy lub cytrynowy, r-r wodny KOH (0,1M), fenoloftaleina, aceton.

2. Aparatura i szkło laboratoryjne:

łaźnia piaskowa, autotransformator, reaktor otwarty ceramiczny, erlenmajerki, biurety, pipety, kolby miarowe, szkiełka zegarkowe, pręciki szklane.

3. Sposób przeprowadzenia syntezy.

Szczegółową recepturę podaje asystent. Należy obliczyć ilości odpowiednich reagentów w gramach biorąc do syntezy: 0,15 – 0,25 mola bezwodnika kwasowego lub kwasu wielokarboksylowego, stechiometryczną ilość alkoholu wielowodorotlenowego. Do reaktora ceramicznego odważamy na wadze technicznej reagenty i umieszczamy reaktor w łaźni piaskowej o temperaturze ok. 180 °C. W momencie, po stopieniu mieszaniny reakcyjnej (należy odnotować godzinę), pobieramy z reaktora naważkę analityczną (0,3 – 0,4 g) do erlenmajerki, rozpuszczamy ją w 20 cm³ acetonu i miareczkujemy roztworem wodnym KOH wobec fenoloftaleiny w celu wyznaczenia liczby kwasowej, LK. Liczba kwasowa żywicy definiowana jest jako ilość miligramów KOH potrzebna do zobojętnienia 1 grama poliestru. W celu śledzenia postępu polikondensacji pobieramy z reaktora naważki analityczne mieszaniny reakcyjnej co ok. 20 min., każdorazowo odnotowując czas pobrania próbki. Całkowity czas trwania reakcji wynosi ok. 2,5 godz. W momentach pobierania próbek należy opisać wygląd reagentów tj. barwność, lepkość, ciągliwość, szybkość rozpuszczania w acetonie.

4. Opracowanie wyników

- przedstawić zależność stopnia konwersji p, obliczonego na podstawie wyznaczonych LK, od czasu trwania reakcji $p = f(t)$,
- obliczyć średnie liczbowe masy cząsteczkowe syntezowanego poliestru.
- sformułować wnioski wynikające ze składu mieszaniny reakcyjnej, jej właściwości w trakcie reakcji i możliwości tworzenia nitek. W tym celu należy porównać wyniki z wynikami osiągniętymi przez pozostałe grupy.

Wszystkie wyniki należy zestawić w tabeli.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie P-3

IDENTYFIKACJA TWORZYW SZTUCZNYCH

CEL:

Celem ćwiczenia jest identyfikacja polimerów na podstawie określenia podstawowych właściwości fizykochemicznych badanych tworzyw.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Znaczenie praktyczne badania.

W laboratoriach specjalistycznych, prowadzących badania naukowe lub kontrolne w dziedzinie tworzyw sztucznych, w zasadzie rzadko zachodzi konieczność rozpoznania jakiegoś tworzywa, wynikająca z planowanej działalności tego laboratorium. Rozpoznanie nieznanego tworzywa przez pracownika nie będącego specjalistą w zakresie tworzyw sztucznych, jest trudne i wymaga posługiwania się kluczem ujętym w postaci opisowej lub odpowiednią tablicą.

Konieczność przeprowadzenia szczegółowej analizy jakościowej i ilościowej tworzyw sztucznych zdarza się rzadko, a sytuacje, w których taka konieczność zachodzi są na ogół nietypowe. Stosowane metody analityczne są skomplikowane i mało usystematyzowane.

Dla rozpoznania tworzyw w wielu sytuacjach powinny się okazać wystarczające omówione poniżej metody identyfikacji.

2. Metody badania

Znane są dwa podstawowe systemy postępowania przy rozpoznawaniu tworzyw sztucznych. Jedna z nich polega na działaniu odczynników chemicznych i rozpuszczalników, traktując inne obserwacje jako pomocnicze. Drugi, omówiony poniżej, polega na wstępnej eliminacji na podstawie wyglądu zewnętrznego, na badaniu systematycznym przez pirolizę i spalanie próbki oraz na badaniu uzupełniającym za pomocą rozpuszczalników i odczynników chemicznych, oznaczaniu jakościowym różnych pierwiastków oraz oszacowaniu ciężaru właściwego.

a. Wygląd zewnętrzny – obserwacje organoleptyczne

Wygląd zewnętrzny tworzywa jest niejednokrotnie tak silnie związany z jego rodzajem, że można na pierwszy rzut oka zawęzić poszukiwania do bardzo niewielu tworzyw. Na przykład celuloid potarty ręką lub o ubranie wydziela charakterystyczny, dla niego tylko zapach kamfory. Natomiast wyroby z polistyrenu rzucone na płytę stołu dają charakterystyczny brzęczący szklano-metaliczny odgłos, podczas gdy inne tworzywa dają odgłos głuchy. Polistyren i polipropylen w dotyku przypominają parafinę.

W Tab.2. podano najbardziej charakterystyczne przypadki takiej eliminacji. Tablica ta ma charakter przykładowy i orientacyjny, nie należy więc podanych w niej informacji traktować jako rozstrzygających. Należy także mieć na uwadze, że wyroby z tworzyw sztucznych nie są czystymi polimerami. Bardzo często zawierają dodatki uszlachetniające.

b. Prażenie w rurce szklanej (piroliza)

Do obserwacji zachowania się tworzywa podczas prażenia najlepiej posłużyć się rurką szklaną, ponieważ w ten sposób ogranicza się dostęp powietrza do ogrzanej próbki oraz umożliwia dogodną obserwację i badanie powstających gazów, par i dymów. Rurka powinna mieć grubość ołówka tj. ok. 6 mm, średnicę wewnętrzną 4-5 mm, długość ok. 6 cm. Do rurki, zatopionej z jednej strony wprowadza się rozdrobnione tworzywo w takiej ilości, aby zajęło w rurce wysokość 1-2 cm, po czym lekko ubija się go



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
pręcikiem, albo stuka rurką o powierzchnię stołu. Rurkę ujętą w szczypce wprowadza się do płomienia palnika i obserwuje zachowanie się próbki. Mogą wystąpić następujące przypadki (Tab.3., kolumna 3-9):

- a) próbka topi się,
- b) próbka rozkłada się,
- c) próbka topi się, a następnie rozkłada,
- d) próbka ciemnieje, rozkłada się, a następnie topi.

Mogą wystąpić również inne zjawiska, które opisano w kolumnie 7.

Charakterystyczne dla poszczególnych tworzyw jest pH powstających gazów. Dla uproszczenia wyróżnia się cztery zakresy odczynu (kolumna 8-11): alkaliczny, obojętny, słabo kwaśny, silnie kwaśny. Sposób postępowania przy określaniu odczynu wydzielających się gazów jest następujący: do wlotu rurki szklanej z prażoną próbką przykładą się zwilżony wodą destylowaną papierek wskaźnikowy.

Produkty lotne powstające podczas prażenia mogą mieć również charakterystyczny dla poszczególnych tworzyw zapach, co uwzględniono w kolumnie 17 (Tab.3.).

Aby wszystkie wymienione zjawiska mogły wyraźnie wystąpić i być zarejestrowane, należy ogrzewanie próbki przeprowadzać stopniowo (powoli). Nie powinno się więc trzymać rurki bez przerwy w silnym płomieniu palnika, lecz stosować płomień łagodny, albo co chwilę wyjmować rurkę z płomienia i obserwować zachodzące zjawiska.

c. Badania palności za pomocą otwartego płomienia

Małą próbkę rozdrobnionego tworzywa przykładą się na miedzianym pręciku do nieświecącego, możliwie małego płomienia palnika gazowego, tak aby płomień dotknął próbki. Obserwuje się zjawiska zachodzące w bezpośrednim kontakcie z płomieniem, następnie wyjmuje się próbkę z płomienia i obserwuje dalej. Jeżeli próbka zapali się należy płomień zdmuchnąć i obserwować powstające dymy, następnie określić ich zapach oraz wygląd pozostałości (popiołu).

Należy przy tym zarejestrować:

1. Czy tworzywo się pali, czy pali się w płomieniu palnika, ale gaśnie po wyjęciu z niego, czy zapalone ponownie pali się dalej samo, czy pali się samo gwałtownie (Tab.3., kolumny 12-15).
2. Rodzaj płomienia tworzywa (świecący, kopczący), barwę płomienia i układ barw (np. obwódka barwna), czy płomień iskrzy itp. (kolumna 16).
3. Czy tworzywo topi się, kapie kroplami lub ciągnie w nitki bądź zwęglą się z białym brzegiem, pęcherzykuje, rozwarstwia itp. (kolumna 16).
4. Jaka jest woń próbki po zgaszeniu (kolumna 17).

d. Zachowanie się tworzywa wobec rozpuszczalników organicznych i w wodzie

Niewielką próbkę umieszcza się w probówce, zalewa kilkoma mililitrami rozpuszczalnika, a następnie wstrząsa obserwując jej zachowanie (pęcznienie, żelowanie, rozpuszczanie) na zimno i na gorąco (kolumna 18). Należy także obserwować czy próbka tonie czy też pływa po powierzchni rozpuszczalnika. Na tej podstawie można oszacować ciężar właściwy tworzywa.

Próbek z rozpuszczalnikami palnymi nie wolno ogrzewać otwartym płomieniem palnika!



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

e. Określenie typu polimeru na podstawie jego gęstości

W laboratoriach przemysłowych oznaczenie gęstości polimeru (tworzywa) wykonuje się wg odpowiednich norm (np. ASTM D792, ISO 1183), często przy pomocy tzw. wagi Mettlera. W ćwiczeniu gęstość tworzywa (polimeru) oznacza się (szacuje) obserwując zachowanie się próbki w kilku rozpuszczalnikach o znanej gęstości. Zanotować jak zachowuje się próbka polimeru w kolejnych rozpuszczalnikach, tj., w których próbka pływa, a w których tonie. W Tabeli 1 zamieszczono gęstości tworzyw (polimerów).

3. Opracowanie wyników

Należy opisać podstawowe właściwości fizykochemiczne, które doprowadziły do wytypowania na ich podstawie grupy polimerów.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela 1. Klasyfikacja polimerów na podstawie ich gęstości

Gęstość, [g/cm ³]	Nazwa polimeru	Gęstość, [g/cm ³]	Nazwa polimeru
< 1	Polistyren spieniony	1,17-1,20	Poliocetan winylu
0,80	Kauczuk silikonowy (w zależności od napełnienia, np. krzemionką do 1,25)	1,18-1,24	Propionian celulozy
0,83	Polimetylopenten	1,19-1,35	Zmiękczone (plastyfikowany) PCW (ok. 40% plastyfikatora)
0,85-0,92	Polipropylen	1,20-1,22	Poliwęglan (z bisfenolu A)
0,89-0,93	Polietylen wysokociśnieniowy (PELD)	1,20-1,26	Usieciowane poliuretany
0,91-0,92	Polibuten-1	1,26-1,28	Żywice fenolowo-formaldehydowe (nienapełnione)
0,91-0,93	Poliizobutylen	1,21-1,31	Polialkohol winylowy
0,92-1,0	Kauczuk naturalny	1,25-1,35	Octan celulozy
0,94-0,98	Polietylen niskociśnieniowy (PEHD)	1,30-1,41	Żywice fenolowo-formaldehydowe (napełnione napełniaczami organicznymi)
1,01-1,04	Nylon 12 (poliamid 12)	1,3-1,4	Polifluorek winylu
1,03-1,05	Nylon 11 (poliamid 11)	1,34-1,40	Celuloid
1,04-1,06	Kopolimer akrylonitryl butadien - styren (ABS)	1,38-1,41	Poli(tereftalan etylenu) (PET)
1,04-1,08	Polistyren (PS)	1,38-1,41	Twardy PCW
1,05-1,07	Polioksyfenylen	1,41-1,43	Polioksymetylen (poliformaldehyd)
1,06-1,10	Kopolimer styren-akrylonitryl (SAN)	1,47-1,52	Żywice mocznikowe napełniaczami melaminowo – formaldehydowe (napełnione napełniaczami organicznymi)
1,07-1,09	Nylon 6,10 (poliamid 6,10)	1,47-1,55	Chlorowany PCW
1,12-1,15	Nylon 6 (polikaprolaktam)	1,5-2,0	Fenoplasty i aminoplasty napełnione napełniaczami organicznymi
1,13-1,16	Nylon 6,6 (poliamid 6,6)	1,7-1,8	Polifluorek winylidenu
1,1-1,4	Żywice epoksydowe, nienasycone żywice poliestrowe	1,5-2,9	Żywice poliestrowe i epoksydowe napełnione włóknem szklanym
1,14-1,17	Poliakrylonitryl	1,86-1,88	Polichlorek winylidenu
1,15-1,25	Acetomaślan celulozy	2,1-2,2	Politrifluoromonochloroetylen
1,16-1,20	Polimetakrylan metylu	2,1-2,3	Politetrafluoroetylen



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela 2. Rozróżnianie tworzyw sztucznych na podstawie wyglądu i właściwości zewnętrznych.

Lp.	Postać, wygląd i własności zewnętrzne tworzywa	Tworzywo lub grupa tworzywa
1	Tworzywo przezroczyste, bezbarwne lub zabarwione	może być: polistyren (kształtki małe), polimetakrylan metylu (kształtki, płyty, bloki), celuloza regenerowana (folie, włókna), octan celulozy (folie, cienkie płyty, włókna, kształtki), poliwęglany (kształtki, płyty); polichlorek winylu suspensyjny (folie, profile i rurki wytłaczane), polietylen (tylko bardzo cienkie folie), wyjątkowo poliamidy i nie napełnione aminoplasty
2	Tworzywo przeświecające, ale nie całkowicie przezroczyste	może być: jak w poz. 1, ale wypełnione, albo polietylen polipropylen (folie – kształtki wtryskowe, profile i rurki wytłaczane, granulaty wtryskowe), aminoplasty (w cienkich warstwach) napełnione celulozą
3	Termoutwardzalne wypraski lub tłoczywa o jasnych czystych barwach	mogą być: aminoplasty nie mogą być: fenoloplasty
4	Folie	może być: celuloza regenerowana (celofan, tomofan), polietylen, polichlorek winylu zmiękczone lub folie sztywne z polichloroku niezmiękczonego; rzadziej: poliamidy, octan celulozy, polistyren, poliwęglany nie mogą być: żadne tworzywa usieciowane, jak feno- i aminoplasty itp.
5	Włókna	może być: celuloza regenerowana, poliamidy, octan celulozy, sztuczna wełna (lanital), poliestry liniowe nie mogą być: jak w poz. 4
6	Pianki (poroplasty) a) sztywne nietermoplastyczne	mogą być: fenoloplasty (barwa ciemna: brunatno różowa, brunatno czerwona, brązowa itp.), aminoplasty (barwa jasna, przeważnie biała), usieciowane poliuretany (barwa jasna lub dowolna), celuloza regenerowana (niezupełnie sztywna, nietermoplastyczna, po zwilżeniu wodą znacznie wiotczeje)
	b) elastyczne termoplastyczne	może być: spienione (ekspandowane) polichlorek winylu (nieplastyfikowany lub uplastyczniony, barwa biała, kremowa lub szaro-żółta), poliuretany (białe, przeświecające lub o barwie dowolnej), polistyren (śnieżno – białe)



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela 2. Rozróżnianie tworzyw sztucznych na podstawie wyglądu i właściwości zewnętrznych.

Lp.	Postać, wygląd i własności zewnętrzne tworzywa	Tworzywo lub grupa tworzywa
7	Profile miękkie, rurki, żyłki	może być: zmięczony polichlorek winylu (barwy różnej – od białej do czarnej), polietylen, polipropylen, teflon (mają barwę mleczną i przeświecającą), rzadziej poliamidy, (żyłki bezbarwne mleczne, przeświecające lub różnobarwne), azotan-, octan- i octanomaślan celulozy (mogą mieć barwę różną) nie mogą być: wszystkie tworzywa termo- i chemoutwardzalne
8	Profile sztywne, rury (długie, wytłaczane)	może być: nieplastyfikowany polichlorek winylu, tzw. Winidur, (barwa na ogół czerwona, czerwono-brunatna, brązowa lub popielata) nie mogą być: wszystkie tworzywa termo- i chemoutwardzalne oraz tworzywa wybitnie plastyczne
9	Armatura sanitarna (wodno – kanalizacyjna)	mogą być: poliamidy (na ogół barwy jasnej szaro-kremowej, przeświecające w cienkich warstwach), nieplastyfikowany polichlorek winylu (przeważnie barwy czerwonej), używany głównie jako armatura chemoodporna
10	Laminaty z nośnikiem papierowym (płyty) lub tekstylnym (płyty, albo krótkie rury) lub elementy wykrawane z płyt, barwa żółto-brunatna do brązowej	mogą być: fenoloplasty; niekiedy wypraski z tłoczyw fenolowych skrawkowych (duże skrawki tekstylne, np. bawełniane, przypominające strukturą laminaty)
11	Laminaty dekoracyjne o barwach żywych lub wzorzyste	mogą być: aminoplasty (mogą mieć wewnątrz ciemniejszy rdzeń z laminatu fenolowo – formaldehydowego, z płyty pilśniowej, paździerzowej itp.) nie mogą być: fenoloplasty i inne tworzywa
12	Laminaty zbrojone matą lub tkaniną szklaną	mogą być: laminaty epoksydowo- lub poliestrowo-szklane niebarwione, barwy żółtawej lub barwione na różne barwy, na ogół przeświecające – często płyty faliste – w cienkich warstwach, pod światło widoczna struktura nośnika
13	Kity chemoodporne, napełnione	mogą być: żywice fenolowo-formaldehydowe, epoksydowe, poliestrowe, rzadziej furanowe i poliuretanowe



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela 2. Rozróżnianie tworzyw sztucznych na podstawie wyglądu i właściwości zewnętrznych.

Lp.	Postać, wygląd i własności zewnętrzne tworzywa	Tworzywo lub grupa tworzywa
14	Żywice ciekłe lub stałe a) barwy żółtawej (nienapełnione) b) ciemne (nienapełnione)	mogą być: żywice fenolowe lane (stałe), żywice poliestrowe i epoksydowe (ciekłe nieutwardzone lub stałe utwardzone – niektóre żywice epoksydowe nieutwardzone mogą być stałe, ale termoplastyczne) lub kleje mocznikowe (bezbarwne, przeważnie w roztworze, czasem białe proszki rozpuszczalne w wodzie, mają wyraźny zapach formaliny); ciekłe żywice poliestrowe – zapach styrenu, fenolowe – zapach fenolu, żywice fenolowe (przeważnie rezolowe) – zapach fenolu
15	Płyty niewarstwowe i elementy wykrawane z płyt	może być: azotan celulozy – celuloid (przy potarciu charakterystyczny zapach kamfory, barwy różne), octan celulozy (bezbarwny lub barwy różne), polimetakrylan metylu (bezbarwny, przeźroczysty lub przeźroczysty barwiony, rzadziej pigmentowany), polichlorek winylu nieplastyfikowany, tzw. Winidur (barwy czerwono-brunatnej lub rzadziej o innych barwach), poliwęglany, galalit, tzw. sztuczny róg (barwy różnej)
16	Płyty bezbarwne i przeźroczyste o dużej grubości, grube odlewy	może być: polimetakrylan metylu
17	Odlewy grube, o ciężarze do kilku kilogramów a) w cieńszych warstwach przeźroczyste, ale żółtawe b) nieprzeźroczyste	mogą być: nienapełnione odlewy żywic poliestrowych i epoksydowych mogą być: jak w poz. 17a, ale napełnione oraz poliamidy formowane przetłocznice pod ciśnieniem gazu nie mogą być: wypraski z tłoczyw (fenoloplasty, aminoplasty), wypraski termoplastyczne otrzymywane wtryskowo (rzadko przekraczają masę 0,5 kg)
18	Granulaty wtryskowe a) różne b) bezbarwne, ale przeświecające (mleczne) c) jak w pozycji b, lecz w dotyku przypominające parafinę	może być: polistyren, polietylen, polipropylen, poliamidy, octan celulozy, octanomaślan celulozy polietylen, polipropylen poliamidy polietylen lub polipropylen (pływają w wodzie)



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela 3		Zachowanie się próbki podczas ogrzewania w racie				Określenie występujących objawów				Zachowanie się tworzących podczas ogrzewania w płamieniu				Wzrost płamienia	Zapach wydzielających się gazów podczas ogrzewania w racie lub po zaparciu, zapachowej płamienia próbki	Zachowanie się tworzących podczas ogrzewania w racie lub po zaparciu, zapachowej płamienia próbki	Opis	Ciepota właściwa
Lp	Reakcja tworząca	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się	Łopka się
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1	Regulacyjny																	
2	Regulacyjny																	
3	Wykrywanie																	
4	Regulacyjny																	
5	Regulacyjny																	
6	Wykrywanie																	
7	Regulacyjny																	
8	Regulacyjny																	
9	Regulacyjny																	
10	Regulacyjny																	
11	Regulacyjny																	
12	Regulacyjny																	
13	Regulacyjny																	
14	Regulacyjny																	



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela 3 cd.		Zachowując się podjąć podjęcie ograniczenia w planowaniu				Odczyt wyodrębnionych				Wzrost planowania					Zachowując się podjąć podjęcie ograniczenia w planowaniu		Ciepło stabilizacji długości	
Lp.	Realizacja inwestycji	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
15	Politechnika (współfinansowanie)	00	x			rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład	2,1 - 2,3
16	Politechnika (współfinansowanie)	00	x			rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		2,3
17	Politechnika					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,80
18	Politechnika (współfinansowanie)					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		4)
19	Politechnika (współfinansowanie)					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		5)
20	Politechnika (współfinansowanie)					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,14 - 1,38
21	Politechnika (współfinansowanie)					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,25 - 1,32
22	Politechnika (współfinansowanie)					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,3
23	Politechnika (współfinansowanie)					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,19
24	Politechnika					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,4
25	Politechnika					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,33 - 1,37
26	Politechnika (współfinansowanie)					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		1,3
27	Politechnika					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		
28	Politechnika					rozkład i rozkład									nie paki, nie rozkład	nie paki, nie rozkład		

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

[illegible]

- 1) Zwiększenie zużycia oleju lub paliwa napędzających;
- 2) Zwiększenie zużycia energii w postaci prądu elektrycznego o określone wartości;
- 3) Podwyższenie 0,9 – 0,9%, podwyższenie zużycia energii, podwyższenie zużycia 0,04 – 0,06;
- 4) Zwiększenie zużycia energii w celu zwiększenia zużycia energii;
- 5) Zwiększenie zużycia energii w celu zwiększenia zużycia energii.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Znaki informacyjne zamieszczane na opakowaniach z tworzyw sztucznych

politereftalan etylenu

1
PET

lub



PET

lub



PET

polietylen dużej gęstości

2
HDPE

lub



HDPE

lub



HDPE

lub

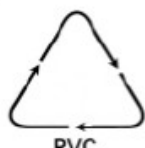


PEHD

polichlorek winylu

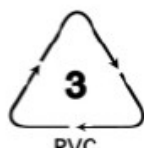
3
PVC

lub



PVC

lub

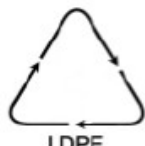


PVC

polietylen małej gęstości

4
LDPE

lub



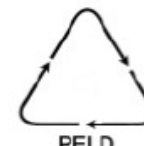
LDPE

lub



LDPE

lub

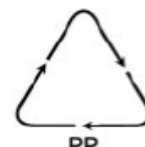


PELD

polipropylen

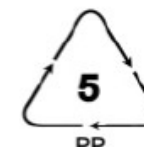
5
PP

lub



PP

lub

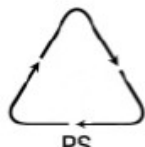


PP

polistyren

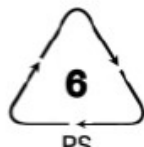
6
PS

lub



PS

lub

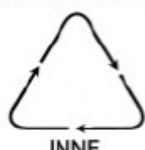


PS

inne tworzywa sztuczne i laminaty folii z tworzyw sztucznych

7
INNE

lub



INNE

lub



INNE



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

PODSTAWY PROCESÓW KATALITYCZNYCH I ADSORPCYJNYCH





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

A. KATALIZA

W roku 1836 szwedzki uczyony Jöns Jacob Berzelius wprowadził termin „kataliza” na określenie zjawiska zwiększenia szybkości reakcji obserwowanych przez wielu badaczy na początku XIX wieku. Termin ten, pochodzący od greckiego słowa καταλυσις, oznaczającego rozłożenie lub rozprzężenie, miał wg Berzeliusa kojarzyć się z przełamywaniem sił hamujących reakcję chemiczną. Obecnie przyjmuje się, że kataliza to zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i/lub skierowaniu jej na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do różnych produktów, pod wpływem katalizatora. Katalizator oddziałuje z substratami reakcji tworząc nietrwałe połączenia przejściowe, nie jest jednak zużywany w reakcji i nie występuje w jej równaniu stechiometrycznym. Katalizator nie zmienia położenia równowagi chemicznej układu, a jedynie wpływa na szybkość jej osiągnięcia. Sam albo nie zmienia się chemicznie w czasie reakcji albo zmiany te są znikome w porównaniu z ilościami substratów przetworzonych w czasie reakcji.

Aktywność katalizatora jest wielkością charakteryzującą układ reakcyjny. Terminem tym określa się zazwyczaj różnicę między szybkością reakcji zachodzącej w obecności katalizatora i bez niego. Przy porównywaniu działania różnych katalizatorów tej samej reakcji, za miarę aktywności przyjmuje się albo stopień przereagowania (konwersji) substratów, albo temperaturę, przy której stopień konwersji osiąga tą samą wartość, albo wartość energii aktywacji.

Selektywność katalizatora to stosunek ilości jednego z kilku możliwych produktów reakcji do całkowitej ilości produktów. Można ją także zdefiniować jako stosunek liczby moli substratu przekształconego od pożądanego produktu, do całkowitej ilości moli przereagowanego substratu.

Centra aktywne to ta część powierzchni katalizatora, która bierze aktywny udział w reakcji. Są to pojedyncze atomy, lub grupy atomów, które tworzą wiązania z cząsteczkami reagującej substancji w procesie powstawania produktu przejściowego lub kompleksu aktywnego. Rolę centrów aktywnych mogą spełniać np. atomy narożne, deficyty punktowe, defekty liniowe sieci krystalicznej, itp. Ze względu na charakter chemiczny można je podzielić na centra kwasowe i zasadowe (typu Brønsteda lub Lewisa) oraz centra redoksowe.

Jeżeli katalizator występuje w tej samej fazie co reagenty mówimy o katalizie **homogenicznej**, jeśli w różnej – o **heterogenicznej**. Większość reakcji katalitycznych stosowanych w praktyce przeprowadza się w układzie heterogenicznym ciało stałe (katalizator) – gaz (substraty i produkty reakcji). Reakcja katalityczna w takim układzie zachodzi na powierzchni ciała stałego, a jej szybkość jest proporcjonalna do wielkości tej powierzchni. Reakcja ta jest procesem złożonym z kilku etapów, zależnych nie tylko od właściwości samego katalizatora, ale całego układu. Całkowita szybkość procesu jest określona przez etap najwolniejszy (limitujący). Do etapów reakcji katalitycznej należy:

1. transport substratów z wnętrza fazy gazowej do powierzchni katalizatora
 - a. dyfuzja substratów w porach katalizatora w przypadku materiałów porowatych
2. chemisorpcja substratu lub substratów na powierzchni katalizatora



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

3. reakcja powierzchniowa
4. desorpcja produktów z powierzchni katalizatora
5. transport produktów do wnętrza fazy gazowej

Katalizatory heterogeniczne stanowią jedno– lub wielofazowe układy ciał stałych. W zależności od przeznaczenia mogą występować w formie proszków, granulek, warstw, monokryształów, itp. Ich charakterystyka obejmuje zatem opis struktury (rodzaju i rozkładu atomów lub jonów) oraz tekstury (geometrii cząstek katalizatora oraz rozkład pustych przestrzeni - porów).

Często, w celu zwiększenia powierzchni aktywnej katalizatora, osadza się go na nośniku. Rodzaj nośnika zależy od typu reakcji oraz warunków prowadzenia procesu.

B. ADSORPCJA

Aby opisać zjawisko adsorpcji należy przede wszystkim sprecyzować charakter oddziaływań między cząsteczkami substancji adsorbowanej i fazy stałej, ponieważ cząsteczki i atomy mogą przyłączyć się do powierzchni ciała stałego na dwa sposoby: fizyczny i chemiczny

W procesie **fizysorpcji** między adsorbentem i adsorbentem główną rolę odgrywają oddziaływania typu van der Waalsa. Mają one długi zasięg, ale są słabe, zatem energia uwolniona w trakcie fizysorpcji cząsteczek jest tego samego rzędu co entalpia kondensacji. Szybkość adsorpcji fizycznej jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbentu ku powierzchni.

W procesie **chemisorpcji** cząsteczki lub atomy łączą się z powierzchnią tworząc wiązanie chemiczne. Na powierzchni adsorbentu może ulec adsorpcji chemicznej maksymalnie taka ilość adsorbentu, jaka wystarcza do pokrycia jej warstwą monomolekularną.

Zaadsorbowany gaz znajduje się w równowadze dynamicznej z fazą gazową, a stopień pokrycia powierzchni ciała stałego zależy od ciśnienia tego gazu (p). **Stopień pokrycia θ** definiuje się jako ilość substancji zaadsorbowanej na próbce w danym momencie (a) do maksymalnej ilości adsorbentu, która może ulec sorpcji na badanym materiale ($a_{\max}$).

$$\theta = \frac{a}{a_{\max}} \quad (1)$$

Zależność θ od ciśnienia w danej temperaturze nazwano izotermą adsorpcji. Istnieje wiele teorii opisujących przebieg izoterm adsorpcji dla różnych układów.

a. Model Freundlicha

W 1895 roku Bödecker podał empiryczną zależność ilości zaadsorbowanej substancji (a) od jej stężenia w fazie gazowej (c), w stanie równowagi. Równanie to zostało rozpowszechnione przez Freundlicha w postaci:

$$a = \beta \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

gdzie β i n są współczynnikami wyznaczonymi empirycznie



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

b. Model Henry'ego

W procesie adsorpcji gazu na ciele stałym dochodzi do ustalenia się równowagi termodynamicznej. Wówczas stężenie substancji zaadsorbowanej na powierzchni jest proporcjonalne do stężenia tej substancji w fazie gazowej (c). Przy założeniu gazu doskonałego i zastosowaniu równania Clapeyrona otrzymuje się równanie Henry'ego w postaci:

$$a = k \cdot p \quad (3)$$

gdzie: a to ilość cząstek zaadsorbowanych na ciele stałym, p to ciśnienie gazu, natomiast k to współczynnik proporcjonalności zwany stałą Henry'ego.

c. Model Langmuira

Model adsorpcji chemicznej Langmuira oparty jest na założeniach, że adsorpcja jest monowarstwowa, na powierzchni adsorbentu istnieje określona liczba jednakowych centrów adsorpcji, z których każde zdolne jest do zaadsorbowania tylko jednej cząsteczki adsorbatu i zdolność ta nie zależy od obsadzenia sąsiednich centrów oraz, że cząsteczki adsorbatu nie reagują ze sobą. W stanie równowagi szybkość adsorpcji równa jest szybkości desorpcji z powierzchni ciała stałego, a równanie izotermy Langmuira przyjmuje postać:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{oraz} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad (4)$$

gdzie k_a i k_d oznaczają odpowiednio stałe szybkości adsorpcji i desorpcji, θ jest stopniem pokrycia powierzchni, a p ciśnieniem adsorbowanego gazu.

Podstawiając równanie (1) do równania (4) otrzymuje się równanie na izotermę Langmuira w postaci:

$$a = \frac{a_{\max} \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (5)$$

W przypadku substancji, w której występuje N centrów adsorpcji o różnej energii, stosuje się wielocentrowy model Langmuira, w którym izoterma adsorpcji całego układu jest sumą izoterm dla poszczególnych rodzajów centrów:

$$\theta = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} + \frac{K_2 p}{1 + K_2 p} + \dots + \frac{K_n p}{1 + K_n p} \quad (6)$$

Znając wielkość $a_{\max}$, czyli całkowitą ilość cząsteczek zaadsorbowanych w monowarstwie (tzw. pojemność monowarstwy) można łatwo wyznaczyć powierzchnię właściwą:

$$S = N \cdot \omega \cdot a_{\max} \quad (7)$$

gdzie N jest liczbą Avogadro, a ω to tzw. powierzchnia siadania, czyli powierzchnia, jaką zajmuje jedna cząsteczka w monowarstwie.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
d. Model BET

W wielu przypadkach założenia izotermi Langmuira nie są spełnione i do opisu zjawiska zachodzącej sorpcji potrzebne są inne modele matematyczne. Gdy pierwsza warstwa adsorpcyjna jest podłożem dla dalszej adsorpcji (fizycznej) mamy do czynienia z adsorpcją wielowarstwową. Najczęściej spotykanym modelem opisującym tego typu sorpcję jest izoterma BET, wyprowadzona przez Brunnauera, Emmetta i Tellera:

$$\theta = \frac{V}{V_{mon}} = \frac{C \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \cdot \left[1 - (1 - C) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (8)$$

gdzie p_0 jest prężnością pary nasyconej adsorbentu, V_{mon} objętością odpowiadającą pokryciu powierzchni monowarstwą, C zaś stałą określoną przez różnicę między ciepłem adsorpcji w pierwszej warstwie monomolekularnej i ciepłem skraplania.

Równanie BET dobrze opisuje proces adsorpcji wielowarstwowej w zakresie ciśnień $(p/p_0) = 0,05-0,3$. Przy niższych ciśnieniach równanie to przewiduje zbyt małą adsorpcję, przy wysokich – zbyt dużą. Dlatego nie stosuje się go w przypadku nieznacznej adsorpcji oraz dla substancji mikroporowatych, w których nie ma możliwości utworzenia wielu warstw czasteczek zaadsorbowanych.

2. LITERATURA

1. P. W. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2001, s. 826-832
2. M. Ziółek, I. Nowak, Kataliza Heterogeniczna, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1999, s. 84-88
3. Z. Sarbak „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie” Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2000
4. B. Grzybowska-Świerkosz „Elementy katalizy heterogenicznej”, Wyd. Naukowe PWN, W-wa 1993

3. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU

Kataliza – podstawowe definicje, adsorpcja – rodzaje, stosowane modele

4. CELE DYDAKTYCZNE

Po ćwiczeniach student powinien znać podstawowe pojęcia stosowane w katalizie i adsorpcji, umieć odróżnić adsorpcję fizyczną od chemicznej, zaproponować eksperymenty, które pozwolą na wyznaczenie izoterm adsorpcji wybranych układów, wyznaczyć parametry izoterm Langmuira oraz Freundlicha a także wartość powierzchni właściwej adsorbentu. Ponadto powinien znać podstawowe metody analizy termicznej i umieć je zastosować do charakterystyki katalizatorów.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie KA-1

CHARAKTERYSTYKA KATALIZATORÓW PRZEMYSŁOWYCH METODAMI ANALIZY TERMICZNEJ

CEL:

Celem ćwiczenia zbadanie profili rozkładu wybranych soli i redukcji tlenku żelaza (III), oraz określenie właściwości sorpcyjnych katalizatora ZSM-5 względem n-heksanu metodą TG/DTA-MS



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:

Najważniejsze metody analizy termicznej i ich charakterystyka (DTA, TGA, DSC), sens stosowania krzywych różniczkowych w analizie termicznej, parametry wpływające na kształt otrzymanych krzywych, adsorpcja fizyczna, chemiczna, adsorbat, adsorbent, centra aktywne, stopień pokrycia, izotermy adsorpcji Langmuir i BET, charakterystyka zeolitów i ich wykorzystanie w procesach przemysłowych, podstawy stechiometrii.

2. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH ZAGADNIEŃ:

Metody szeroko pojętej analizy termicznej należą do najpowszechniej stosowanych technik badania materii występującej w postaci faz skondensowanych. Analiza termiczna znajduje zastosowanie w zakresie analityki chemicznej, badań reaktywności ciał stałych i cieczy, kinetyki procesów heterogenicznych i przemian fazowych, własności termomechanicznych, itp.

Terminem analiza termiczna określa się zespół eksperymentalnych metod badania zmian wybranych właściwości fizycznych substancji pod wpływem kontrolowanego ogrzewania lub chłodzenia próbki. Najczęściej stosowane metody analizy termicznej wymieniono w tabeli. Spośród nich najbardziej rozpowszechnione są: **Termograwimetria (TGA)**, **Różnicowa Kalorymetria Skaningowa (DSC)** oraz **Różnicowa Analiza Termiczna (DTA)**.

<i>Symbol</i>	<i>Nazwa angielska</i>	<i>Nazwa polska</i>	<i>Mierzony parametr</i>
TGA	theromgravimetric analysis	Analiza termograwimetryczna (termograwimetria)	masa
DTA	differential thermal analysis	termiczna analiza różnicowa	różnica temperatur próbki i wzorca
DSC	differential scanning calorimetry	różnicowa kalorymetria skaningowa	przepływ ciepła
EGA	evolved gas analysis	analiza składu produktów gazowych	skład chemiczny wydzielanych gazów
TMA	thermomechanical analysis	analiza termomechaniczna	objętość lub długość
DMA	dynamic mechanical analysis	dynamiczna analiza termomechaniczna	częstotliwość drgań

Rezultaty pomiarów metodami analizy termicznej przedstawia się w postaci krzywych obrazujących zależności zmiany mierzonej wielkości od temperatury. Często rejestruje się również ich pierwsze pochodne (oznaczone literą „D” przed symbolem metody np. DTG). Otrzymane krzywe różniczkowe określają szybkość zmian mierzonego parametru, ułatwiają odróżnienie efektów, które się na siebie nakładają oraz dokładne wyznaczenie temperatury punktów ekstremalnych krzywych termicznych. Należy jednak pamiętać, że kształt i położenie otrzymanych krzywych zależy nie tylko od właściwości samej próbki, ale także od warunków pomiaru, tzn. od doprowadzanego gazu, szybkości zmiany temperatury, rodzaju i kształtu tygła, grubości warstwy próbki, stopnia jej ubicia, itp



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Termograwimetria (TGA) to metoda analizy termicznej stosowana do badania substancji wykazujących zmiany masy podczas ogrzewania (lub chłodzenia), spowodowane albo zachodzącymi reakcjami chemicznymi (rozkładu, utleniania lub redukcji) albo przemianami fizycznymi (parowania, sublimacji lub desorpcji). Obserwowane ubytki masy zależą głównie od stechiometrii zachodzących reakcji i od zawartości substancji ulegających przemianom w badanej próbce.

W termograwimetrii prowadzi się pomiary masy próbki ogrzewanej (lub chłodzonej) w kontrolowanej atmosferze. Temperatura próbki wzrasta zwykle w czasie pomiaru zgodnie z liniowym programem termicznym ($T = T_0 + \beta \cdot t$, gdzie β oznacza szybkość ogrzewania).

Urządzenie używane do pomiarów TGA, termograwimetr, składa się z wagi o wysokiej dokładności (do 0,1 µg), elektrycznego pieca, który umożliwia szybkie ogrzewanie próbki do wysokiej temperatury (do 1600°C), systemu dozowania gazów oraz komputerowego systemu pomiarowego. Badania TGA prowadzi się w atmosferze utleniającej (np. O₂), redukującej (np. H₂) lub w atmosferze gazu obojętnego (np. Ar). W nowoczesnych termograwimetrach jednocześnie z pomiarem TG można wykonać badania metodą DTA lub DSC. Termograwimetr może być także dodatkowo wyposażony w spektrometr masowy, spektroskop IR albo chromatograf gazowy, które umożliwiają badanie składu gazowych produktów zachodzących reakcji (EGA).

Termograwimetria (wraz różnicową analizą termiczną) ma szerokie zastosowania, zarówno w badaniach podstawowych, jak i w kontroli jakości procesów technologicznych. Zastosowania te obejmują m.in. badania:

- rozkładu termicznego związków nieorganicznych, organicznych i polimerów
- korozji metali
- kalcynacji minerałów
- składu materiałów budowlanych – m.in. oznaczanie zawartości węglanu wapnia i gipsu, badania składu betonu
- pirolizy węgla, ropy naftowej i drewna
- oznaczanie zawartości wilgoci, substancji lotnych i popiołu
- oznaczanie zawartości wypełniaczy (sadzy, włókna szklanego) w tworzywach sztucznych,
- oznaczanie zawartości rozpuszczalnika w preparatach organicznych (np. w farmaceutykach)
- wyznaczanie szybkości odparowania i sublimacji

Różnicowa analiza termiczna (DTA) jest metodą polegającą na rejestracji różnicy temperatur między substancją badaną i substancją odniesienia względem czasu lub temperatury. Umożliwia ona badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania lub chłodzenia substancji. Ponieważ substancja wzorcowa nie podlega przemianom, którym towarzyszą efekty cieplne, mierzona różnica temperatur zależy od szybkości i ilości ciepła pochłanianego lub wydzielanego przez badaną próbkę.

Rezultatem pomiarów prowadzonych metodą różnicowej analizy termicznej jest krzywa DTA. Reakcja bądź przemiana fazowa zachodząca w próbce powoduje powstawanie piku na krzywej DTA. Pik endotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej jest niższa niż próbki wzorcowej. Pik egzotermiczny – gdy temperatura próbki badanej wzrasta powyżej temperatury próbki wzorcowej. Metoda DTA jest w zasadzie metodą jakościową – na podstawie otrzymanych wyników nie można dokładnie wyznaczyć ilości ciepła reakcji lub przemiany zachodzącej w próbce.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania badanej substancji. W przeciwieństwie do DTA jest to metoda kalorymetryczna, tzn. polega na bezpośrednim pomiarze ciepła wydzielonego lub pochłoniętego przez badaną próbkę.

W standartowych aparatach DSC możliwe są pomiary w zakresie od -150°C do 700°C . Obecnie wykorzystywane są dwie metody pomiarowe, różniące się rozwiązaniami konstrukcyjnymi wykorzystywanego przyrządu: metoda kompensacji mocy (*power compensation*) oraz metoda pomiaru przepływu ciepła (*heat flux*). Metoda kompensacyjna polega na ogrzewaniu próbek substancji badanej i wzorcowej w dwóch oddzielnych piecach elektrycznych, zasilanych w ten sposób, aby temperatura obu próbek pozostawała taka sama. Otrzymany sygnał DSC jest proporcjonalny do ciepła pochłoniętego przez próbkę i stanowi różnicę energii cieplnej oddawanej przez grzejniki obu pieców. Zasada pomiaru przepływu ciepła jest podobna jak w metodzie DTA – próbka jest umieszczana w układzie czujników temperatury, umożliwiającym pomiar różnicy temperatur pomiędzy próbką a źródłem ciepła i wyznaczenie ilości przepływającego ciepła. Konstrukcja kalorymetru umożliwia jego kalibrację i ilościowe pomiary ciepła wymienionego między próbką i otoczeniem.

Metoda DSC wykorzystywana jest do pomiarów efektów cieplnych reakcji zachodzących w próbce oraz przemian fazowych I (np. topnienie, krystalizacja) i II (np. przemiana w ferromagnetyku w paramagnetyk) typu. Umożliwia ona wyznaczanie wielkości charakterystycznych dla badanej substancji - entalpii przemiany oraz ciepła właściwego badanej substancji, jest także wykorzystywana do identyfikacji i badania różnych materiałów, zarówno naturalnych jak i syntetycznych, umożliwia też wyznaczanie ciepła właściwego, ciepła reakcji lub przemian fazowych, a także tworzenie diagramów fazowych. Metoda ta znajduje szczególne zastosowanie w badaniach:

- polimerów (identyfikacja, oznaczanie temperatur zeszklenia, krystalizacji i topnienia)
- farmaceutyków (badania kinetyki rozkładu, badania polimorfizmu)
- materiałów wybuchowych (badania kinetyki rozkładu)
- czystości próbek

Pozostałe zagadnienia należy przestudiować w oparciu o instrukcje do ćwiczeń z grupy KA oraz zalecaną literaturę.

3. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:

A. Oleś „Metody doświadczalne fizyki ciała stałego”

B. Grzybowska-Świerkosz „Elementy katalizy heterogenicznej” PWN, Warszawa 1993

Chemia fizyczna, praca zbiorowa, Warszawa 1980

Zenon Sarbak „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000,

4. SPRZĘT i ODCZYNNIKI:

- TGA/SDTA851^o połączone z kwadropolowym spektrometrem masowym
- Pięciowodny siarczan(VI) miedzi(II), tlenek żelaza (III), uwodniony szczawian wapnia
- zeolit ZSM-5 w formie sodowej lub amonowej, Si/Al = ok. 60
- n-heksan
- lód



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

5. WYKONANIE ĆWICZENIA:

Ze względu na stosunkowo długi czas analizy w trakcie ćwiczeń wykonuje się tylko jeden pomiar, a pozostałe wyniki analizuje się w oparciu o krzywe uzyskane przez inne grupy studentów.

1. Badania rozkładu uwodnionego szczawianu wapnia metodą TG/DTA-MS.
 - a. włączyć aparaturę i ustawić przepływ gazu (Powietrze, $80 \text{ cm}^3/\text{min}$)
 - b. na spektrometrze masowym wybrać linie do analizy: 18, 17, 28, 44
 - c. wytarować tygiel korundowy o pojemności 150 nm^3
 - d. do tygla wsypać około 10 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - e. wybrać program termiczny: $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ z szybkością ogrzewania $\beta = 10 \text{ K/min}$.
 - f. przeprowadzić analizę
2. Badanie termicznego rozkładu uwodnionego siarczanu miedzi metodą TG/DTA.
 - a. włączyć aparaturę i ustawić przepływ gazu (Ar, $80 \text{ cm}^3/\text{min}$)
 - b. wytarować tygiel korundowy o pojemności 150 nm^3
 - c. do tygla wsypać około 10 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 - d. wybrać program termiczny: $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ z szybkością ogrzewania $\beta = 10 \text{ K/min}$.
 - e. przeprowadzić analizę
3. Badanie redukcji tlenku żelaza (III) metodą TG/DTA
 - a. włączyć aparaturę i ustawić przepływ gazu (H_2 , 4%)
 - b. wytarować tygiel korundowy o pojemności 150 nm^3
 - c. do tygla wsypać około 20 mg Fe_2O_3
 - d. wybrać program termiczny: $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ z szybkością ogrzewania $\beta = 10 \text{ K/min}$.
 - e. przeprowadzić analizę
4. Wyznaczenie powierzchni właściwej oraz objętości porów katalizatora ZSM-5 metodą TG/DTA
 - a. włączyć aparaturę i ustawić przepływ gazu (Ar, $80 \text{ cm}^3/\text{min}$)
 - b. saturator napęlić n-heksanem i umieścić w termosie z wodą z lodem
 - c. wytarować tygiel korundowy o pojemności 150 nm^3
 - d. do tygla wsypać około 15 mg NaZSM-5
 - e. przeprowadzić aktywację katalizatora przez ogrzewanie $25\text{-}400^\circ\text{C}$ z szybkością $\beta = 30 \text{ K/min}$, oraz trzymanie w 400°C przez 30 minut.
 - f. po ostudzeniu próbki przeprowadzić sorpcję n-heksanu: w izotermie (25°C) przez 15 minut przy nasycaniu gazu nośnego n-heksanem z saturatora.
 - g. przeprowadzić równowagową termodesorpcję n-heksanu z ZSM-5 przez ogrzewanie próbki od temperatury pokojowej do 400°C z $\beta = 5 \text{ K/min}$, przy przepływie argonu nasyczonego parami n-heksanu.

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

6. OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Narysować wykresy krzywych TG, DTG oraz SDTA na podstawie przeprowadzonych analiz
2. Zaproponować równania reakcji rozkładu lub redukcji odpowiadające obserwowanym na krzywych etapom reakcji
3. Obliczyć jakie powinny być teoretyczne (masowe oraz procentowe) spadki masy na każdym z obserwowanych etapów oraz stosunki spadków masy na tych etapach. Wyniki obliczeń porównać z wynikami pomiarów.
4. Na podstawie wyniku pomiaru adsorpcji n-heksanu na ZSM-5 w temperaturze 25°C wyznaczyć wartość powierzchni właściwej S, przyjmując wartość a_m jako równą:

$$a_m = a \left(1 - \frac{p}{p_s} \right)$$

gdzie: a oznacza ilość zaadsorbowanej substancji, p – ciśnienie adsorbatu, p_s – ciśnienie pary nasyconej w danej temperaturze. Do wyznaczenia ciśnienia pary nasyconej heksanu można wykorzystać empiryczne równanie Antoine’a

$$\log(p) = A - \frac{B}{C + T}$$

(gdzie dla n-heksanu $A = 4.00266$, $B = 1171.530$, $C = -48.784$, jednostką ciśnienia jest **bar**, a temperatury - **K**). Wartość powierzchni siadania dla n-heksanu przyjmuje się w zakresie $\omega_m = 0.51-0.72 \text{ nm}^2$.

5. Na podstawie wyniku pomiaru równowagowej termodesorpcji n-heksanu z ZSM-5 wyznaczyć objętość porów w badanym zeolicie zakładając, że w temperaturze początkowej (25 °C) cała objętość kanałów jest wypełniona cząsteczkami alkanu, które stopniowo desorbują po ogrzaniu próbki. Gęstość n-heksanu przyjąć za równą $0,65 \text{ g/cm}^3$.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie KA-2

WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLA AKTYWNEGO ZA POMOCĄ ADSORPCJI KWASU OCTOWEGO

CEL:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji kwasu octowego na węglu aktywnym, określenie parametrów izotermy Freundlicha oraz izotermy Langmuira oraz wyznaczenie powierzchni właściwej adsorbenta.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:

adsorpcja fizyczna, chemiczna, adsorbat, adsorbent, centra aktywne, stopień pokrycia, izotermy adsorpcji: Freundlicha, Langmuira, BET, charakterystyka wybranych grup adsorbentów, mechanizmy adsorpcji, zastosowania adsorbentów, metody wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów, podział adsorbentów ze względu na rozmiary porów.

2. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH ZAGADNIEŃ:

Adsorpcja składników roztworu ciekłego na ciele stałym i adsorpcja gazu lub pary mają podobny charakter. Ilościowe różnice są spowodowane adsorpcją rozpuszczalnika, która zmniejsza ilość zaadsorbowanego składnika rozpuszczonego w roztworze. Substancja rozpuszczona tym silniej się adsorbuje, im gorzej rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku. O ilości zaadsorbowanego rozpuszczalnika decyduje jego zdolność zwilżania adsorbenta, np. woda źle zwilża węgiel aktywny i dlatego z roztworu wodnego adsorbuje się głównie substancja rozpuszczona.

Adsorpcja słabych elektrolitów (CH_3COOH , $(\text{COOH})_2$) przebiega podobnie jak dla nieelektrolitów. W przypadku adsorpcji mocnych elektrolitów dużą rolę odgrywają zjawiska związane z oddziaływaniem ładunków elektrycznych jonów. Na powierzchni ciała stałego adsorbują się tylko jony tego samego znaku, ładując elektrycznie adsorbent, co zakłóca zasadę elektroodbojności. Układ dąży więc do samorzutnego skompensowania tego ładunku. Może to osiągnąć dwoma sposobami. Jedną z możliwości jest nagromadzenie jonów znaku przeciwnego (np. ujemnych) na warstwie zaadsorbowanych jonów (tzn. dodatnich). Ten rodzaj adsorpcji nazywa się specyficzną. Drugim sposobem jest oddanie przez adsorbent do roztworu równoważnej ilości innych jonów tego samego znaku. Ten typ adsorpcji, zwanej wymienną, zachodzi na powszechnie stosowanych jonitach (kationitach i anionitach).

Pozostałe zagadnienia należy przestudiować w oparciu o zalecaną literaturę.

3. LITERATURA OBOWIĄZKOWA:

Zenon Sarbak „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000,

4. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:

Krzysztof Pigoń, Zdzisław Ruzewicz „Chemia fizyczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007,

Peter William Atkins „Chemia fizyczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.

5. SPRZĘT i ODCZYNNIKI:

- 6 kolb miarowych pojemności 100 cm³
- biureta (50 cm³) z lejkiem
- pipeta jednomiarowa poj. 50 cm³
- pipety wielomiarowe (25, 10, 2 cm³)
- kolby Erlenmayera (do miareczkowania)
- 6 lejków do sączenia



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- pompka do pipet
- tryskawka
- termometr
- suszarka
- węgiel aktywny
- plastikowe pojemniki z nakrętkami (poj. 100 cm³ do przeprowadzenia adsorpcji)
- saszki karbowane
- 1 mol/dm³ CH₃COOH
- mol/dm³ NaOH
- fenoloftaleina

6. WYKONANIE ĆWICZENIA:

1. Przygotować próbkę węgla aktywnego do adsorpcji: o ile nie wskazano inaczej, ok. 10 g węgla umieścić w parownicy i suszyć przez 20 minut w suszarce rozgrzanej do 100°C.

2. Obliczyć jakie objętości 1-molowego roztworu kwasu octowego będą potrzebne do przygotowania serii roztworów rozcieńczonych: należy wybrać 6 stężeń spośród zaproponowanych poniżej [mol/dm³]:

0,5	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,12
0,1	0,09	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,015	0,01

3. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń przygotować serię 6 roztworów w kolbach miarowych poj. 100 cm³.

4. Do 6 plastikowych pojemników z nakrętkami odważyć na wadze technicznej po ok. 1,0 g węgla aktywnego (zanotować masy), a następnie odpipetować po 50 cm³ każdego z przygotowanych wcześniej roztworów.

5. Zawiesinę węgla aktywnego w roztworze kwasu octowego pozostawić do adsorpcji na 20 minut, wytrząsając regularnie.

6. Ustalić dokładne stężenie wyjściowego kwasu octowego (ok. 1 mol/dm³) miareczkując trzy próbki roztworu mianowanym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny.

UWAGA: przed miareczkowaniem oszacować objętość titranta (NaOH) potrzebną do miareczkowania!

7. Obliczyć dokładne stężenia roztworów kwasu octowego użytych do adsorpcji.

8. Zanotować temperaturę (**roztworów!**), przy której prowadzona była adsorpcja. Po adsorpcji roztwory odsączyć do suchych naczyń na saszkach karbowanych.

9. Ustalić stężenie kwasu octowego w **każdym z przesączy** miareczkując mianowanym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny dokładnie pobrane próbki.

UWAGA: przed miareczkowaniem oszacować ilość titranta!

UWAGA: w razie konieczności rozcieńczyć titrant!



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
UWAGA: miareczkowanie powtórzyć przynajmniej 2 razy dla każdego przesączu!

10. Po zakończeniu eksperymentu uporządkować stanowisko pracy.

UWAGA: starannie umyte plastikowe pojemniki zostawić otwarte do wyschnięcia.

Pozostałości węgla spłukać do odpowiedniego zbiornika na odpady, **nie wylewać resztek węgla do kanalizacji!!!**

7. OPRACOWANIE WYNIKÓW:

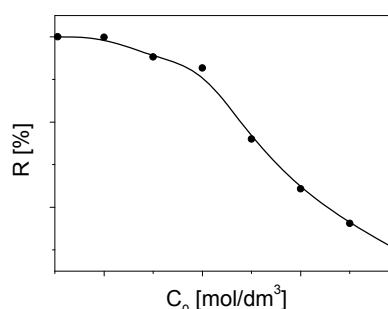
1. Obliczyć procentowy ubytek (R [%]) kwasu octowego w każdym z przesączy:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$$

i sporządzić wykres zależności R od C_0 ;

C_0 – stężenie początkowe [mol/dm^3],

C_e – stężenie równowagowe [mol/dm^3].



2. Obliczyć ilość kwasu octowego (θ_e [mol/g]) zaadsorbowanego w danym roztworze na 1 g adsorbenta:

$$a_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

C_0 – stężenie początkowe [mol/dm^3],

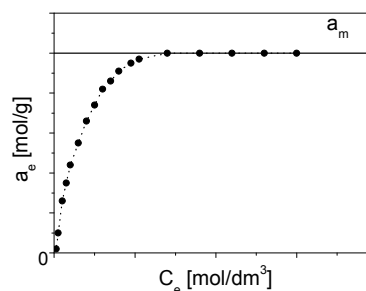
C_e – stężenie równowagowe [mol/dm^3],

V – objętość roztworu [dm^3],

m – masa adsorbenta [g].

3. Sporządzić wykres zależności a_e od C_e , który jest izotermą adsorpcji Langmuira w postaci:

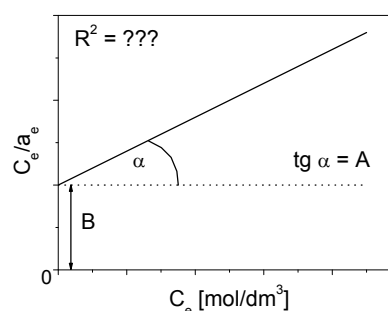
$$a_e = \frac{a_m K C_e}{1 + K C_e}$$



4. Sporządzić wykres zależności C_e/a_e od C_e . Przy pomocy regresji liniowej dopasować prostą ($y = Ax + B$) i określić parametry A i B . Na ich podstawie obliczyć pojemność monowarstwy a_m oraz stałą adsorpcji K , na podstawie liniowej postaci izotermy adsorpcji Langmuira:

$$\frac{C_e}{a_e} = \frac{1}{a_m} C_e + \frac{1}{K a_m}$$

Parametry prostej można także określić na podstawie otrzymanego wykresu zgodnie ze schematem podanym obok.





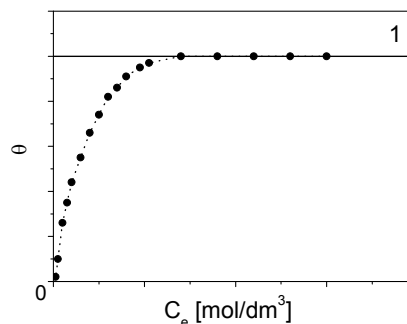
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

5. Obliczyć stopień pokrycia (θ) powierzchni adsorbenta:

$$\theta = \frac{a_e}{a_m}$$

Sporządzić wykres zależności θ od C_e :

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e}$$

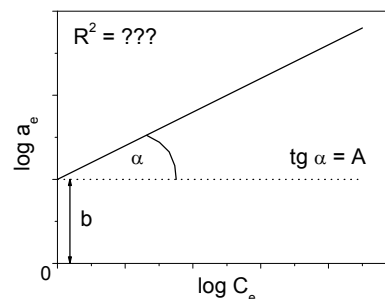


6. Sporządzić wykres izotermy adsorpcji Freundlicha w postaci liniowej ($y = Ax + B$):

$$\log a_e = (1/n) \log C_e + \log \beta$$

Regresją liniową lub z wykresu wyznaczyć parametry równania izotermy:

$$a_e = \beta \cdot C_e^{1/n}$$



7. Przedyskutować jakość dopasowania obydwu modeli.

8. Obliczyć powierzchnię właściwą adsorbenta korzystając z równania:

$$S = a_m \cdot \omega \cdot N_A$$

N_A – liczba Avogadro
 ω – powierzchnia siadania cząsteczki kwasu octowego
 $= 21 [\text{\AA}^2]$.
UWAGA na jednostki!!!



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ARKUSZ POMIAROWY:

data: opracowali:

A. WYZNACZENIE STĘŻENIA WYJŚCIOWEGO ROZTWORU KWASU OCTOWEGO

miareczkowanie	objętość próbki [cm ³]	stężenie titranta NaOH [mol/dm ³]	objętość titranta [cm ³]	stężenie CH ₃ COOH [mol/dm ³]
1.				
2.				
3.				
średnie stężenie CH ₃ -COOH [mol/dm ³]				

B. SERIA ROZCIEŃCZONYCH ROZTWORÓW KWASU OCTOWEGO

nr próbki	stężenie przewidywane CH ₃ COOH [mol/dm ³]	objętość roztworu wyjściowego CH ₃ COOH (~ 1 mol/dm ³) [cm ³]	stężenie rzeczywiste CH ₃ COOH = C ₀ [mol/dm ³]
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			

C. OZNACZENIE STĘŻENIA KWASU OCTOWEGO

nr próbki	objętość próbki r-ru CH ₃ COOH do analizy [cm ³]	stężenie titranta [mol/dm ³]	objętość titranta [cm ³]			stężenie CH ₃ COOH = C _e [mol/dm ³]
			1	2	śr	
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

D. WYNIKI ADSORPCJI KWASU OCTOWEGO: temperatura adsorpcji °C

nr próbki	C_0 [mol/dm ³]	masa węgla m [g]	V roztworu do adsorpcji [cm ³]	C_e [mol/dm ³]	R [%]	a_e [mol/g]	θ
1.							
2.							
3.							
4.							
5.							
6.							

E. PODSUMOWANIE

izoterma	Parametry				
	K	---	R^2	a_m [mol/g]	S [m ² /g]
Langmuira		---			
	β	n	R^2	---	---
Freundlicha				---	---

WNIOSKI:



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie KA-3

USUWANIE FENOLU Z WODY ZA POMOCĄ MATERIAŁÓW HYDROTALKITOWYCH

CEL:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie właściwości sorpcyjnych hydrotalkitu oraz mieszanego tlenku pochodzenia hydrotalkitowego względem fenolu.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:

adsorpcja fizyczna, chemiczna, adsorbat, adsorbent, centra aktywne, stopień pokrycia, izotermy adsorpcji Langmuir i BET, charakterystyka wybranych grup adsorbentów, w tym hydrotalkitów i tlenków ochodzenia hydrotalkitowego, mechanizmy adsorpcji, zastosowania adsorbentów, metody wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów, podział adsorbentów ze względu na rozmiary porów, bromometria.

Zagadnienia należy przestudiować w oparciu o instrukcje do innych ćwiczeń z tego działu oraz zalecaną literaturę.

2. LITERATURA OBOWIĄZKOWA:

Zenon Sarbak „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000,

J. Minczewski, Z. Marczenko „Chemia analityczna. Analiza ilościowa”, cz. 2, PWN, Warszawa 2001

3. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:

Krzysztof Pigoń, Zdzisław Ruziewicz „Chemia fizyczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007,

Peter William Atkins „Chemia fizyczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.

4. SPRZĘT i ODCZYNNIKI:

- kolby stożkowych ze szlifem i korkiem o pojemności 300 cm³
- biureta (50 cm³) z lejkiem
- pipeta jednomiarowa poj. 100 cm³
- pipety wielomiarowe na 25 cm³
- cylinder miarowy na 10 cm³
- kolba miarowa na 200 cm³
- lejki do sączenia
- pompka do pipet
- tryskawka
- tygle ceramiczne
- plastikowe pojemniki do zbierania przesącza
- hydrotalkit i mieszany tlenek pochodzenia hydrotalkitowego
- roztwór fenolu około 2 g/dm³
- roztwór H₂SO₄ (1:4)
- roztwór KBr + KBrO₃ (0.1 M)
- roztwór Na₂S₂O₃ (0.1 M)
- roztwór KI (10%)
- świeżo przygotowany roztwór skrobi

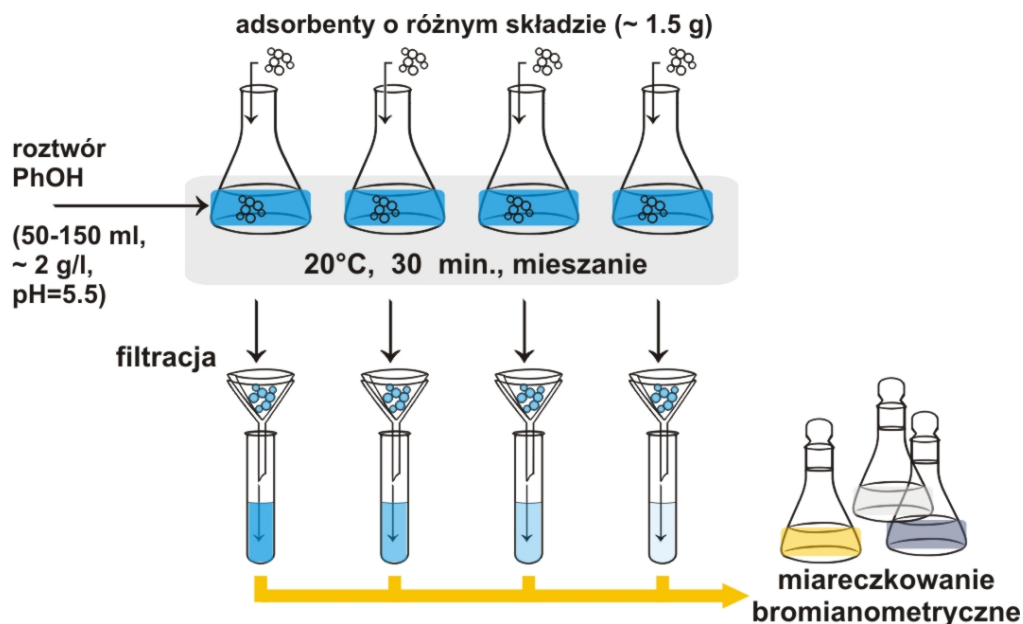


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

5. WYKONANIE ĆWICZENIA:

Na wstępie należy przygotować adsorbenty (np. ucieranie i ważenie hydrotalkitu, o ile nie zostało to zrobione wcześniej!) – przeprowadzić kalcynację hydrotalkitu. W tym celu od razu po rozpoczęciu zajęć należy uruchomić piec do kalcynacji!

1. Wysuszoną próbkę hydrotalkitu zważyć, rozetrzeć w moździerzu, podzielić na 3 części (odważyć ok. 0.7 g do kontroli, resztę podzielić w stosunku 2:1), zapisać wszystkie masy.
2. Większą porcję hydrotalkitu przenieść do tygla i skalcynować przy wolnym dostępie powietrza w piecu, w temperaturze 500° C przez 15 minut. Schłodzoną próbkę po kalcynacji zważyć i obliczyć ubytek masy.
3. Do jednej z kolb (z korkiem) odważyć 0.5-1.5 g kalcynowanego hydrotalkitu, do drugiej 0.5-1.5 g mieszanego tlenku pochodzenia hydrotalkitowego.



4. Do obu kolb dodać (pipetą!) 50 cm³ roztworu fenolu o stężeniu około 2 g/l. Zamknięte kolby pozostawić w temperaturze pokojowej (około 20°C) na 30 minut. Zawiesinę należy regularnie wytrząsać.
5. Po 30 minutach zawiesinę przesączyć, a z przesączu pobrać po 15 cm³ do oznaczenia zawartości fenolu. Oznaczenie wykonać metodą bromometryczną. Do oznaczenia przygotować także próbę ślepą (woda destylowana) oraz próbkę wyjściowego roztworu fenolu. Wykonać przynajmniej po 2 oznaczenia:
 - a. Próbkę przesączu o objętości 15 cm³ przenieść do kolb ze szlifem.
 - b. Dodać po 25 cm³ (pipetą!) roztworu KBr + KBrO₃.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- c. W celu zapewnienia odpowiednich warunków reakcji dodać 10 cm³ (cylinder miarowy!) roztworu H₂SO₄. Mieszaninę pozostawić w ciemnym miejscu na 20 minut. Po upływie około 5 minut sprawdzić, czy roztwór zabarwiony jest na pomarańczowo i czy stał się tribromofenol.
 - d. Przygotować świeży roztwór skrobi: odważyć ok. 0.2 g skrobi, rozpuścić w 2 cm³ zimnej wody destylowanej, a następnie dodać 16 cm³ wrzącej wody destylowanej. W razie konieczności całość podgrzać.
 - e. Po upływie 20 minut do mieszaniny dodać 10 cm³ roztworu KI odmierzone cylindrem.
- UWAGA:** dodawanie należy przeprowadzić szybko i sprawnie, żeby zapobiec ulatnianiu się bromu.
- f. Po upływie 10 minut przeprowadzić miareczkowanie za pomocą roztworu tiosiarczanu w obecności skrobi jako wskaźnika.
- UWAGA:** skrobię należy dodać blisko punktu końcowego miareczkowania, czyli wtedy, gdy roztwór ma kolor lekko żółty.

6. OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Obliczyć zawartość fenolu w **pobranej do analizy próbce** ze wzoru:

$$m = \frac{(c_1 \cdot v_1 - c_2 \cdot v_2) \cdot 94,11}{6000}$$

gdzie:

c_1 – stężenie roztworu KBr + KBrO₃ [mol/dm³]

v_1 – dodana objętość roztworu KBr + KBrO₃ [cm³]

c_2 – stężenie roztworu Na₂S₂O₃ [mol/dm³]

v_2 – objętość roztworu Na₂S₂O₃ zużyta do miareczkowania [cm³]

94.11 – masa molowa fenolu [g/mol]

6000 – faktor wynikający ze stechiometrii i przeliczenia jednostek

2. Obliczyć procentowy ubytek fenolu (R) dla każdego z eksperymentów:

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100\%$$

gdzie: c_0 – stężenie początkowe fenolu, c_e – stężenie równowagowe fenolu,

3. obliczyć ilość fenolu (wyrażoną w mol i mg) zaadsorbowaną przez **jednostkę masy** adsorbenta,
4. przyjmując powierzchnię zajmowaną przez 1 cząsteczkę fenolu równą 52.2 Å², obliczyć powierzchnię zajmowaną przez adsorbat dla kolejnych próbek.
5. Ocenić właściwości sorpcyjne badanych materiałów. Zaproponować mechanizm, według którego adsorpcja może zachodzić na badanych materiałach.
6. Na podstawie równań reakcji wyprowadzić wzór na oznaczenie zawartości fenolu w próbce (wykorzystywany w punkcie 1 opracowania wyników).



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ARKUSZ POMIAROWY:

data: opracowali:

masa całości próbki hydrotalkitowej [g]			
podział próbki do badań sorpcyjnych oraz do kontroli i badań uzupełniających	przeznaczenie:	masa:	
	do kontroli i badań uzupełniających [g]		
	do adsorpcji w stanie niezmienionym (hydrotalkit) [g]		
	do adsorpcji po kalcynacji (mieszany tlenek pochodzenia hydrotalkitowego) [g]		
kalcynacja	zmiana masy [%]		
oznaczenie właściwości sorpcyjnych	objętość roztworu fenolu użyta do adsorpcji [cm ³]		
	początkowe stężenie roztworu fenolu [g/dm ³]		
	ilość przesączu pobrana do analizy [cm ³]		
wyniki miareczkowania – ilość roztworu tiosiarczanu zużyta do miareczkowania przesączu zawiesiny:	hydrotalkitu [cm ³]		
	mieszanego tlenku pochodzenia hydrotalkitowego [cm ³]		
właściwości sorpcyjne:	procentowy ubytek adsorbentu R [%]	dla hydrotalkitu:	
		dla tlenku:	
	ilość adsorbentu w molach na 1 g adsorbentu [mol/g]	dla hydrotalkitu:	
		dla tlenku:	
	ilość adsorbentu w mg na 1 g adsorbentu [mg/g]	dla hydrotalkitu:	
		dla tlenku:	
	powierzchnia zajmowana przez adsorbat [m ² /g]	dla hydrotalkitu:	
		dla tlenku:	

WNIOSKI:



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie KA-4

WYMIANA JONOWA W ZEOLITACH

CEL:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z budową i właściwościami zeolitów, a także możliwościami ich wykorzystania w przemyśle i ochronie środowiska na podstawie przeprowadzonej wymiany jonowej Na^+ na Co^{2+} w zeolicie typu A.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:

budowa i właściwości zeolitów, klasyfikacja zeolitów, właściwości jonowymienne zeolitów, zeolity jako katalizatory kształtoselektywne, centra kwasowe w zeolitach, przykłady zastosowania zeolitów w przemyśle (zwłaszcza w procesach FCC, MTO, MTG) i ochronie środowiska, kompleksometria, podstawy obliczeń stechiometrycznych.

2. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH ZAGADNIENI:

Według klasycznej definicji Smitha i Brecka **zeolity to krystaliczne glinokrzemiany** z trójwymiarowym szkieletem tetraedrycznym zawierającym puste przestrzenie (np. kanały, komory), w których mieszczą się cząsteczki wody i duże kationy, przy czym jedne i drugie mają znaczną swobodę ruchu, która pozwala na wymianę jonową i odwracalne odwodnienie. W miejscu centralnym każdego tetraedru znajduje się atom krzemu lub glinu (zwany T-atomem). Tetraedry łączą się ze sobą za pośrednictwem atomów tlenu ulokowanych w narożach każdego z nich.

Ogólny wzór chemiczny zeolitu ma postać: $M_{x/z}[(SiO_2)_T-(AlO_2)_x] \cdot yH_2O$

gdzie: M – kation metalu o wartościowości z

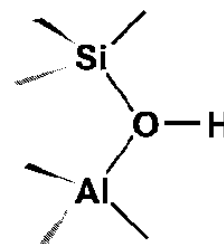
x – ilość tetraedrów AlO_4

T – ilość wszystkich tetraedrów (suma liczby tetraedrów AlO_4 i SiO_4)

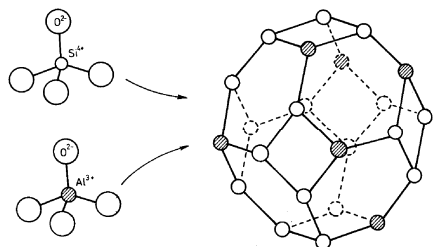
y – ilość cząsteczek wody

Ponieważ glin i krzem mają różne wartościowości, na jednym z anionów tlenu związanych z kationem glinu pojawia się ładunek ujemny. Dla zachowania elektroobojętności sieci ładunek ten jest zubożniany **pozasieciowymi kationami**, najczęściej Na^+ . Kationy pozasieciowe, ze względu na swoją mobilność, bardzo łatwo ulegają wymianie. Zdolność do wymiany jonowej sprawia, że zeolity mogą być szeroko stosowane jako adsorbenty i katalizatory wielu reakcji chemicznych.

Zastąpienie kationów sodu kationami wodoru prowadzi do powstania w strukturze zeolitu **centrów kwasowych** typu Brönsteda, co sprawia, że zeolity uzyskują właściwości, kwalifikujące je jako jedno z najważniejszych katalizatorów heterogenicznych. Reakcje z udziałem zeolitów przebiegają głównie za pośrednictwem karbokationów, powstających w wyniku oddziaływania zaadsorbowanej cząsteczki substratu z centrami kwasowymi katalizatora.



Zeolit typu A (LTA) jest to zeolit syntetyczny o stosunku molowym krzemu do glinu (tzw.



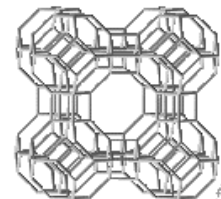
moduł krzemowy) $Si/Al = 1 - 1.5$. Pierwszy raz otrzymano go w latach 1949-1954 w laboratorium Linde Division of Union Carbide Corporation, stąd inna nazwa tego związku: LTA (Linde Type A). W zeolicie typu A tetraedry SiO_4 i AlO_4 łączą się tworząc jednostki strukturalne w formie kuboektaedrów, zwanych jednostkami sodalitowymi. W jednostce tej można wyróżnić 6 pierścieni czteroczłonowych



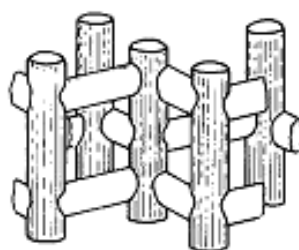
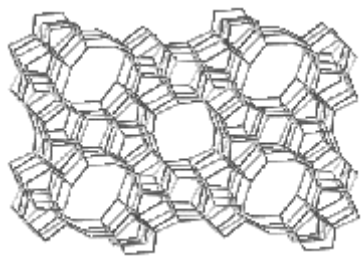
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

i 8 pierścieni sześcioczłonowych Kubooktaedry łączą się ze sobą za pośrednictwem atomów tlenu między pierścieniami 4- członowymi tworząc strukturę przedstawioną na rysunku.

Komórka elementarna zeolitu A składa się z 24 tetraedrów, a ogólny wzór ma postać: $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

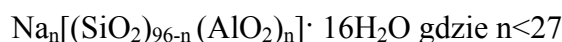


W latach 1967-1969 ukazał się raport korporacji Mobil Oil na temat syntezy wysokokrzemowego **zeolitu typu ZSM-5** (Zeolites Socony Mobil). Jest to pierwszy zeolit do syntezy którego użyto **templatu**, czyli szablonu nadającego kształt kanałom. W strukturze ZSM-5 występują dwa systemy przecinających się prostopadłe kanałów, do których prowadzą dziesięcioczłonowe okna. Powstały system składa się z równoległych do siebie kanałów prostych o przekroju eliptycznym oraz prostopadłych do nich kanałów sinusoidalnych.



Moduł krzemowy Si/Al jest wysoki i zazwyczaj mieści się w przedziale od 5 do 100. Materiały o strukturze MFI dla których stosunek $\text{Si/Al} \approx \infty$ **nazwano silikalitami-1**.

W skład komórki elementarnej zeolitu MFI wchodzi 96 tetraedrów. Jej skład odpowiada wzorowi:



Wymiana jonowa w zeolitach może dotyczyć zarówno wymiany kationów pozasieciowych jak i kationów w sieci zeolitów. Ujemny ładunek sieci zeolitu, wynikający z różnic w wartościowości między krzemem a glinem, jest kompensowany przez dodatkowy pozasieciowy kation. Tym samym maksymalna ilość pozycji kationowych w komórce elementarnej zeolitu jest równa ilości zawartych tam tetraedrów glinotlenowych. Ilość ta, wyrażona jako liczba moli ładunków jednowartościowych przypadających na gram bezwodnego zeolitu, wyznacza teoretyczną **zdolność zeolitu do wymiany jonowej Z_t** :

$$Z_t = \frac{1}{M} \cdot \frac{T}{n+1}$$

gdzie: **M** – masa cząsteczkowa komórki elementarnej zeolitu, **T** – łączna ilość tetraedrów w komórce elementarnej, **n** – moduł krzemowy zeolitu wyrażony jako stosunek molowy Si/Al.

Stopień wymiany najczęściej definiuje się jako:

1. **S_w** – stosunek ogólnej ilości moli pozycji kationowych zeolitu zajętych przez wymieniany kation (**W**) do wszystkich możliwych pozycji kationowych w danej masie zeolitu (czyli do teoretycznej zdolności wymiennej zeolitu pomnożonej przez jego masę):

$$S_w = \frac{W}{Z_t \cdot m}$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2. S_{pm} (procent masowy) – wyrażony w procentach stosunek masy kationu wprowadzonego do zeolitu do masy zeolitu;

3. L – liczbę wymienionych kationów przypadających na komórkę elementarną zeolitu.

Stopień wymiany zależy od struktury i formy kationowej zeolitu, od właściwości chemicznych kationów w roztworze, w którym prowadzi się wymianę, od temperatury i czasu wymiany, a także od nadmiaru molowego kationów w roztworze w stosunku do teoretycznej zdolności wymiennej zeolitu. **Nadmiar molowy μ** potrzebny do wymiany jonowej kationów w jednym gramie zeolitu definiuje się jako stosunek liczby moli ładunków jednowartościowych w stosowanym roztworze (S) do teoretycznej zdolności wymiennej zeolitu (Z_t).

$$\mu = \frac{S}{Z_t}$$

Pozostałe zagadnienia należy przestudiować w oparciu o zalecaną literaturę.

3. LITERATURA OBOWIĄZKOWA:

B. Grzybowska-Świerkosz, „Elementy Katalizy Heterogenicznej”, PWN, Warszawa 1993

J. Minczewski, Z. Marczenko „Chemia analityczna. Analiza ilościowa”, cz. 2, PWN, Warszawa 2001

4. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:

M. Ziółek, I. Nowak, „Kataliza Heterogeniczna”, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1999

5. SPRZĘT i ODCZYNNIKI:

- zeolit 5A o wzorze $H_{0,48}Na_{3,12}Ca_{4,23}[(SiO_2)_{11,9}(AlO_2)_{12,1}] \cdot yH_2O$
- sześciowodny azotan (V) kobaltu (II)
- roztwory EDTA o stężeniu 0,025M i 0,01M
- bufor amonowy pH=10
- mureksyd
- 3 kolby miarowe na 100 cm³
- 1 kolba miarowa na 250 cm³
- 2 kolby miarowe na 500 cm³
- 2 naczynka wagowe
- 2 zlewki na 150 cm³
- biureta
- pipety na 10, 20 i 50 cm³
- 8 kolb do miareczkowania
- 8 szkiełek zegarowych
- szklany pręcik
- lejek

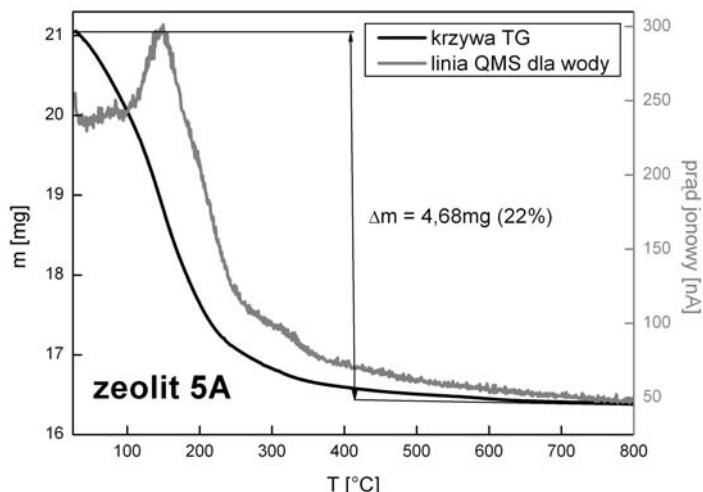


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

6. WYKONANIE ĆWICZENIA:

Pracownia I:

- Wykonać odpowiednie obliczenia i sporządzić 100cm³ roztworu wyjściowego (roztwór azotanu (V) kobaltu (II) o stężeniu około 0,14mol/dm³).
- Obliczyć teoretyczną zdolność wymienną **badanego zeolitu 5A**
- Przeprowadzić obliczenia i korzystając z roztworu wyjściowego sporządzić dwa roztwory (po 100cm³) tak, aby ich stężenia odpowiadały nadmiarom molowym równym:
 - $\mu_1 = 0,4$ (roztwór I)
 - $\mu_2 = 1,5$ (roztwór II) (lub innym - podanym przez prowadzącego)
- Obliczyć orientacyjne stężenia roztworów I i II
- Na podstawie na podstawie krzywej TG obliczyć masę uwodnionego zeolitu, jaką należy odważyć, aby zawierała ona 1,0 gram suchego związku.
- W dwóch oznaczonych naczynkach wagowych odważyć na wadze technicznej obliczoną ilość uwodnionego zeolitu, a następnie oba naczynka wraz z zeolitem (i pokrywką!) zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001g.
- Przygotować stanowiska do wymiany jonowej: na dwóch mieszadłach magnetycznych ustawić podpisane zlewki (150cm³), wlać do nich odpowiednio roztwory I i II, wrzucić mieszadła a następnie wsypać uprzednio zważone próbki zeolitów. Wymianę prowadzić w temperaturze pokojowej.
- Na wadze analitycznej zważyć puste naczynka wagowe w celu dokładnego określenia masy zeolitu użytego do wymiany.
- Określić dokładne stężenie roztworu wyjściowego na podstawie miareczkowania kompleksometrycznego przy pomocy EDTA, wykonując kolejno następujące czynności:
 - rozcieńczyć roztwór wyjściowy 25-krotnie, tak aby otrzymać 250cm³ roztworu rozcieńczonego,
 - obliczyć jakie będzie zużycie titranta przy miareczkowaniu 50 cm³ rozcieńczonego roztworu dostępnymi roztworami EDTA, a następnie napełnić biuretę wybranym titrantem,
 - w czterech kolbach przygotować roztwory do analizy poprzez odmierzenie pipetą 50cm³ rozcieńczonego roztworu wyjściowego, dodanie **szczypty** mureksydu oraz 30cm³ buforu amonowego
 - przeprowadzić analizę
- Wyłączyć mieszadła, podpisane zlewki z wymienianym zeolitem przykryć szkiełkami zegarkowymi i wstawić do szafki.





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Pracownia II:

11. Zeolity po wymianie oddzielić od roztworów poprzez odfiltrowanie osadu na dokładnie dopasowanych sączkach TWARDYCH z bibuły filtracyjnej, umieszczonych na lejku Buchnera i przemyć wodą destylowaną. Przesącze przenieść **ilościowo** do kolb miarowych na 500cm³ i dopełnić do kreski wodą destylowaną.
12. Zeolity razem z sączkiem położyć na podpisane szkiełko zegarkowe i wstawić do pieca (temperatura ok. 100°C)
13. Obliczyć przybliżone stężenia rozcieńczonych przesączy oraz ilości EDTA potrzebne do zmiareczkowania 50cm³ tych roztworów.
14. Przeprowadzić analizę przesączy podobnie jak w punkcie 10c
15. Wysuszone zeolity przekazać prowadzącemu, resztki badanych roztworów wylać do odpowiednich kontenerów na odpady.

7. OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Na podstawie wyników miareczkowań obliczyć rzeczywiste stężenie roztworu wyjściowego oraz roztworów I i II
2. Obliczyć rzeczywisty nadmiar molowy μ_1 i μ_2
3. Na podstawie wyników miareczkowań obliczyć stężenie jonów Co^{2+} w otrzymanych przesączach
4. Na podstawie różnicy stężeń roztworów przed i po wymianie obliczyć jaka ilość moli kobaltu została wykorzystana w procesie wymiany
5. Obliczyć stopnie wymiany wyrażone jako S_w , S_{pm} oraz L
6. Zastanowić się jakie kationy w zeolicie uległy wymianie i, w oparciu o wartości otrzymane w punkcie 3e, napisać wzory sumaryczne zeolitu po wymianie I i II
7. Przedstawić wnioski i przedyskutować źródła błędów.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ARKUSZ POMIAROWY:

data: opracowali:

A. WYZNACZENIE STĘŻENIA ROZTWORU WYJŚCIOWEGO oraz ROZTWORÓW I i II:

miareczkowanie	stężenie titranta EDTA [mol/dm ³]	objętość titranta [cm ³]
1.		
2.		
3.		
średnia objętość EDTA [cm ³]:		
Obliczone stężenie roztworu wyjściowego [mol/dm ³]:		
Obliczone stężenie roztworu I przed wymianą [mol/dm ³]:		
Obliczone stężenie roztworu II przed wymianą [mol/dm ³]:		
Obliczone rzeczywiste nadmiary molowe:		
$\mu_1 =$ $\mu_2 =$		

B. WYZNACZENIE STĘŻENIA JONÓW KOBALTU w PRZESĄCZU I:

miareczkowanie	stężenie titranta EDTA [mol/dm ³]	objętość titranta [cm ³]
1.		
2.		
3.		
średnia objętość EDTA [cm ³]:		
Obliczone stężenie jonów kobaltu [mol/dm ³]:		

C. WYZNACZENIE STĘŻENIA JONÓW KOBALTU w PRZESĄCZU II:

miareczkowanie	stężenie titranta EDTA [mol/dm ³]	objętość titranta [cm ³]
1.		
2.		
3.		
średnia objętość EDTA [cm ³]:		
Obliczone stężenie jonów kobaltu [mol/dm ³]:		



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

D. WYNIKI OBLICZEŃ STOPNIA WYMIANY dla ROZTWORÓW I i II:

Roztwór	Stężenie roztworu przed wymianą [mol/dm ³]	Stężenie roztworu po wymianie [mol/dm ³]	Różnica stężeń [mol/dm ³]	Ilość wymienionego kobaltu		Masa bezwodnego zeolitu [g]	S _w	S _{pm} [%]	L
				[mol]	[g]				
I									
II.									

E. PODSUMOWANIE

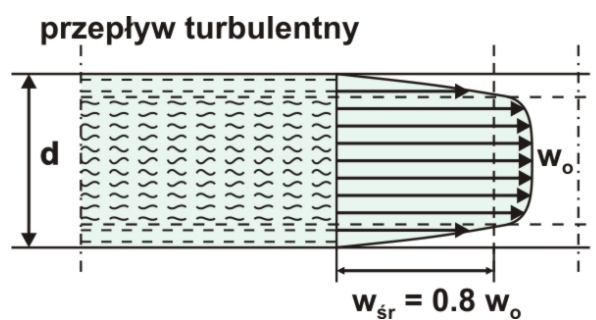
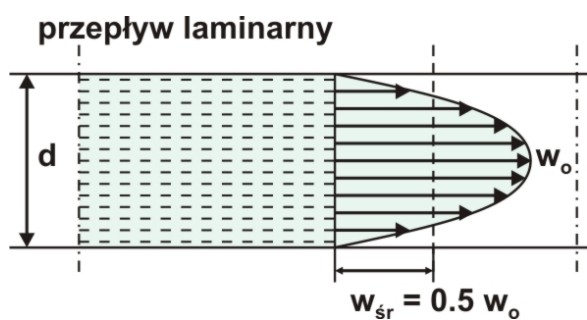
Wymiana	Wzór sumaryczny zeolitu
I	
II	

WNIOSKI:



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

HYDRODYNAMIKA





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. WSTĘP – PODSTAWOWE POJĘCIA I DEFINICJE

PLYN:

płyn – każda substancja zdolna do płynięcia: umieszczona w naczyniu dopasowująca się do jego kształtu oraz nie będąca w stanie przeciwstawić się naprężeniom ścinającym zmuszającym ją do przepływu.

RODZAJE PŁYNÓW:

płyn doskonały – nieściśliwy i pozbawiony lepkości, nie zmienia objętości pod wpływem zmian temperatury,

płyn rzeczywisty – ściśliwy i lepki,

istnieją także możliwości pośrednie: płyny lepkie i nieściśliwe lub nielepkie i ściśliwe.

Gaz lub ciecz nazywamy płynami nieściśliwymi, gdy można dla nich zaniedbać zależność gęstości od ciśnienia.

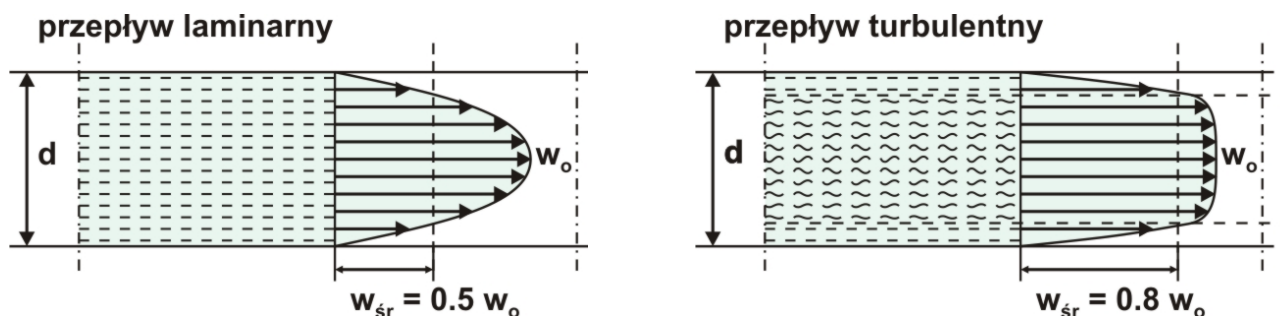
PRZEPIYW:

przepływ – ruch płynu, czyli przemieszczenie elementów płynu z jednego obszaru do drugiego pod wpływem różnicy ciśnienia panującego w różnych przekrojach strumienia tego płynu.

RODZAJE PRZEPŁYWÓW:

Przepływ może być **ustalony** lub **nieustalony** w czasie. W pierwszym przypadku prędkość przepływu jest funkcją współrzędnych danej objętości elementarnej, czyli prędkość miejscowa i ciśnienie w każdym punkcie płynu nie zmieniają się w czasie (np. przepływ tłokowy przez rury), w drugim – zarówno współrzędnych danej objętości elementarnej, jak i czasu (np. wypływ cieczy ze zbiornika).

Przepływ płynu może mieć charakter **laminarny (uwarstwiony)** lub **turbulentny (burzliwy)**. Przy małej prędkości płynu elementy cieczy poruszają się po torach prostych, równoległych do osi rurociągu. Nie obserwuje się zmian prędkości i kierunku przepływu. Wzrost prędkości sprawia, że elementy płynu wykonują dodatkowe ruchy poprzeczne. Wektory prędkości mają zbliżoną wartość w całym niemal przekroju, jedynie w cienkiej warstwie granicznej maleją stopniowo do zera. Rysunek 1. przedstawia rozkład prędkości dla przepływu laminarnego i turbulentnego.



rys. 1. Rozkład prędkości w przekroju rury dla przepływu laminarnego i turbulentnego



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

LICZBY KRYTERIALNE DLA PRZEPŁYWÓW PŁYNÓW:

Zaczerpnięte z geometrii pojęcie podobieństwa można przenieść na inne wielkości fizyczne służące opisowi zjawisk mechanicznych, cieplnych, chemicznych i fizycznych. Dzięki temu możliwe jest uproszczenie obliczeń i prowadzenie symulacji wymienionych procesów na modelach o różnych rozmiarach. Bezwymiarowe stałe podobieństwa (takie jak liczba π w geometrii) lub inaczej liczby znamienne albo kryterialne, występujące w równaniach kryterialnych, definiowane są jako stosunek łatwo mierzalnych wielkości fizycznych determinujących przebieg danego zjawiska. Zgodnie z pierwszym twierdzeniem Newtona liczby kryterialne zjawisk podobnych są sobie równe.

Przykłady liczb kryterialnych:

Liczby kryterialne Eulera (**Eu**) i Reynoldsa (**Re**) opisywane są zależnościami:

$$Eu = \frac{\Delta p}{\rho w^2} \quad (1)$$

oraz

$$Re = \frac{d w \rho}{\mu} \quad (2)$$

Pierwsza z nich (**Eu**) wyraża **stosunek sił ciśnienia** (Δp wyraża różnicę ciśnień w dwóch dowolnych punktach strumienia) **do sił bezwładności** (ciśnienie dynamiczne odpowiadające energii kinetycznej jednostki objętości płynu), czyli określa podobieństwo przepływu płynu w różnych układach pod działaniem różnicy ciśnień Δp . Liczba Reynoldsa (**Re**) wyraża **stosunek sił bezwładności do sił tarcia** i określa podobieństwo hydrodynamiczne w przypadku przepływu płynu rzeczywistego. Dla przepływów o tym samym charakterze liczby **Re** są równe. W zależności od źródła przyjmuje się, że przepływ ma charakter:

- laminarny gdy $Re < 2100$ (2300)
- przejściowy gdy: 2100 (2300) $< Re < 10000$
- turbulentny gdy: $Re > 10000$

Dla przepływu przejściowego wszystkie obliczenia inżynierskie przeprowadza się tak, jak dla przepływu turbulentnego, ponieważ dyssypacja energii w ruchu turbulentnym jest wyższa niż w laminarnym.

RÓWNANIE CIĄGŁOŚCI STRUMIENIA:

Masowe natężenie przepływu Q_m , ustalone w czasie, jest jednakowe w każdym przekroju strumienia płynu:

$$Q_{m1} = Q_{m2}$$

Stąd wynikają następujące zależności:

$$Q_{v1} \rho_1 = Q_{v2} \rho_2 \quad (3)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

$$S_1 w_1 \rho_1 = S_2 w_2 \rho_2 \quad (4)$$

Dla przepływu płynów nieściśliwych ($\rho_1 = \rho_2$) objętościowe natężenie przepływu pozostaje stałe:

$$Q_{v1} = Q_{v2} \quad (5)$$

$$S_1 w_1 = S_2 w_2 \quad (6)$$

lub

$$\frac{S_1}{w_2} = \frac{S_2}{w_1} \quad (7)$$

Zatem dla przepływu ustalonego ($Q_v = \text{const}$) przez przewód o zmiennym przekroju, średnia prędkość przepływu (w) płynu nieściśliwego w danym punkcie jest odwrotnie proporcjonalna do przekroju przewodu (S).

BILANS ENERGETYCZNY PRZEPŁYWU – PRAWO ZACHOWANIA ENERGII:

$$\frac{p_1}{\rho_1 g} + \frac{w_1^2}{2g \alpha_1} + z_1 + Q + W = \frac{p_2}{\rho_2 g} + \frac{w_2^2}{2g \alpha_2} + z_2 + (E_2 - E_1) \quad (8)$$

gdzie:

p_1, p_2 – ciśnienie w przekroju 1 i 2 [N/m^2],

ρ_1, ρ_2 – gęstość płynu [kg/m^3],

$\frac{p}{\rho g}$ – energia objętościowa [m],

w_1, w_2 – średnie prędkości liniowe przepływu [m/s],

g – przyspieszenie ziemskie [$= 9,81 \text{ m/s}^2$],

$\frac{w^2}{2g}$ – energia kinetyczna [m],

α_1, α_2 – poprawka wynikająca z wyrażenia prędkości wartością średnią; dla przepływu laminarnego $\alpha = 0.5$, dla burzliwego $\alpha = 1$,

z_1, z_2 – wysokości poziomów lub energia potencjalna [m],

E_1, E_2 – energia wewnętrzna [m],

Q – ciepło dostarczone z zewnątrz do strumienia [m],

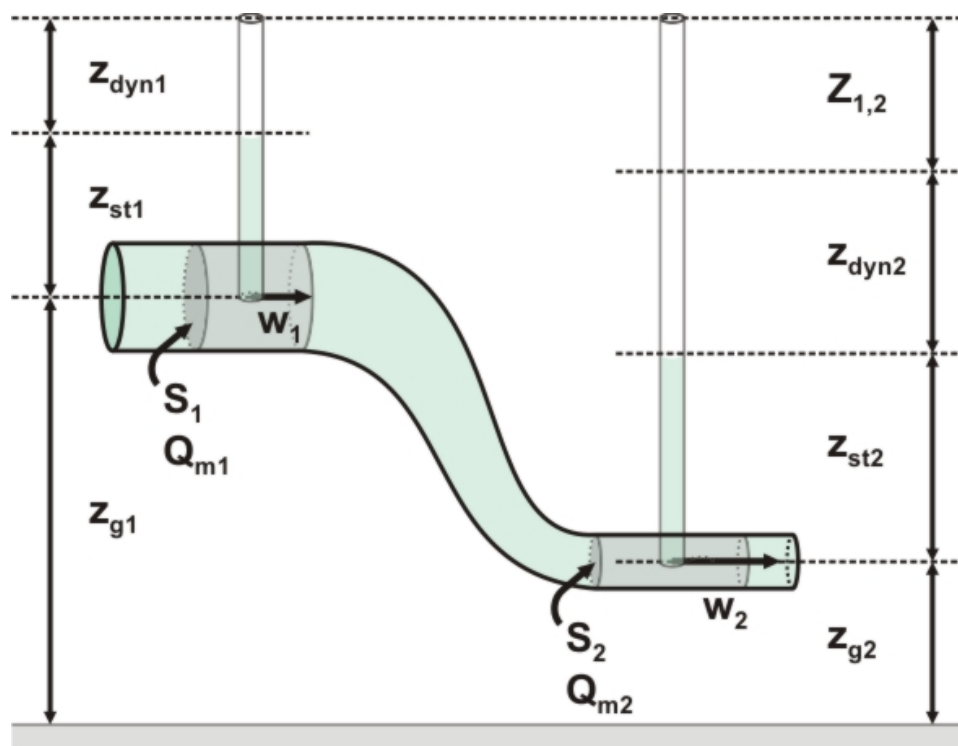
W – praca mechaniczna [m].



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

RÓWNANIE BERNOULLIEGO:

Podczas przepływu płynu doskonałego przez przewód o zmiennym przekroju obowiązuje zasada zachowania energii mechanicznej oraz zachowana zostaje objętość płynu.



rys. 2. Przepływ przez przewód o zmiennej średnicy
(na rysunku zaznaczono parametry związane z równaniem Bernoulliego)

Interaktywna ilustracja prawa Bernoulliego dostępna jest na stronie:

<http://www.science-animations.com/support-files/bernoulli07.swf>.

Wychodząc z różniczkowego równania Eulera dla jednowymiarowego przepływu ustalonego, po jego scałkowaniu otrzymujemy równanie Bernoulliego:

$$g z_g + \frac{p_{st}}{\rho} + \frac{w^2}{2} = \text{const} \quad (9)$$

lub korzystając z równania (8) oraz uwzględniając parametry zaznaczone na rys. 2.:

$$g z_1 + \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{w_1^2}{2} = g z_2 + \frac{p_2}{\rho_2} + \frac{w_2^2}{2} \quad (10)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

w którym wszystkie człony mają wymiar pracy właściwej [J/kg] (tj. odniesionej do jednostki masy). Kolejne człony oznaczają różne rodzaje energii właściwej:

$g z_g$ – energia potencjalna,

$\frac{p_{st}}{\rho}$ – energia objętościowa (czyli praca włożona w celu wyprowadzenia cieczy naprzeciw ciśnieniu statycznemu),

$\frac{w^2}{2}$ – energia kinetyczna.

Dla płynu doskonałego (nieściśliwego i nielepkiego), kiedy praca mechaniczna W nie jest doprowadzana ani odprowadzana, równanie zawiera tylko elementy dynamiczne.

Podzielenie równania (9) przez przyspieszenie ziemskie prowadzi do zapisu równania Bernoulliego w postaci różnych rodzajów wysokości [m]:

$$Z = z_g + z_{st} + z_{dyn} = \text{const} \quad (11)$$

lub

$$z_1 + \frac{p_1}{\rho_1 g} + \frac{w_1^2}{2g} = z_2 + \frac{p_2}{\rho_2 g} + \frac{w_2^2}{2g} \quad (12)$$

gdzie:

z_g – wysokość geodezyjna położenia,

$z_{st} = \frac{p_{st}}{\rho g}$ – wysokość ciśnienia statycznego,

$z_{dyn} = \frac{w^2}{2g}$ – wysokość prędkości (dynamiczna).

Pomnożenie równania (9) przez gęstość płynu prowadzi do zapisu równania Bernoulliego w postaci różnych rodzajów ciśnienia [Pa]:

$$p = p_g + p_{st} + p_{dyn} = \text{const} \quad (13)$$

lub

$$p_1 g z_1 + p_1 + \frac{w_1^2 \rho_1}{2} = p_2 g z_2 + p_2 + \frac{w_2^2 \rho_2}{2} \quad (14)$$

gdzie:

$p_g = \rho g z_g$ – ciśnienie geodezyjne,

p_{st} – ciśnienie statyczne,

$p_{dyn} = \frac{w^2}{2} \rho$ – ciśnienie dynamiczne.

Dla płynów rzeczywistych uwzględnione są opory przepływu $Z_{1,2}$ pomiędzy przekrojami 1 i 2 (rys.2.) wynikające z tarcia wewnętrznego (część energii ulega nieodwracalnej przemianie na energię ciepłą):

Straty energii pomiędzy przekrojami 1 i 2 można wyrazić jako:

- wysokość $Z_{1,2}$:

$$Z_1 = Z_2 = z_{g2} + z_{st2} + z_{dyn2} + Z_{1,2} \quad (15)$$

lub

$$z_1 + \frac{p_1}{\rho_1 g} + \frac{w_1^2}{2g} = z_2 + \frac{p_2}{\rho_2 g} + \frac{w_2^2}{2g} + Z_{1,2} \quad (16)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- energię odniesioną do jednostki masy, $E_{1,2}$:

$$g z_1 + \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{w_1^2}{2} = g z_2 + \frac{p_2}{\rho_2} + \frac{w_2^2}{2} + E_{1,2} \quad (17)$$

- spadek ciśnienia:

$$p_1 = p_2 = p_{g2} + p_{st2} + p_{dyn2} + \Delta p_{1,2} \quad (18)$$

lub

$$\rho_1 g z_1 + p_1 + \frac{w_1^2 \rho_1}{2} = \rho_2 g z_2 + p_2 + \frac{w_2^2 \rho_2}{2} + \Delta p_{1,2} \quad (19)$$

RÓWNANIE DARCY-WEISBACHA:

Opory przepływu przez rurociąg określa funkcja bezwymiarowa:

$$Eu = f(Re, L/d) \quad (20)$$

oraz wyprowadzone z niej równanie Darcy-Weisbacha:

$$Z = \frac{\Delta p}{\rho g} = \lambda \frac{L}{d} \frac{w^2}{2g} \quad (21)$$

gdzie:

Z – wysokość stracona [m],

Δp – strata ciśnienia [Pa],

ρ – gęstość płynu [kg/m^3],

g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2],

λ – współczynnik tarcia,

L – długość rurociągu [m],

d – średnica rurociągu [m],

w – średnia prędkość liniowa [m/s].

Współczynnik tarcia dla przepływu **laminarnego** oblicza się ze wzoru:

$$\lambda = \frac{a}{Re} \quad (22)$$

Wartości współczynnika a dla rur gładkich, w zależności od kształtu przekroju wynosi np. dla rury o przekroju kołowym – 64, o przekroju kwadratu – 57, dla warstewki cieczy o grubości t na pionowej rurze – $4t$.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

W przypadku przepływu **turbulentnego** λ zależy dodatkowo od szorstkości wewnętrznej powierzchni rury i do jego wyliczenia stosuje się różne równania empiryczne np. wzór Blasiusa:

$$\lambda = \frac{0.3164}{Re^{0.25}} \quad (23)$$

Dla rurociągu składającego się z odcinków prostoliniowych oraz elementów o skomplikowanym kształcie zawierających zwężenia, rozszerzenia, rozwidlenia strumienia, wężownice, itp. równanie Darcy-Weisbacha przyjmuje ogólną postać:

$$Z = \sum Z_p + \sum Z_m \quad (24)$$

$$Z_p = \lambda \frac{L}{d_z} \frac{w^2}{2g} \quad (25)$$

oraz

$$Z_m = \varphi \frac{w^2}{2g} \quad (26)$$

stąd:

$$Z = \lambda \frac{L}{d_z} \frac{w^2}{2g} + \varphi \frac{w^2}{2g} \quad (27)$$

gdzie:

Z_p – opory na odcinkach prostoliniowych,

Z_m – opory miejscowe,

φ – współczynnik oporów miejscowych.

ŚREDNICA ZASTĘPCZA:

W przypadku innego niż kolisty kształtu przewodu lub niecałkowitego wypełnienia przewodu przez płyn oblicza się średnicę zastępczą d_z :

$$d_z = \frac{4S}{O} \quad (28)$$

gdzie:

S – przekrój strumienia, O – obwód zwilżony

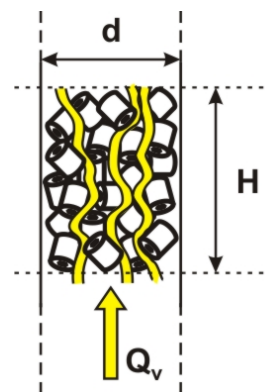


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

OPORY PRZEPŁYWU PRZESZ ZŁOŻA POROWATE (MATERIAŁY SYPKIE, ZIARNISTE):

Przepływ jednofazowy przez złoże porowate ma miejsce podczas filtracji cieczy, wymiany na jonitach, suszenia, adsorpcji i reakcji chemicznej w reaktorze przepływowym ze stałym złoże (rys. 3.).

Opory przy przepływie przez materiały sypkie można scharakteryzować korzystając ze znanego równania Darcy-Weisbacha.



rys. 3. Przepływ przez kanały w złoże porowatym.

wariant 1.

W celu wyprowadzenia równania Darcy-Weisbacha definiujemy następujące wielkości:

ϵ – porowatość wypełnienia, czyli stosunek objętości swobodnej do objętości całkowitej [m^3/m^3],

α – powierzchnia właściwa wypełnienia (powierzchnia w jednostce objętości kolumny) [m^2/m^3],

S – powierzchnia poprzecznego przekroju kolumny/reaktora [m^2], stąd:

$S \epsilon$ – sumaryczny przekrój kanałów [m^2],

$S \alpha$ – obwód wypełnienia w danym przekroju kolumny/reaktora S [m],

w – prędkość przepływu w kanałach wypełnienia [m/s],

w_0 – pozorna prędkość przepływu [m/s] liczona na niewypełnionej kolumnie/reaktor, równa: $w_0 = w \epsilon$ (29),

d_{zw} – średnica zastępcza wypełnienia [m], która podaje iloraz przekroju kanałów i obwodu wypełnienia zwilżonego przez płyn w przekroju S :

$$d_{zw} = \frac{4 \epsilon}{\alpha} \quad (30)$$

L – długość kanałów w złoże [m], którą przyjmuje się jako równą wysokości złoże (w rzeczywistości $L > H$),

H – wysokość złoże [m].

Podstawiając do równania (21) powyższe zależności otrzymujemy zmodyfikowane równanie Darcy-Weisbacha:

$$Z = \lambda_w H \frac{w_0^2}{8 g} \frac{\alpha}{\epsilon^3} \quad (31)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
Liczba Reynoldsa, Re_w , wynosi:

$$Re_w = \frac{4 w_0 \rho}{\alpha \mu} \quad (32)$$

a będący jej funkcją współczynnik tarcia, λ_w :

dla przepływów laminarnych, gdy $Re_w < 40$: $\lambda_w = \frac{140}{Re_w} \quad (33)$

dla przepływów turbulentnych, gdy $Re_w > 40$: $\lambda_w = \frac{16}{Re_w^{0.2}} \quad (34)$

wariant 2.

Dla wypełnienia ziarnistego, w przypadku trudności z wyznaczeniem powierzchni właściwej wypełnienia, do równania Darcy-Weisbacha podstawiamy:

ϵ – porowatość wypełnienia, czyli stosunek objętości swobodnej do objętości całkowitej [m^3/m^3],

Φ – współczynnik sferyczności (kształtu), czyli stosunek powierzchni kuli do powierzchni elementu wypełnienia o tej samej objętości (UWAGA: w tym wariancie współczynnik sferyczności jest inaczej zdefiniowany niż w pozostałych przykładach!),

d_k – średnicę ziaren (lub uśrednioną średnicę ziaren) [m],

w_0 – pozorną prędkość przepływu [m/s] liczoną na niewypełnioną kolumnę/reaktor,

H – wysokość złoża [m],

otrzymując:

$$Z = \frac{3}{4} \frac{\lambda H}{d_k g} \frac{(1-\epsilon)}{\Phi \epsilon^3} w_0^2 \quad (35) \text{ oraz}$$

$$Re = \frac{2}{3} \frac{\Phi}{(1-\epsilon)} \frac{d_k w_0 \rho}{\mu} \quad (36)$$

Dla przepływu o charakterze laminarnym ($Re < 50$) λ wynosi:

$$\lambda = \frac{220}{Re} \quad (37)$$

dla przepływu o charakterze przejściowym ($50 < Re < 7200$):

$$\lambda = \frac{11.6}{Re^{0.25}} \quad (38)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

wariant 3.

Opory opisywane są równaniem:

$$Z = \lambda \frac{H}{d_{ze}} \frac{w_0^2}{2g} \left[\frac{(1-\epsilon)^{3-n}}{\epsilon^3} \Phi^{3-n} \right] \quad (39)$$

gdzie:

H – wysokość wypełnienia [m]

d_{ze} – średnica zastępcza elementu wypełnienia, równa średnicy kuli o objętości danego elementu [m],

w₀ – pozorna prędkość przepływu liczona na niewypełnioną kolumnę/reaktor [m/s],

ε – porowatość wypełnienia, czyli stosunek objętości swobodnej do objętości całkowitej [m³/m³],

Φ – współczynnik sferyczności (kształtu), czyli stosunek powierzchni elementu wypełnienia do powierzchni kuli o tej samej objętości.

Współczynnik tarcia **λ** zależy od zmodyfikowanej liczby Reynoldsa, **Re_z**:

$$Re_z = \frac{d_{ze} w_0 \rho}{\mu} \quad (40)$$

Dla przepływu **laminarnego (Re_z < 10)** wykładnik **n = 1**, a współczynnik tarcia:

$$\lambda = \frac{400}{Re_z} \quad (41)$$

Dla **Re_z > 10** współczynnik tarcia zależy od szorstkości powierzchni i można go odczytać z wykresu.

Dla przepływu **turbulentnego (Re_z > 100)** współczynnik tarcia można obliczyć z równania empirycznego:

$$\lambda = \frac{b}{Re_z^{0.1}} \quad (42)$$

b = 7.0 (elementy o gładkiej powierzchni – szkło, porcelana),

b = 10.5 (elementy o średniej szorstkości – glina, cement),

b = 16 (elementy bardzo szorstkie – tlenek glinu).

Wykładnik **n** wynosi od 1 do ok. 2 i zależy od liczby **Re**.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2. LITERATURA

LITERATURA OBOWIĄZKOWA:

1. Jacek Molenda „Technologia chemiczna”, WSiP, Warszawa 1997,
2. Edgar Bortel „Zarys technologii chemicznej”, WN PWN, Warszawa 1992

LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA:

3. Wieńczysław Kuczyński „Podręcznik do ćwiczeń z technologii chemicznej”, PWN, Warszawa 1974,
4. Praca zbiorowa „Kalendarz chemiczny”, cz. II., tom I., PWT, Warszawa 1955,
5. Krzysztof Schmidt-Szałowski, Jan Sentek, Jerzy Raabe, Ewa Boryk „Podstawy technologii chemicznej; Procesy w przemyśle nieorganicznym”, OWPW, Warszawa 2004,
6. F. M. White, “Viscous Fluid Flow”, 2nd ed., McGraw-Hill, (1991); [arXiv:physics/0410237v1](https://arxiv.org/abs/physics/0410237v1); You-Jae Kim, J.-G. Han and Youn J. Kim “Numerical Analysis of Flow Characteristics of An Atmospheric Plasma Torch“, 12th International Congress on Plasma Physics, 25-29 October 2004, Nice (France),
7. “Technical handbook”, Magnetrol, bulletin 41-600.4, USA 2005,
8. Praca zbiorowa „Poradnik fizykochemiczny”, WNT, Warszawa 1974,
9. Roman Koch, Andrzej Noworyta „Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej”, WNT, Warszawa 1998,

3. CELE DYDAKTYCZNE

- znajomość podstawowych pojęć – płyn i jego rodzaje, rodzaje przepływów, prawo ciągłości strumienia i bilans energetyczny przepływu, opis przepływu w przewodach (rurach) oraz przez złoża porowate,
- umiejętność obliczenia teoretycznie oraz wyznaczenia eksperymentalnie wysokości straconej dla przepływu w modelowym układzie (model rurociągu, model złoża porowatego).



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie H-1

WYZNACZANIE OPORÓW PRZY PRZEPIŹYWIE PŁYNÓW

CEL:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie oporów miejscowych i na odcinkach prostoliniowych przy przepływie płynu rzeczywistego przez model rurowości, model kolumny z wypełnieniem (lub reaktora ze złożem katalitycznym) oraz wybrane elementy instalacji, a także określenie zależności pomiędzy parametrami geometrycznymi modelu a wyznaczonymi stratami ciśnienia.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:

Przykładowe zagadnienia:

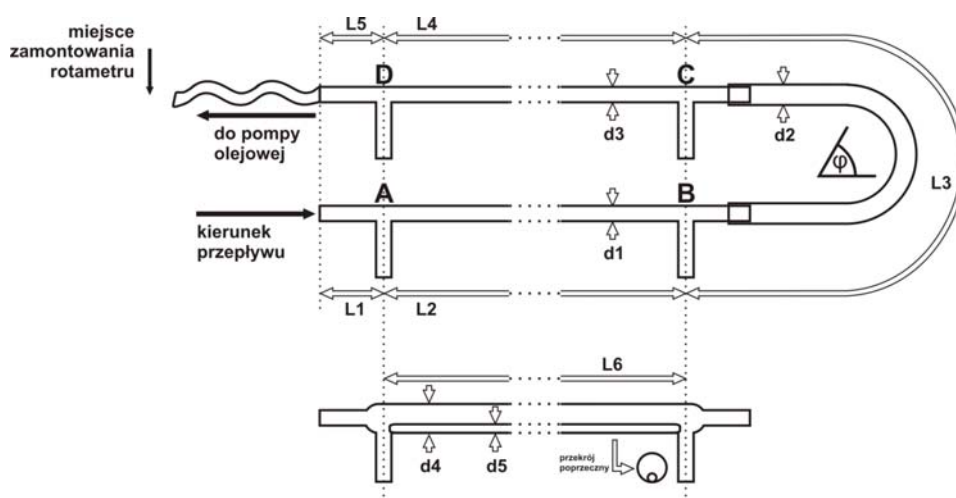
1. Jakiego rozróżniamy płyny? Jaki może być charakter przepływu płynu?
2. Wyjaśnij czym są liczby kryterialne, jakie mają zastosowanie? Podaj przykłady liczb kryterialnych.
3. Przedstaw krótko czego dotyczą: równanie ciągłości strumienia, równanie Bernoulliego, równanie Darcy-Weisbacha.
4. Wyjaśnij na czym polega zasadnicza różnica obserwowana podczas przepływu płynów idealnych i rzeczywistych.
5. W jakich procesach obserwuje się jednofazowy przepływ płynu przez złożę porowate?

APARATURA:

Aparatura wykorzystywana do ćwiczenia składa się z: rotametu, manometru wodnego, elektronicznego manometru różnicowego, pompy olejowej oraz elementów instalacji (szklanych i z tworzywa sztucznego).

Straty ciśnienia przy przepływie płynu rzeczywistego można badać w trzech wariantach: dla modelu rurociągu (CZ. I.), dla modelu kolumny z wypełnieniem porowatym (CZ. II.) oraz dla typowych elementów, które mogą stanowić część instalacji (CZ. III.). Poniżej przedstawiono schematy modeli oraz rysunki wybranych elementów.

CZĘŚĆ I. MODEL RUROCIĄGU

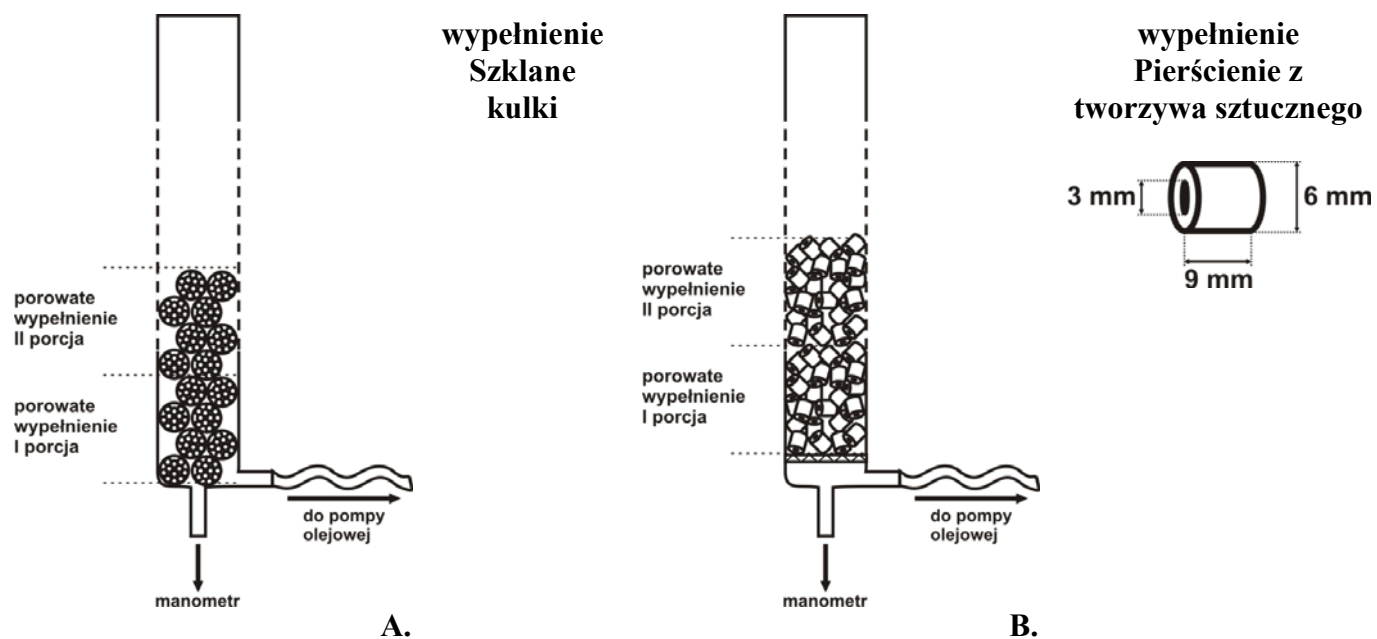


rys. 1. Schemat modelu rurociągu z zaznaczonymi wymiarami geometrycznymi oraz kierunkiem przepływu płynu (w punktach oznaczonych literami A, B, C, D należy zamontować manometr na czas pomiaru)

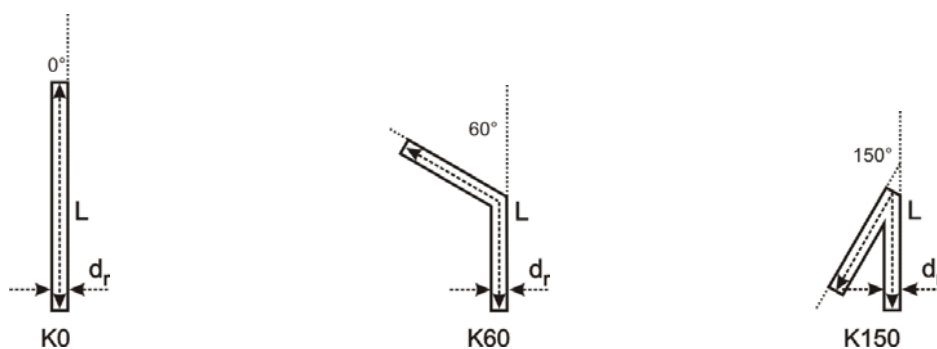


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

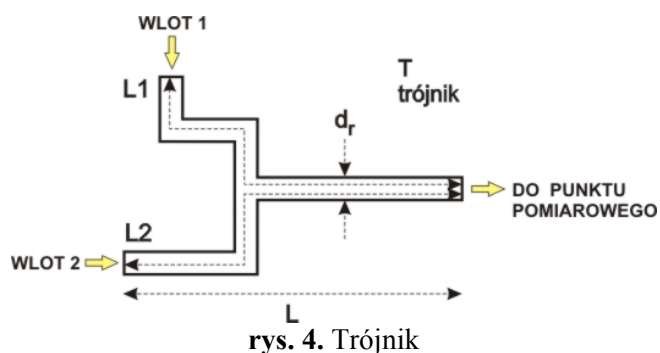
CZĘŚĆ II. MODEL KOLUMNY Z WYPEŁNIENIEM (A., B.) lub REAKTORA ZE ZŁOŻEM KATALITYCZNYM (A.)



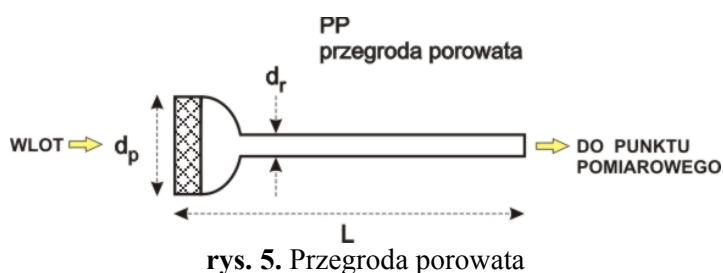
rys. 2. Modele kolumn z wypełnieniem porowatym lub reaktora ze złożem katalitycznym (na rysunkach zaznaczono wysokość złoża podzielonego na porcje)



rys. 3. Kolanka



rys. 4. Trójnik



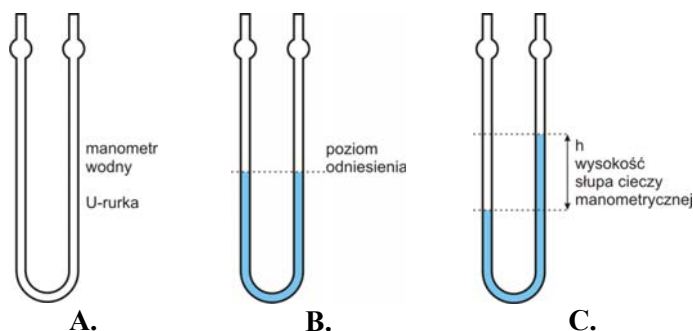
rys. 5. Przegroda porowata



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

SPOSÓB WYKONANIA POMIARÓW:

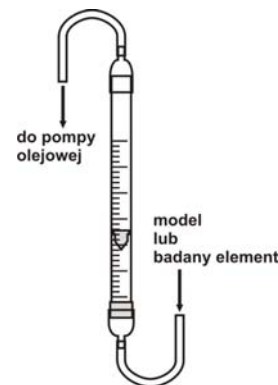
Poniżej przedstawiono rysunki przyrządów pomiarowych umożliwiających określenie natężenia przepływu i strat ciśnienia przy przepływie płynu przez wybrany do ćwiczenia układ. Do pomiaru ciśnienia wykorzystuje się najprostszy manometr wodny (U-rurkę). Różnica ciśnień działających na końce U-rurki powoduje wychylenie się poziomu cieczy manometrycznej. Prawidłowo odczytana wartość wysokości słupa cieczy została pokazana na **rys. 6. C**. Alternatywnie można wykorzystać elektroniczny manometr różnicowy (**rys.7.**). Do przeprowadzenia obliczeń konieczna jest również znajomość objętościowego natężenia przepływu. W tym celu do układu należy zamontować rotametr zgodnie ze schematem przedstawionym na **rys. 8**.



rys. 6. Sposób odczytywania ciśnienia za pomocą U-rurki



rys. 7. Elektroniczny manometr różnicowy



rys. 7. Rotametr

Zadaniem grupy wykonującej ćwiczenie jest przeprowadzenie pomiarów dla:

CZ. I. modelu rurociągu składającego się z minimum 3-5 elementów i/lub

CZ. II. modelu kolumny z wypełnieniem podzielonym na 5-10 porcji i/lub

CZ. III. serii elementów dodatkowych ew. kilku alternatywnych pomiarów dla elementu, w którym jest to możliwe.

Wybór zestawu należy **UZASADNIĆ** i określić, jaka zależność miała być zbadana.

WYKONANIE ĆWICZENIA:

UWAGA! W przypadku stosowania manometru wodnego, z powodu dużego oporu niektórych elementów, należy zwrócić uwagę na kolejność montowanych elementów oraz długość wybranego manometru wodnego.

podczas wszystkich operacji nie dławić zbyt mocno przepływu!

wszelkie przełączenia wykonywać przy wyłączonej pompie!



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Zmontować układ pomiarowy.

Zapisać podstawowe dane do arkusza pomiarowego:

p_0 – aktualne ciśnienie atmosferyczne [Pa]

T_{AIR} – temperatura [$^{\circ}C$] (w przypadku uwzględniania poprawki dla lepkości powietrza)

wymiary geometryczne modeli oraz badanych elementów:

$L_1, L_2, L_3, \dots, L_n$ – długości [m]

$d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ – średnice [m]

Q_v – objętościowe natężenie przepływu [m^3/s]

pomiary wykonane manometrem:

$h_A, h_B, h_C, \dots, h_N$ – różnice poziomu cieczy manometrycznej [m] lub bezpośrednio straty ciśnienia [Pa] (manometr elektroniczny).

Zapisać, którym odcinkom modelu rurociagu, bądź jakim elementom odpowiadają poszczególne wartości mierzonych różnic poziomu cieczy manometrycznej.

Po zanotowaniu natężenia przepływu zmierzyć różnice poziomu cieczy manometrycznej (h_A, h_B, h_C, h_D , itd. – dla manometru wodnego) w kolejnych punktach modelu rurociagu: A, B, C, D, itd. Do układu można przyłączyć dodatkowe elementy np. trójnik, pętla, kolanka itp. tak aby wyznaczyć dla nich straty ciśnienia (w tym przypadku pomiar wykonuje się tylko w punkcie A po skorygowaniu poziomu odniesienia o opór początkowego odcinka). Pomiary strat ciśnienia dla modelu kolumny z wypełnieniem porowatym (lub reaktora ze złożem katalitycznym) przy różnych wysokościach złoża wykonuje się po przyłączeniu manometru bezpośrednio do modelu.

OPRACOWANIE WYNIKÓW:

Korzystając z materiałów pomocniczych ustalić/obliczyć:

- charakter przepływu,
- bezwzględne ciśnienie w punktach pomiarowych, np. A, B, C, D, itd. (dla manometru wodnego),
- spadki ciśnienia na kolejnych odcinkach/elementach wraz z podaniem rodzaju oporów,
- całkowity opór dla danego modelu (całkowitą wysokość straconą) oraz opory na odcinkach prostoliniowych i miejscowe,
- współczynnik oporu miejscowego dla zastosowanych dodatkowych elementów (np. trójnik).



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Dla odcinków prostoliniowych wartości wyznaczone eksperymentalnie (Z , λ) porównać z wielkościami oporów obliczonymi teoretycznie.

Przedstawić dyskusję wyników, skomentować rozbieżności pomiędzy wartościami oczekiwanymi i uzyskanymi.

Wyniki należy zebrać w tabeli.

Do opracowania wyników i przygotowania sprawozdania bezpośrednio na laboratorium wykorzystać arkusz kalkulacyjny udostępniony przez prowadzącego.

Podsumowanie wyników:

odcinek	opis (w tym rodzaj oporów)	Re	Z_{exp} [m]	Z_{teor} [m]	λ_{exp}	λ_{teor}	φ_{exp}

POMOCNICZE DANE LICZBOWE:

wielkość		wartość	jednostka
przyspieszenie ziemskie	g	9.81	$[\text{m/s}^2]$
gęstość wody	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	1000	$[\text{kg/m}^3]$
gęstość powietrza	ρ_{AIR}	1.293	$[\text{kg/m}^3]$
lepkość dynamiczna powietrza w $t=18^\circ\text{C}$	μ_{AIR}	182.7	$[\mu\text{P}]$

UWAGA! lepkość należy przeliczyć na jednostki układu SI



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie H-2

WYZNACZANIE OPORÓW FILTRACJI

CEL:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie podstawowych parametrów filtracji pod stałą różnicą ciśnień oraz zbadanie wpływu flokulantów na przebieg filtracji.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Wstęp

Filtracją nazywamy operację technologiczną polegającą na rozdzieleniu składników mieszaniny cieczy lub gazu z zawieszonymi cząstkami ciał stałych za pomocą urządzeń mających przegrodę przepuszczalną dla cieczy lub gazu, a nieprzepuszczalną dla cząstek ciała stałego.

Siłą napędową procesu jest **różnica ciśnień** przed i za **przegrodą filtracyjną** (elementem filtrującym). Pod wpływem wytwarzanej różnicy ciśnień faza ciekła przechodzi przez pory elementu, a cząstki ciała stałego osadzają się na jego powierzchni, tworząc warstwę osadu (tzw. placka) lub wnikają w pory (kanaliki) elementu filtrującego zmniejszając jego przepuszczalność. Ten ostatni przypadek ma miejsce przy filtracji z tzw. „korkowaniem porów”. Stosowanie filtracji w przemyśle chemicznym, spożywczym i pokrewnych jest szczególnie częste. Choć rozdzielanie ciała stałego od cieczy następować może różnymi metodami (np. na drodze sedymentacji), to jednak filtracja jest operacją wygodną, ponieważ rozdzielanie zawiesin może następować także w takich przypadkach, gdy prędkość sedymentacji jest mała oraz gdy zależy nam na otrzymaniu cieczy możliwie dokładnie pozbawionej cząstek ciała stałego, bądź gdy osad powinien charakteryzować się małą zawartością wilgoci.

Przegroda filtracyjna może mieć strukturę ziarnistą lub włóknistą. Przykładem przegród filtrujących może być: warstwa piasku lub ziaren, tkaniny z materiałów włóknistych roślinnych, zwierzęcych lub syntetycznych. Często sama przegroda ma małą zdolność filtrowania, szczególnie podczas filtracji zawiesin o małych cząstkach ciała stałego zbliżonych do wymiarów cząstek koloidalnych. Tworząca się w trakcie filtrowania warstwa osadu jest w tym przypadku wykorzystywana jako warstwa filtrująca podnosząca zdolność rozdzielczą filtru.

Ciecz przepływająca przez warstwę osadu i przez przegrodę filtracyjną napotyka na opór, który musi pokonać. W zależności od wielkości tego oporu stosuje się różne typy filtrów oraz stwarza się różne warunki filtracji. Jeżeli opór jest niewielki, wtedy wykorzystuje się zwykle niskie ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy nad warstwą osadu. Filtrację prowadzimy wówczas w filtrze **grawitacyjnym**, w którym siłą napędową procesu jest ciśnienie słupa surówki filtracyjnej nad przegrodą filtracyjną. Jeżeli opory przepływu są większe, stosuje się **filtry próżniowe** (np. nuczki, próżniowe filtry obrotowe itp.), albo **filtry ciśnieniowe** (prasy filtracyjne – fot.1., ciśnieniowe filtry świecowe itp.). W filtrach próżniowych przesącz wpływa do przestrzeni, w której ciśnienie jest niższe niż ciśnienie atmosferyczne, natomiast w filtrach ciśnieniowych surówka filtracyjna jest wprowadzana do filtru pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia atmosferycznego.

Ze względu na różnorodność technik filtrowania zawiesin i różne własności osadów otrzymywanych w toku filtracji, duże zróżnicowanie warunków, w jakich zachodzi filtracja, stosowane w przemyśle chemicznym filtry dzielimy na filtry o działaniu okresowym lub ciągłym, filtry ciśnieniowe lub próżniowe, wreszcie w zależności od konstrukcji filtru na filtry obrotowe, bębnowe, tarczowe, taśmowe, komorowe, nuczki, prasy filtracyjne, świecowe i wiele innych.

Do podstawowych czynników mających wpływ na **intensywność rozdzielania faz (szybkość filtracji)** należy zaliczyć:



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- własności fizykochemiczne zawiesiny: stężenie fazy rozproszonej, wielkość i kształt cząstek stałych, stopień dyspersji (rozproszenia) ciała stałego, temperatura cieczy, pH cieczy, gęstość fazy ciekłej i gęstość fazy stałej, zdolność zawiesiny do sedimentacji;
- własności materiałowe i fizykochemiczne przegrody filtracyjnej (tkaniny): sposób jej wykonania, objętość i kształt porów, przepuszczalność;
- wielkość wytwarzanej różnicy ciśnień przed i za przegrodą filtracyjną, która wpływa w znacznym stopniu na prędkość filtracji, a także budowę warstwy osadu i stopień usunięcia cieczy z placka.



fot.1. Model prasy filtracyjnej (Technical University of Ostrava, Czechy).

Z punktu widzenia zjawisk zachodzących w obrębie przegrody filtracyjnej można wyróżnić cztery zasadnicze rodzaje filtracji:

- filtrowanie z pełnym blokowaniem (zatykaniem) porów przegrody filtracyjnej przez cząstki ciała stałego zachodzi wówczas, gdy każdy kanalik jest zatykany przez pojedynczą cząstkę: $d_{cz} \geq d_{por}$;
- filtrowanie ze stopniowym zatykaniem porów środka filtrującego – cząstki fazy stałej osadzają się na wewnętrznej powierzchni porów przegrody filtracyjnej zmniejszając stopniowo prześwit: $d_{cz} < d_{por}$;
- filtrowanie pośrednie charakteryzujące się tym, że jednocześnie z przenikaniem cząstek fazy rozpraszanej w pory przegrody filtracyjnej zachodzi zjawisko tworzenia się kompleksów (grup, mostków) cząstek stałych nad wejściami do porów;
- filtrowanie z tworzeniem się warstwy osadu (placka) na ośrodku filtrującym (tkaninie filtracyjnej) – proces ten praktycznie zawsze poprzedzony jest filtrowaniem pośrednim.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Wszystkie opisane powyżej czynniki oddziałują w czasie filtracji jednocześnie, co komplikuje zasadniczo ścisły opis matematyczny dynamiki procesu. Dlatego też konieczne jest przeprowadzenie badań filtracji zawieszin podlegających filtrowaniu – zwykle w skali laboratoryjnej, a także półtechnicznej. Badania te powinny w efekcie dostarczyć lub umożliwić wybór typu aparatu filtracyjnego i optymalizację jego warunków pracy.

Podstawowym równaniem opisującym **dynamikę procesu filtracji** jest równanie różniczkowe w postaci:

$$\frac{dV}{Sd\tau} = \frac{\Delta p}{\eta R}$$

gdzie:

V – objętość odebranego filtratu [m^3] w czasie τ ,

τ – czas filtrowania [s],

S – powierzchnia filtru [m^2],

Δp – różnica ciśnień [Pa],

η – lepkość dynamiczna filtratu [$Pa \cdot s$],

R – opór filtracji [1/m].

Opór filtracji stanowi sumę oporu osadu R_{os} oraz oporu przegrody filtracyjnej R_p :

$$R = R_{os} + R_p.$$

Opór osadu zgodnie z równaniem Levy'ego wynosi:

$$R_{os} = r \cdot \sigma$$

gdzie r oznacza opór właściwy, natomiast grubość osadzonego keku na filtrze [m]:

$$\sigma = \frac{u \cdot V}{S}.$$

Jeżeli wydajność właściwą [m] określimy jako:

$$q = \frac{V}{S}$$

to otrzymamy następującą zależność: $\sigma = u \cdot q$,

gdzie u jest objętością osadu przypadającą na $1 m^3$ odebranego filtratu.

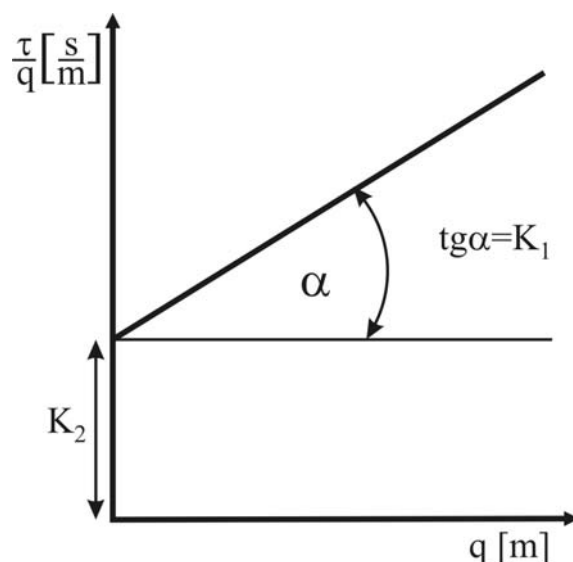
Równanie w postaci prostoliniowej, przy założeniu, że Δp , η , R_p , u oraz R_{os} są stałe przedstawia się następująco:

$$\frac{\tau}{q} = K_1 q + K_2$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

przebieg prostej zilustrowano na poniższym rysunku:



rys.1. Wydajność filtracji.

Za pomocą powyższego równania możemy wyznaczyć więc doświadczalnie opór właściwy r oraz opór przegrody R_p , na podstawie pomiaru objętości V filtratu odebranego w czasie τ . Tangens kąta nachylenia prostej określa wartość K_1 i pozwala obliczyć r z zależności:

$$r = \frac{2\Delta p K_1}{u}$$

natomiast rzędną w punkcie $q = 0$ podaje wartość K_2 , a ponieważ:

$$K_2 = \frac{\eta R_p}{\Delta p}$$

opór przegrody można obliczyć z następującej zależności:

$$R_p = \frac{\Delta p K_2}{\eta}$$

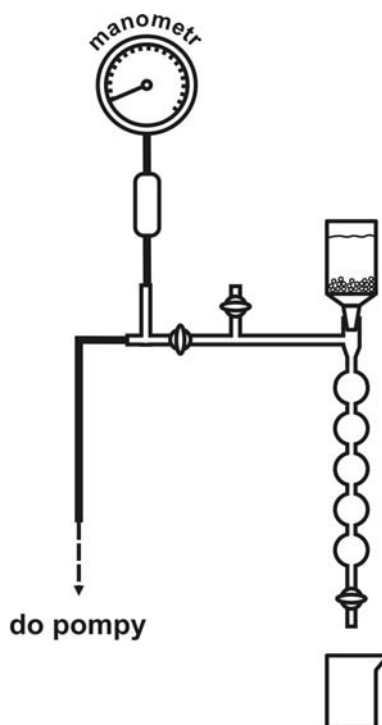


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

2. Opis wykonania pomiarów

Schemat aparatury

Na rysunku 2. przedstawiono schemat aparatury wykorzystywanej do badania procesu filtracji. Naczynia filtracyjna z przegrodą umieszczona jest nad zestawem wycechowanych naczyń (baniek). W układzie, poniżej przegrody filtracyjnej za pomocą pompy olejowej wytwarzane jest podciśnienie.



rys.2. Schemat aparatury filtracyjnej.

Stale parametry podczas przeprowadzanych pomiarów:

- naważka zdyspergowanego ciała stałego używana podczas sporządzania surówek filtracyjnych: 30, 40, 50 g CaCO_3 ,
- objętość wody używana podczas sporządzania surówek filtracyjnych: 350 cm^3 ,
- czas mieszania surówek filtracyjnych za pomocą mieszadła mechanicznego: 1 minuta,
- czas sedymentacji tj. czas od momentu umieszczenia zawiesiny w urządzeniu filtracyjnym (nuczy filtracyjnej) do momentu włączenia pompy, kiedy ustala się warstwa filtrująca o stałej grubości: 5 minut,
- czas suszenia osadu powietrzem: 1,5 minuty.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Pomiar czasu filtracji:

- na wadze technicznej odważyć naważkę węglanu wapnia o masie 30, 40 lub 50 g,
- sporządzić zawiesinę CaCO_3 w 350 cm^3 wody,
- przygotowaną w ten sposób surówkę filtracyjną mieszać za pomocą mieszadła mechanicznego przez 1 minutę,
- po upływie tego czasu zawiesinę przelać do urządzenia filtracyjnego (rys.1.), po uprzednim zamontowaniu w nuczycy odpowiedniej przegrody (średnica 74,30 mm),
- po upływie 5 minut włączyć pompę i ustalić ciśnienie: 0,07 lub 0,04 Mpa,
- przeprowadzić filtrację mierząc czas napełniania się filtratem kolejnych wycechowanych baniek,
- po zakończeniu filtracji osad suszyć powietrzem przez 1,5 minuty, a następnie zmierzyć grubość powstałego keku filtracyjnego,
- wykonać pomiar czasu filtracji po dodaniu flokulanta; przy pomiarach z dodatkiem flokulanta objętość wody użytej do sporządzenia zawiesiny CaCO_3 należy zmniejszyć o objętość dodanego roztworu flokulanta.

3. Opracowanie wyników i przygotowanie sprawozdania

Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli:

Objętość odebranego filtratu V [m^3]	Czas filtracji [s]*			Grubość keku filtracyjnego [mm]*				
	t ₁	t ₂	t ₃	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅

* - pomiary należy wykonać w kilku powtórzeniach

Wyznaczyć parametry filtracji (opór przegrody, opór właściwy, opór osadu). Wyjaśnić zmiany zachodzące podczas filtracji na skutek dodania różnych dawek flokulanta.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie H-3

OKREŚLENIE KRYTYCZNEJ LICZBY REYNOLDSA

CEL:

Celem ćwiczenia jest określenie krytycznej liczby Reynoldsa i zapoznanie się z warunkami przejścia ruchu laminarnego w turbulentny na drodze wizualizacji przepływu wody w rurze szklanej przez doprowadzenie do rury strumienia cieczy barwnej.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

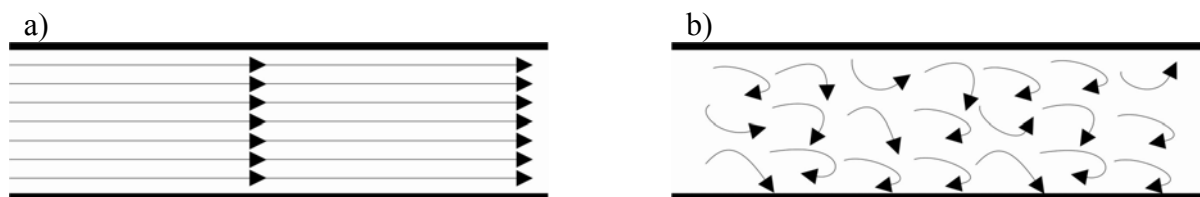
Podstawy teoretyczne

W wielu zagadnieniach hydromechaniki i hydrauliki związanych z przepływem cieczy lepkiej, ważną rolę odgrywa określenie rodzaju ruchu, w jakim znajduje się ciecz. Jedną z podstawowych klasyfikacji jest podział na ruch laminarny i turbulentny.

W ruchu laminarnym (zwanym także uwarstwionym), ciecz w przewodzie porusza się wzdłuż regularnie, równoległe ułożonych warstw (rys. 1a), między którymi nie następuje makroskopowe mieszanie elementów płynu (elementy z poszczególnych warstw nie wykonują ruchów poprzecznych). Ruch taki możliwy jest przy spełnieniu pewnych warunków, z których podstawowym jest odpowiednio mała prędkość liniowa przepływu. Jeśli jednak prędkość jest dostatecznie duża, elementy płynu oprócz przemieszczenia

w głównym kierunku przepływu zaczynają wykonywać również ruchy poprzeczne, wskutek czego dochodzi do wzajemnego mieszania się warstw cieczy. Te poprzeczne ruchy cząsteczek nazywane są fluktuacjami turbulentnymi, a ruch określany jest mianem turbulentnego lub burzliwego (rys. 1b). Znajomość rodzaju ruchu cieczy ma istotne znaczenie praktyczne. Umożliwia nie tylko jakościowy opis zachowania się elementów cieczy, ale także stanowi podstawę przy wyborze ogólnej wersji równań ruchu. Z zadań technicznych należy wymienić określanie zależności między wysokością strat energii mechanicznej a prędkością przepływu (w przypadku ruchu laminarnego wysokość strat jest proporcjonalna do prędkości w potęgze pierwszej, zaś dla ruchu turbulentnego – w potęgze drugiej).

W przeważającej części zagadnień praktycznych, w przypadku przepływu cieczy w rurociągach i kanałach otwartych mamy do czynienia z ruchem turbulentnym. Ruch laminarny może wystąpić tylko przy bardzo małych prędkościach oraz/albo w strumieniach o bardzo małych wymiarach geometrycznych (kapilary), rzadko obserwowanych w praktycznych zagadnieniach przepływu pod ciśnieniem, a jeszcze trudniejszych do zrealizowania w przypadku kanałów otwartych. Natomiast jest on powszechnie obserwowany podczas przepływu cieczy przez ośrodki porowate (ze względu na małe rozmiary porów).



Rys. 1. Układ trajektorii ruchu cząstek: a) *ruch laminarny* w przewodzie o ściankach równoległych, b) *ruch turbulentny* w przewodzie o ściankach równoległych.

Pojęcie liczby Reynoldsa. Krytyczna liczba Reynoldsa

Elementarne objętości cieczy poruszające się wzdłuż równoległych linii strumienia oznaczają tzw. *ruch laminarny (uwarstwiony)*. Ten rodzaj ruchu ujawnia się najczęściej przy niedużych prędkościach liniowych przepływu.

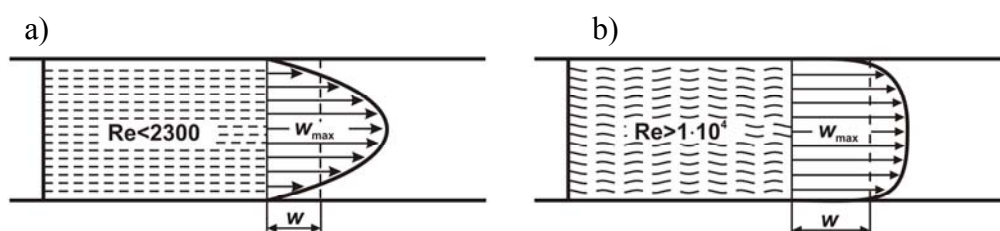
Na skutek występowania tarcia, rozkład prędkości ruchu cząstek płynu nie jest w różnych miejscach przekroju poprzecznego taki sam. W środku, tj. wzdłuż osi przewodu, prędkość



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

poruszania się jest największa (w_{max}), najmniejsza zaś – zerowa – jest ona na styku strumienia ze ścianką przewodu. Pomiedzy wartościami skrajnymi prędkość (w) ma wartość średnią. Na rys. 2a przedstawiono rozkład prędkości w przewodzie rurowym podczas laminarnego ruchu płynu. W przypadku laminarnego ruchu płynu w przewodzie rurowym średnia prędkość płynu równa się połowie prędkości wzdłuż osi, to znaczy:

$$w = \frac{w_{max}}{2} \quad (1)$$



Rys.2. Rozkład prędkości w strumieniu podczas przepływu: a) laminarnego, b) turbulentnego

Re – liczba Reynoldsa, w_{max} – maksymalna prędkość linowa w strumieniu, w – średnia prędkość linowa strumienia

Jeżeli cząstki płynu nie przesuwają się wzdłuż równoległych linii strumienia, równoległe do osi rury, lecz przemieszczają się w poprzek, to ruch jest *turbulentny* (*burzliwy*) (rys. 2b). W przypadku ruchu turbulentnego:

$$w = 0,8 w_{max} \quad \text{gdy } Re < 10^8 \quad (2)$$

oraz

$$w = 0,9 w_{max} \quad \text{gdy } Re > 10^8 \quad (3)$$

Charakter ruchu płynów zależy od:

- przekroju przewodu, d
- gęstości płynu, ρ
- prędkości liniowej przepływu płynu, w
- lepkości płynu, η, ν

Wpływ ten określony jest wartością kryterialnej liczby Reynoldsa, zdefiniowanej jako:

$$Re = \frac{w_{sr} \cdot d \cdot \rho}{\eta} = \frac{w_{sr} \cdot d}{\nu}, \quad \text{gdzie } \nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4)$$

Re – liczba Reynoldsa [-]

w_{sr} – prędkość średnia w przekroju przewodu [m/s]

d – średnica przewodu [m]

ν – kinetyczny współczynnik lepkości [m²/s] (tabela. 1)

η – dynamiczny współczynnik lepkości [kg/(m·s)]

Liczba Reynoldsa określa stosunek sił bezwładności do sił lepkości (sił tarcia wewnętrznego cieczy). Im większa jest jej wartość, tym siły lepkości odgrywają mniejszą rolę w ruchu cieczy, a cząsteczki mogą łatwiej przemieszczać się w kierunkach poprzecznych do głównego kierunku przepływu. Ogólnie, jeśli **Re** jest mniejsza od pewnej wartości granicznej, to ruch jest *laminarny*, natomiast w przeciwnym przypadku ruch jest *turbulentny*. Ta **graniczna wartość liczby Re**, przy której ruch zmienia



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

charakter z laminarnego w turbulentny i odwrotnie, nosi nazwę **krytycznej liczby Reynoldsa** (Re_{kr}). Należy zwrócić uwagę, że krytyczna liczba Reynoldsa przyjmuje różne wartości w zależności od warunków badania zjawiska (kształtu przekroju poprzecznego przewodu, jego średnicy zastępczej, lepkości i gęstości cieczy oraz temperatury, której funkcją są η oraz ρ). Przejście z ruchu laminarnego w turbulentny realizuje się przy innej wartości wyrażenia (4) w przypadku przepływów w rurociągu, przy innej dla przepływu w kanałach i jeszcze innej dla przepływu cieczy w ośrodku porowatym.

Zasadne jest twierdzenie, iż różne płyny w różnych przewodach rurowych będą miały taki sam charakter przepływu, gdy ich liczby Reynoldsa będą równe. W związku z tym liczba Reynoldsa stanowi wygodne kryterium określające naturę przepływu.

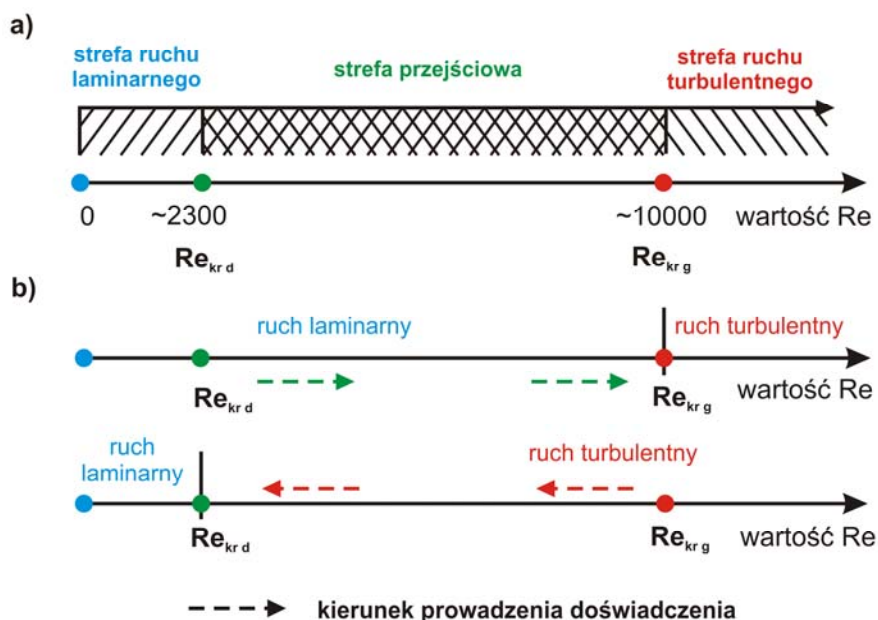
Ruch laminarny i turbulentny w przewodzie o przekroju kołowym

Badaniem charakteru ruchu cieczy w czasie przepływu pod ciśnieniem w przewodach o przekroju kołowym po raz pierwszy zajął się Osborne Reynolds. Jego doświadczenia (1883) nie tylko wykazały istnienie dwóch rodzajów ruchu – laminarnego i turbulentnego, ale też pozwoliły stwierdzić, że krytyczna liczba Reynoldsa dla przepływu w przewodach o przekroju kołowym nie przyjmuje ściśle określonej wartości, ale wartość z pewnego przedziału, zależnie od warunków, w jakich odbywa się przepływ.

Obserwacje zachowania barwnika wprowadzonego do cieczy przepływającej przez przewód o przekroju kołowym wykazały, że przy niewielkich liczbach Reynoldsa (czyli przy odpowiednio małych prędkościach przepływu lub niewielkiej jego skali geometrycznej), barwnik tworzy wyraźną cienką stróżkę świadczącą o przepływie laminarnym. Przy stopniowym zwiększaniu prędkości przez pewien czas obserwuje się jeszcze przepływ laminarny, aż po osiągnięciu pewnej wartości granicznej następuje przejście z ruchu laminarnego w przejściowy a potem w turbulentny, objawiające się rozmyciem strugi barwnika w całym przekroju przewodu. Najmniejszą liczbą Reynoldsa w oparciu o badania Schillera, określoną wg wzoru (4), przy której można zaobserwować to przejście jest wartość **2320**. Jest to **dolna krytyczna liczba Reynoldsa** ($Re_{kr d}$). Poniżej tej wartości **zawsze** obserwuje się **ruch laminarny**. Jeśli jednak doświadczenie prowadzone jest ostrożnie, a w czasie jego trwania nie występują nawet drobne zewnętrzne zakłócenia, przejście z ruchu laminarnego w turbulentny może nastąpić później, przy większej wartości liczby Reynoldsa. Maksymalna wartość liczby Reynoldsa, przy której może nastąpić przejście z ruchu laminarnego w turbulentny nosi nazwę **górnej krytycznej liczby Reynoldsa** ($Re_{kr g}$) (rys. 3a,b). Teoretycznie ruch laminarny można zaobserwować nawet przy wartościach liczby Reynoldsa rzędu kilkudziesięciu tysięcy, ale jest to bardzo trudne do zrealizowania w praktyce. Zaledwie niewielkie zakłócenie zewnętrzne powoduje wtedy gwałtowną utratę laminarnego charakteru przepływu, a raz wytworzony ruch turbulentny przy liczbach Reynoldsa większych niż **2320** utrzymuje się już w sposób trwały. Za górną krytyczną liczbę Reynoldsa, powyżej której zawsze występuje ruch turbulentny, przyjmuje się zazwyczaj wartość **10000**. W praktyce przedział pomiędzy wartościami $Re = 2320$ a $Re = 10000$ nazywany jest obszarem przejściowym. Z kolei jeśli doświadczenie prowadzone jest w sposób odwrotny, to znaczy następuje stopniowe zmniejszanie prędkości przepływu, a co za tym idzie – wartości liczby Re , począwszy od poziomu przekraczającego **10000** aż do liczb mniejszych niż **2320**, obserwacje dowodzą, że dla wartości liczb Re powyżej **2320** nie można zaobserwować ruchu laminarnego, nawet jeśli występował on przy tej wartości Re przy zwiększaniu prędkości przepływu. Potwierdza to poprzednie stwierdzenie, że powyżej wartości $Re = 2320$ raz wywołany ruch turbulentny nie może już przejść w ruch laminarny. Dopiero przy $Re = 2320$ następuje przejście w ruch laminarny, który utrzymuje

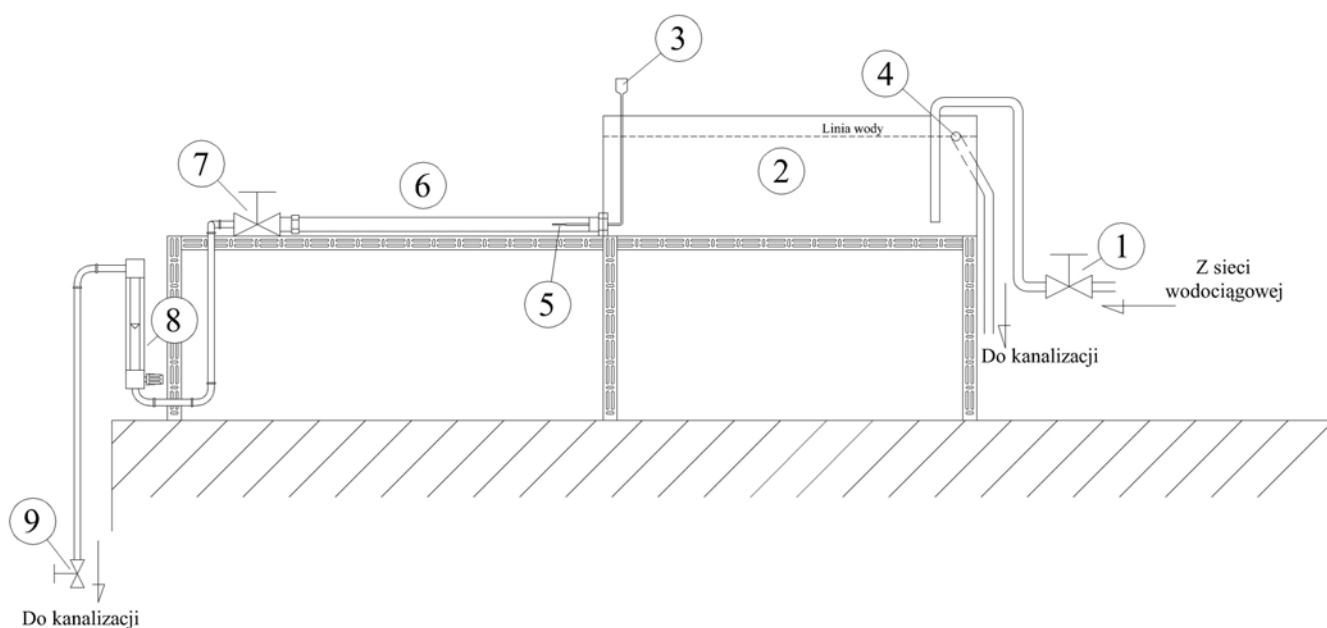


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
się także poniżej tej wartości liczby Reynoldsa. Wpływ sposobu prowadzenia doświadczenia na rodzaj ruchu obserwowanego w strefie przejściowej przedstawia rys. 3b.



Rys. 3. Interpretacja dolnej i górnej krytycznej liczby Reynoldsa: a) strefy występowania ruchu laminarnego i turbulentnego; b) przejście z ruchu laminarnego w turbulentny i odwrotnie

Opis stanowiska pomiarowego





Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1. Zawór z węzłem doprowadzającym wodę.
2. Zbiornik
3. Zbiorniki z barwnikiem
4. Spust wyrównawczy
5. Rurki kapilarne
6. Rury o różnych średnicach
7. Zawory do rur o różnych średnicach
8. Rotametr
9. Zawór

Wykonanie ćwiczenia.

1. Odkręcić zawór (1) w celu napełnienia zbiornika (2), zbiornik będzie gotowy w momencie regularnego wypływu przez otwór spustowy (4) wody i ustalenia się stałego poziomu wody.
2. Upewnić się czy zawór (9) jest otwarty dla maksymalnego przepływu, następnie otworzyć jeden z trzech zaworów (7) dla jednej z trzech rur (6) o różnej średnicy wewnętrznej (średnice są zapisane na poszczególnych rurach)
3. Za pomocą zaworu na rotametrze (8) wyregulować żądany przepływ wody. Rotametr posiada dwie skale (czerwona i czarna), skala czerwona od 0,5 l/min do 3,0 l/min, natomiast skala czarna od 3,0 l/min do 9,0 l/min. Skala czerwona ma dokładność 0,1 l/min, natomiast czarna 0,2 l/min.
4. Po ustaleniu się żadanego przepływu wody wlać do zbiorniczka (3) barwnik, barwnika dodawać tak, aby jego poziom był równy poziomowi wody w zbiorniku (2).
5. Obserwować strumień barwnika wypływający z kapilary (5), obserwacje zanotować.
6. W czasie obserwacji zmierzyć temperaturę za pomocą termometru zamontowanego w zbiorniku wody.
7. Czynności 3 – 6 powtórzyć dla różnych przepływów wody, w całej skali możliwości.
8. Po osiągnięciu maksymalnego przepływu na rotametrze wykonać pomiary i obserwację „w drugą stronę” tzn. zmniejszać przepływ przez stopniowe zamykanie zaworu na rotametrze (8)
9. Po skończeniu pomiaru dla jednej rury należy zamknąć zawór (7) odpowiedni dla niej i otworzyć inny zawór (7) dla rury (6) o innej średnicy.
10. NIE WOLNO PODCZAS POMIARU ZMIENIAĆ POŁOŻENIA ZAWORU (9)

Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń.

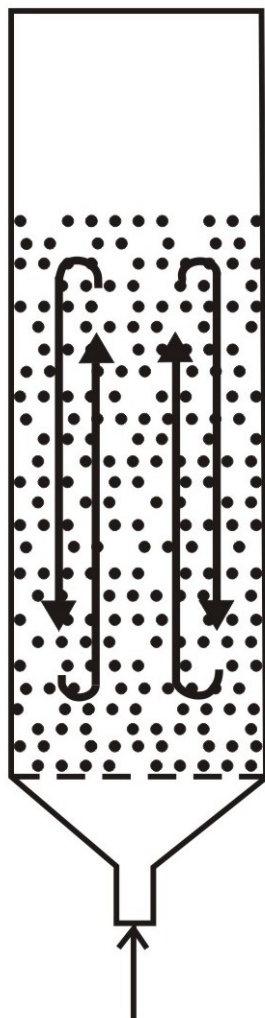
Średnica rury:				Pole przekroju:		
d [m]				$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} [\text{m}^2]$		
Wskazanie rotametu	Wskazanie rotametu	Temp.	$\rho(T)$	$\eta(T)$	wizualizacja	Re
$\frac{l}{\text{min}}$	$\frac{m^3}{s}$	[°C]	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{kg}{m \cdot s}$	---	[-]



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Ćwiczenie H-4

FLUIDYZACJA



CEL:

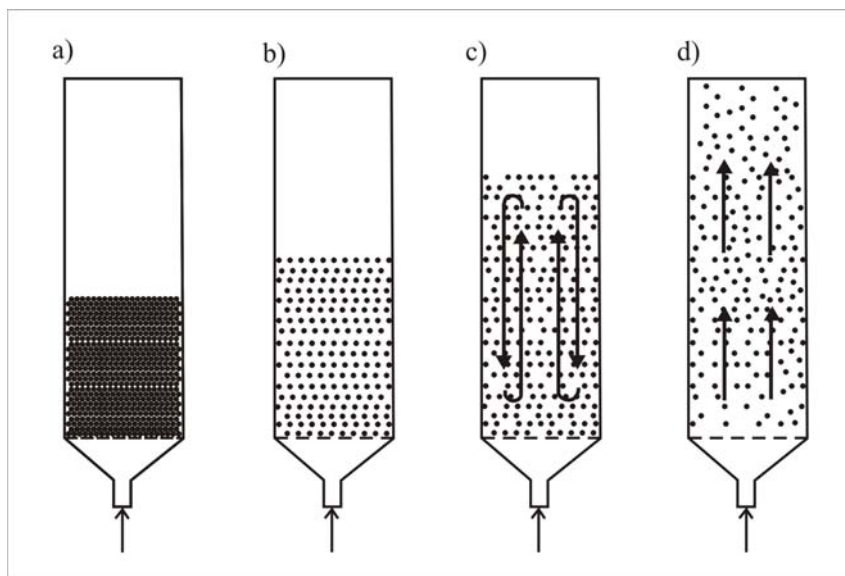
Celem ćwiczenia jest zapoznanie się ze zjawiskiem fluidyzacji oraz wyznaczenie minimalnej i maksymalnej prędkości fluidyzacji.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Podstawy teoretyczne.

Fluidyzacją nazywamy specjalną metodę zetknięcia się fazy stałej z fazą płynną. W zasadzie metoda ta polega na zawieszeniu ciała stałego w płynącym do góry strumieniu płynu. Fluidyzacja jest ważną operacją jednostkową, stosowaną w celu osiągnięcia bardzo dużej powierzchni kontaktu między płynem i cząstkami stałymi. W miarę wzrostu prędkości płynu poruszającego się ku górze przez warstwę cząstek, osiąga się taką prędkość (minimalną prędkość fluidyzacji), w której siła tarcia skierowana ku górze staje się wystarczająca dla unoszenia cząstek i ekspansji złoża. Poszczególne cząstki nie stykają się już więcej ze sobą bezpośrednio, ale mogą mniej lub bardziej swobodnie poruszać się w złożu. Jeśli prędkość płynu wzrasta, porowatość złoża rośnie, dążąc do jedności. W końcu odległości między cząstkami stają się na tyle duże, że zachowują się one jak cząstki indywidualne. Jeśli siła skierowana ku górze, działająca na cząstkę, staje się znacznie większa od jej ciężaru, cząstka jest całkowicie wynoszona ze złoża (transport pneumatyczny). Tak więc, przy minimalnej prędkości fluidyzacyjnej uzyskuje się przepływ przez warstwę wypełnienia (faza pseudociekła), a przy wysokich prędkościach – przepływ dokoła pojedynczej cząstki (faza „rzadka”).



Rys.1. Schematyczny obraz przepływu płynu przez złoże porowate podczas fluidyzacji:

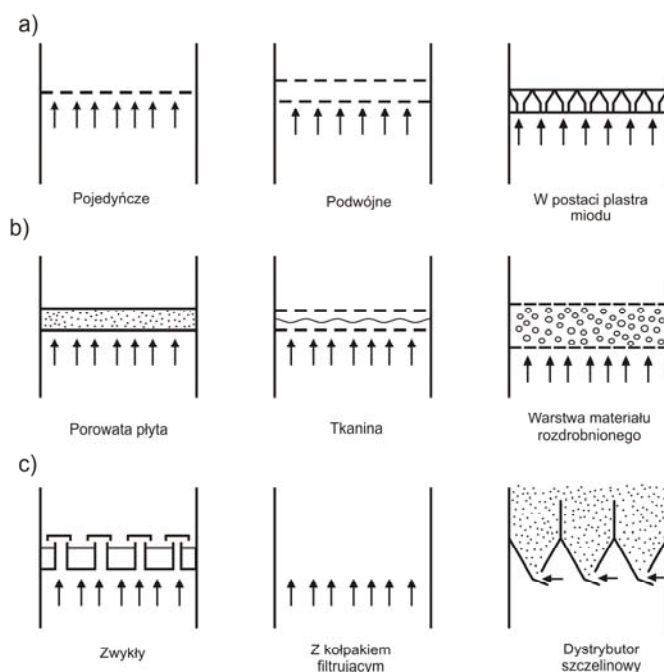
- a) złoże nieruchome; b) złoże ekspandujące;
- c) złoże fluidalne; d) transport pneumatyczny „wynoszenie”

Półka (ruszt), na której spoczywa nieruchome złoże, służy do równomiernego rozprowadzenia płynu w całym przekroju aparatu. W praktyce stosuje się różne rozwiązania konstrukcyjne dystrybutorów płynu, z których najbardziej typowe przedstawiono na rys. 2.

W celu zapewnienia równomierności fluidyzacji swobodny przekrój półek nie powinien być zbyt duży, a spadek ciśnienia na półce zbyt mały.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Rys.2. Dystrybutory płynu stosowane w aparatach fluidyzacyjnych: a) sitowe, b) filtrujące, c) kółkowe.

Zastosowanie fluidyzacji

Zastosowanie fluidyzacji daje znaczne korzyści. Pozwala osiągnąć dobre wymieszanie ciał reagujących, przy czym zapewnia maksymalne wykorzystanie ich powierzchni, co jest szczególnie ważne, jeżeli ciało stałe odgrywa rolę katalizatora. Dzięki lepszemu rozwinięciu powierzchni zwiększa się szybkość ewentualnych reakcji chemicznych między fazą stałą a fazą płynną. Zastosowanie tego procesu umożliwia intensywną wymianę masy i ciepła, co przy prowadzeniu nawet procesów silnie egzotermicznych stosunkowo łatwo umożliwia praktycznie utrzymanie równomiernej temperatury całej warstwy fluidalnej.

Niektóre przykłady zastosowania fluidyzacji w technice:

- 1) zgazowanie paliw stałych (generator Winklera),
- 2) odgazowanie paliw stałych,
- 3) wypalanie wapienia,
- 4) suszenie,
- 5) prażenie koncentratów flotacyjnych,
- 6) procesy katalityczne (kroking katalityczny, produkcja bezwodnika żelazowego i inne)



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Minimalna prędkość fluidyzacji

Początek fluidyzacji występuje wtedy, gdy ciężar złoża F_1 zrówna się z siłą parcia płynu F_2 . Siły te wyrażamy równaniami:

$$F_1 = A \cdot h \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_s - \rho) \cdot g \quad (1)$$

$$F_2 = \frac{A \cdot h}{d_z} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot f \cdot w_{op}^2 \cdot \rho \quad (2)$$

gdzie:

- A – powierzchnia przekroju poprzecznego aparatu,
- ρ_s – gęstość cząsteczek,
- ρ – gęstość płynu
- w_{op} – minimalna prędkość przepływu płynu odniesiona do pustego przekroju aparatu,
- f – współczynnik oporu przepływu,
- ε – porowatość złoża nieruchomego.
- d_z – średnica ziarna
- h – wysokość złoża

Współczynnik oporu przepływu f obliczamy z równania Erguna, obejmującego cały zakres liczb Reynoldsa, tj. zarówno przepływ laminarny, burzliwy jak i przepływ przejściowy:

$$f = \frac{150}{Re_p} + 1,75 \quad (3)$$

Re_p – zmodyfikowana liczba Reynoldsa

gdzie:

$$Re_p = \frac{d_z \cdot w_o \cdot \rho}{(1 - \varepsilon) \cdot \eta} \quad (4)$$

Jest zmodyfikowaną liczbą Reynoldsa dla przepływu jednofazowego przez złożę.

Przyrównując do siebie równania (1) i (2) oraz wstawiając współczynnik oporu f , otrzymamy równanie kwadratowe względem prędkości w_o . Z równania tego można obliczyć prędkość płynu w_{op} , niezbędną do zapoczątkowania fluidyzacji w złożu o średnicy zastępczej cząstek d_z i porowatości ε :

$$\frac{1,75}{\varepsilon^3 \cdot d_z \cdot g} w_{op}^2 + \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \eta}{\varepsilon^3 \cdot d_z^2 \cdot \rho \cdot g} w_{op} - \left(\frac{\rho_s - \rho}{\rho} \right) = 0 \quad (5)$$

Równanie (5) jest ważne w zakresie liczb Reynoldsa w granicach $0,1 < Re_p < 10^4$ oraz $0,4 < Re_p < 0,65$. Przepływ ma charakter laminarny dla $Re_p < 10$, burzliwy dla $Re_p > 10^3$ oraz charakter przejściowy dla pośredniej wartości Re_p .

Równanie (5) jest słuszne jeżeli są spełnione następujące założenia:

- 1) wypełnienie składa się z cząstek o jednakowej wielkości, dla których słuszne jest równanie (3),
- 2) doprowadzenie płynu odbywa się równomiernie w całym przekroju aparatu,
- 3) siły działające między cząstkami są do pominięcia,



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

4) siły tnące przy ścianie są do pominięcia,

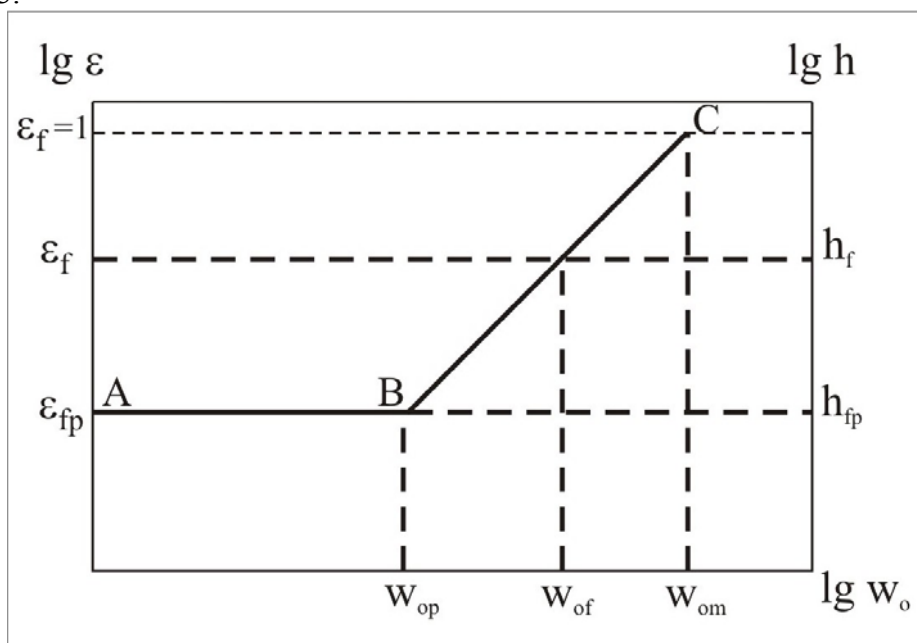
5) wartość zmiany gęstości w płynie znajdującym się aktualnie w wypełnieniu jest bardzo mała w porównaniu z wartością gęstości płynu

Ekspansja złoża oraz maksymalna prędkość fluidyzacji.

Gdy prędkość płynu jest większa od w_{op} , wówczas następuje rozluźnienie kontaktu między poszczególnymi cząstkami. Każda cząstka zachowuje się niezależnie, wznosząc się i opadając. Przy wzroście prędkości płynu następuje wzrost porowatości złoża, zwany ekspansją, od początkowej wartości ϵ_{fp} dla luźno usypanych cząstek, do wartości $\epsilon_f > \epsilon_{fp}$, związanej z prędkością płynu.

Równocześnie rośnie wysokość złoża od wartości h w stanie spoczynku do wartości h_f w stanie fluidalnym. W miarę wzrostu prędkości płynu burzliwość staje się coraz silniejsza i stopniowo powstają strumienie cząstek, krążące wzdłuż całej wysokości złoża.

Zależność porowatości złoża w stanie fluidalnym ϵ_f i wysokości h_f od prędkości płynu w_o przedstawia rys.3.



Rys.3. Porowatość w ekspandowanym zleżu fluidalnym.

Aż do początkowej prędkości fluidyzacji w_{op} porowatość ϵ i wysokość złoża h mają wartości stałe (linia AB). Dla $w_{of} > w_{op}$ porowatość złoża ϵ_f rośnie, zbliżając się do punktu $\epsilon_f = 1$.

Złoże fluidalne jest stopniowo usuwane z aparatu, a w punkcie $\epsilon_f = 1$ następuje wywianie z aparatu. Zjawisko to występuje, gdy prędkość płynu osiągnie prędkość swobodnego opadania cząstki ciała stałego w płynie. Prędkość tę określamy jako maksymalną prędkość fluidyzacji w_{om} lub prędkością wynoszenia i obliczamy za pomocą wzoru:

$$w_{om} = \frac{Re_{pm} \cdot \eta}{\rho \cdot d_z} \quad (6)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
gdzie: Re_{pm} – inna zmodyfikowana liczba Reynoldsa
którą oblicza się ze wzoru:

$$Re_{pm} = 1,74 \cdot \sqrt{Ar} \quad (7)$$

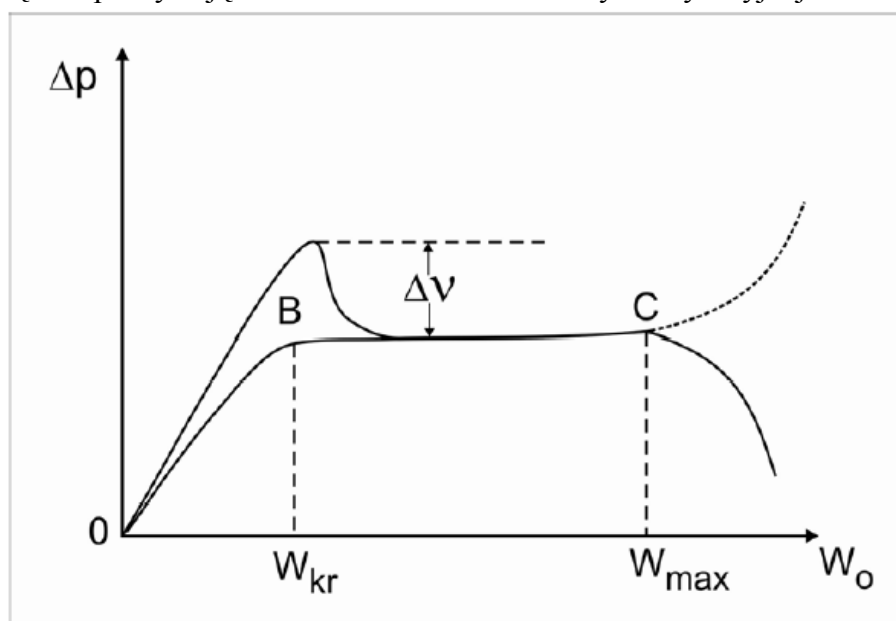
gdzie: Ar – liczba Archimedesesa
którą oblicza się ze wzoru:

$$Ar = \frac{d_z^3 \cdot \rho (\rho_s - \rho) \cdot g}{\eta^2} \quad (8)$$

Spadek ciśnienia w złożu – opór hydrauliczny złoża.

Równie charakterystycznie jak porowatość złoża kształtuje się spadek ciśnienia w złożu fluidalnym Δp , pokazany w zależności od prędkości umownej płynu w_o na rys.4.

Prędkość liniowa przepływu płynu jest mniejsza od określonej prędkości krytycznej W_{kr} rys.4, po osiągnięciu której cząsteczki przestają być nieruchome. Na odcinku $0 - W_{kr}$ pomimo wzrostu oporu hydraulicznego cząstki spoczywają nieruchomo na dnie kolumny fluidyzacyjnej.



Rys.4. Spadek ciśnienia w złożu nieruchomym i fluidalnym

Opór hydrauliczny Δp rośnie z prędkością W_o zgodnie z równaniem:

$$\Delta p = \lambda \frac{h \cdot \rho \cdot \delta \cdot w_o^2}{8 \cdot \varepsilon^3} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad (9)$$

λ - współczynnik oporu

h - wysokość złoża

ρ - gęstość płynu

δ - powierzchnia właściwa, powierzchnia materiału wypełniającego złoże w jednostce objętości

w_o - prędkość

ε - porowatość złoża



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Gdy prędkość przepływu płynu osiągnie wielkość krytyczną, przy której opór warstwy stanie się równy jej ciężarowi, warstwa cząsteczek stałych nabiera płynności i przechodzi w stan pseudociekły – fluidalny. Warstwa cząsteczek przypomina w tych warunkach ciecz wrzącą, oddzieloną od płynu wyraźnie zaznaczoną powierzchnią. W tym stanie zarówno opór hydrauliczny, jak i opór przypadający na jednostkę powierzchni przekroju poprzecznego aparatu są stałe. Stan fluidalny obrazuje odcinek **B – C** na rys.4.

Po osiągnięciu drugiej prędkości krytycznej W_{max} przepływu płynu siła oporu hydraulicznego Δp przewyższa ciężar cząstek stałych, cząstki te zaczynają się unosić w strumieniu płynu. Zjawisko to wykorzystuje się do transportu pneumatycznego materiałów sypkich.

Stosunek faktycznej roboczej prędkości przepływu W_{rob} do prędkości krytycznej W_{kr} nosi nazwę współczynnika fluidyzacji ω

$$\omega = \frac{W_{rob}}{W_{kr}} \quad (10)$$

Najintensywniejsze wrzenie fazy fluidalnej odpowiada współczynnikowi $\omega = 2$. Przekroczenie tej wartości prowadzi do lokalnych przerw w złożu fluidalnym, które widoczne są jako dziury względnie banieczki.

Krzywa rzeczywista fluidyzacji wykazuje w porównaniu z krzywą teoretyczną charakterystyczny pik rys.4 (spadek ciśnienia) w pobliżu prędkości krytycznej. Rozbieżność w przebiegu obydwóch krzywych, mierzona wartości Δv jest dwukrotnie większa w aparatach stożkowych aniżeli w pionowych urządzeniach cylindrycznych.

Rodzaje fluidyzacji

Jeżeli ruch cząstek w płynnej fazie układu fluidalnego jest chaotyczny, tak że wszystkie cząstki rozłożone są równomiernie, to taki proces nazywamy fluidyzacją jednorodną.

Zdarza się jednak, że cząstki skupiają się w agregaty, a gaz w postaci dużych pęcherzy porusza się ku górze między zagęszczonymi partiami złoża. Na powierzchni pęcherz gazowy pęka i pojedyncze cząstki są wyrzucane do góry. Taki proces nosi nazwę fluidyzacji niejednorodnej.

W zakresie fluidyzacji niejednorodnej charakteryzującej się nierównomiernością rozmieszczenia fazy stałej w złożu, dużymi fluktuacjami ciśnień, czy zmianami porowatości, można wyróżnić m.in. fluidyzację pęcherzykową (pęcherzową), tłokową (korkową, złożo pulsujące), kanalikową, czy fontannową. Przykłady złożów niejednorodnych przedstawia rysunek 5.

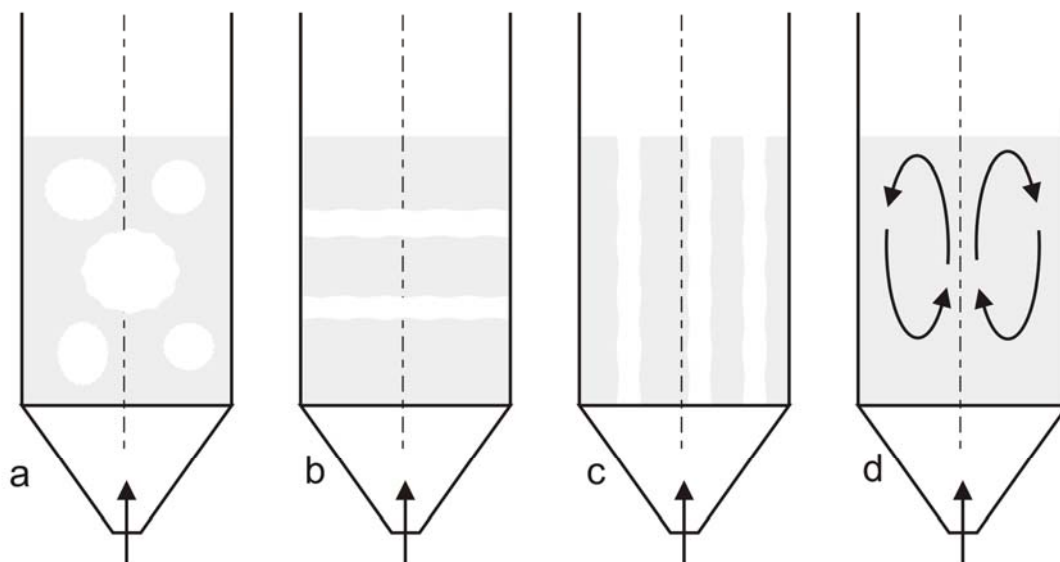
Liczbą kryterialną określającą występowanie obu powyższych rodzajów fluidyzacji jest liczba Froude'a:

$$Fr = \frac{w_o^2}{g \cdot d_z} \cdot \frac{\rho}{\rho_s - \rho} \quad (11)$$

Dla liczby $Fr < 1$, wówczas występuje fluidyzacja jednorodna.

Dla liczby $Fr > 1$ fluidyzacja jest niejednorodna.

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Rys.5. Przykłady niejednorodnych warstw fluidalnych; a, fluidyzacja pęcherzykowa; b, fluidyzacja tłokowa; c, fluidyzacja kanalikowa; d, fluidyzacja fontannowa

Wyznaczanie prędkości przepływu płynu za pomocą rurki spiętrzającej Pitota.

Prawo Bernoullego mówi: w czasie przepływu cieczy, suma ciśnienia statycznego i dynamicznego jest stała wzdłuż każdej linii przepływu.

$$p + \rho gh + \frac{v^2 \rho}{2} = \text{const.} \quad (12)$$

pierwsze dwa człony możemy ująć ogólną nazwą: ciśnienie statyczne $p_s = p + \rho gh$,

natomiast trzeci człon to ciśnienie dynamiczne $p_d = \frac{v^2 \rho}{2}$.

Całkowite ciśnienie p_c płynu płynącego przewodem jest równe sumie ciśnienia *statycznego* p_s i *dynamicznego* p_d :

$$p_c = p_s + p_d \quad (13)$$

skąd:

$$p_d = p_c - p_s = \frac{v^2 \rho}{2} \quad (14)$$

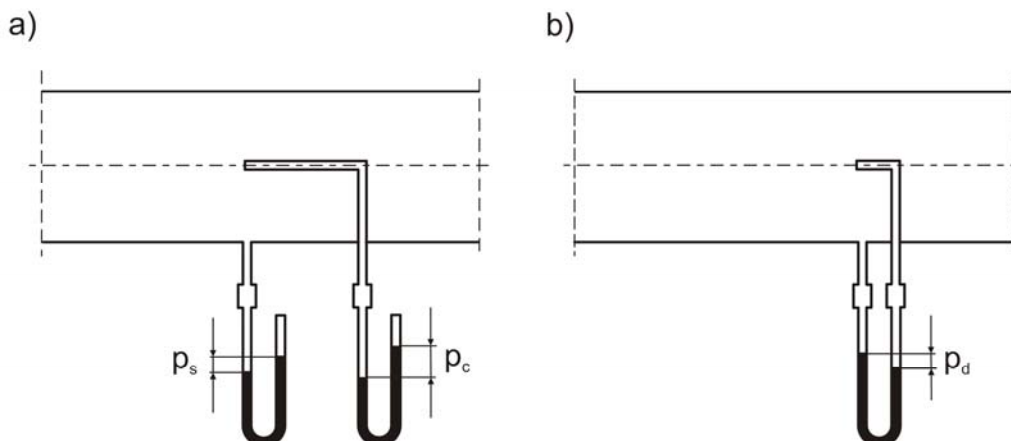
Z tej zależności można wyznaczyć prędkość płynu:

$$v = \sqrt{\frac{2 p_d}{\rho}} \quad (15)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Do określenia ciśnienia dynamicznego, a tym samym prędkości służą rurki spiętrzające. Znanych jest wiele rozwiązań konstrukcyjnych rurek spiętrzających, spośród których najszersze zastosowanie znalazła rurki *Pitota i Prandtla*.



Rys.6. Pomiar ciśnień rurką Pitota

Schemat pomiaru rurką Pitota pokazano na rysunku 6a. Przyrządem jest sztywna rurka zagięta pod kątem prostym (sonda). Sonda, umieszczona w osi przewodu przeciwnie do kierunku przepływu, jest połączona z manometrem różnicowym giętym przewodem. Ciśnienie, jakie zostanie zmierzone za pomocą manometru, jest sumą ciśnienia panującego w przewodzie (statycznego) oraz spiętrzenia ciśnienia wywołanego zahamowaniem strugi (dynamicznego). Zmierzone ciśnienie jest więc ciśnieniem całkowitym p_c . Aby wyznaczyć prędkość v , należy wykonać jeszcze pomiar ciśnienia statycznego. Ciśnienie statyczne można zmierzyć za pomocą rurki impulsowej, umiejscowionej w otworze ścianki przewodu. Aby ułatwić obliczenie wyników pomiarów, stosuje się układ pokazany na rysunku 6b. W tym układzie manometr różnicowy wskazuje bezpośrednio różnicę mierzonych ciśnień, czyli ciśnienie dynamiczne p_d .

Ze względu na niewielką średnicę otworu pomiarowego istnieje niebezpieczeństwo zatkania się rurki przy przepływie płynów zanieczyszczonych. Rurki spiętrzające są łatwe w obsłudze, montażu i demontażu, są przydatne do pomiaru prędkości w przewodach o dużych średnicach, a zwłaszcza w przewodach o przekroju różnym od kołowego. Podobnie jak zwężki, mogą być używane przy znormalizowanej konstrukcji do pomiaru strumienia płynu bez uprzedniego wzorcowania.

W przemyśle spożywczym rurki spiętrzające znalazły zastosowanie w pomiarach ilości przepływającego powietrza (suszarnie, klimatyzacja, kotły) oraz w pomiarach ilości spalin w kotle (tzw. ciągu).

Pomiar ciśnienia manometrem z rurką pochylą.

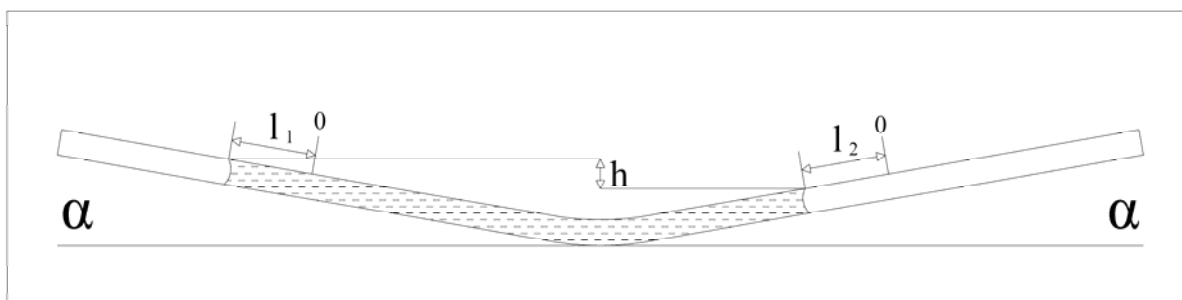
Przy pomiarze małych ciśnień rzędu kilku czy kilkunastu mm słupa cieczy stosuje się przyrządy, w których dokonuje się pomiaru długości słupa cieczy w pochylonym ramieniu zamiast różnicy jej poziomów. Przyrząd ten, będący rozwinięciem technicznym manometru jednoramiennego przez dodanie drugiego ramienia i pochylenie ramion pod określonym kątem α do poziomu, mierzy ciśnienie określane różnicą poziomów h w wyniku pomiaru długości słupa cieczy l .



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Uwzględniając, że wzrost poziomu cieczy l_1 w rurce pochyłej odpowiada spadkowi poziomu l_2 w drugiej rurce otrzymuje się:

$$h = (l_1 + l_2) \cdot \sin \alpha \quad (16)$$

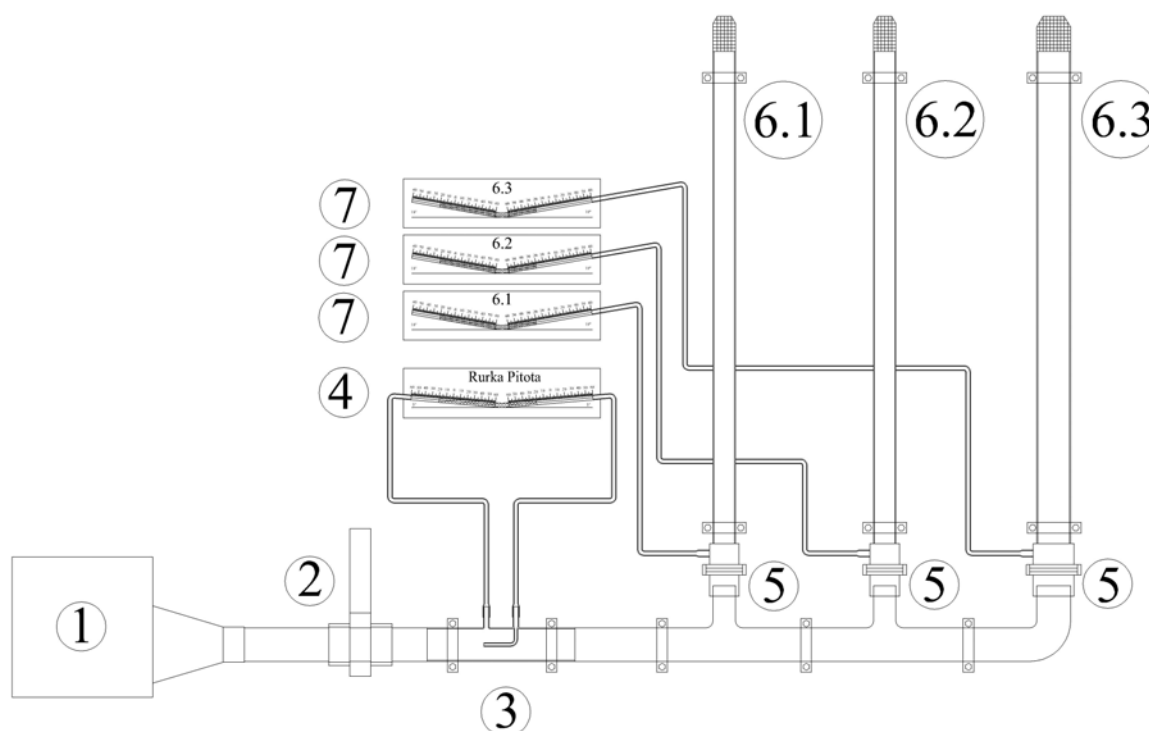


Rys.7. Manometr cieczowy z rurką pochyłą.

Tak wyliczone h należy podstawić do wzoru na różnice ciśnień Δp , które uwzględnia również gęstość cieczy ρ :

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h \quad (17)$$

Stanowisko pomiarowe



Rys.8. Schemat stanowiska do badań procesu fluidyzacji.



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

1 – dmuchawa; 2 – zawór szczelinowy; 3 rurka Pitota; 4 – manometr do pomiaru prędkości gazu rurką Pitota; 5 – zasuw; 6.1, 6.2, 6.3 – kolumny fluidyzacyjne; 7 – manometry do pomiaru spadku ciśnienia na złożu

Wymiary rur

6.1 i 6.2 – $\varnothing$ 32,0 mm, grubość ścianki – 1,4 mm
6.3 – $\varnothing$ 48,0 mm, grubość ścianki – 1,6 mm
rurki Pitota – $\varnothing_{\text{wew}}$ 44,8 mm

Przebieg pomiarów i opracowanie wyników

- 1) Pomiar gęstości ρ_s cząstek złoża oraz porowatości ε złoża.

Ważymy cylinder miarowy na 50 cm³ m_c , następnie wsypujemy 25 cm³ materiału do fluidyzacji i ważymy cylinder z materiałem $m_{c,s}$, z uzyskanych pomiarów wyliczamy masę materiału m_s

$$m_s = m_{c,s} - m_c \quad (18)$$

Następnie odczytujemy objętość nasypowa materiału z podziałki cylindra $V_{n,s}$, za pomocą biurety należy dodać do cylindra tyle wody aby przykryć całą powierzchnię materiału, jest to objętość wody potrzebna do wypełnienia przestrzeni między granulkami materiału $V_{w,s}$, z uzyskanych pomiarów wyliczamy objętość materiału V_s

$$V_s = V_{n,s} - V_{w,s} \quad (19)$$

Z uzyskanych danych można obliczyć gęstość ρ_s granulek materiału:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (20)$$

W przypadku pomiaru gęstości lekkich materiałów, przy dodawaniu wody do cylindra należy zablokować możliwość unoszenia się materiału na powierzchni wody.

Z uzyskanych danych można również obliczyć porowatość ε złoża za pomocą wzoru:

$$\varepsilon = \frac{V_{n,s} - V_s}{V_{n,s}} \quad (21)$$

		materiał 1 $\varnothing =$	materiał 2 $\varnothing =$	materiał 3 $\varnothing =$	materiał 4 $\varnothing =$
masa pustego cylindra	m_c				
masa cylindra z substancją	$m_{c,s}$				
objętość nasypowa substancji	$V_{n,s}$				



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

objętość wody	$V_{w,s}$				
masa substancji	m_s				
objętość substancji	V_s				
gęstość substancji	ρ_s				

- 2) Charakterystyka aparatur do fluidyzacji, wyznaczanie prędkości v przepływu za pomocą rurki Pitota, w zależności od otwarcia zaworu szczelinowego oraz spadków ciśnienia Δp_{pus} na pustych kolumnach fluidyzacyjnych.

Przy zamkniętej zasuwie (2) włączyć wentylator (1) i otworzyć zawór (5) na kolumnie fluidyzacyjnej (6.1). Po włączeniu wentylatora należy uchylić zasuwę (2) na minimalne rozwarcie i odczytać wartości ciśnień na manometrze (4) i (7) dla kolumny (6.1). Czynność należy powtórzyć dla pełnego zakresu rozwarcia zaworu (2) i dla kolumny (6.3)

Położenie zaworu (2)	Wskazanie manometru ciśnienia w rurce Pitota			Wskazanie manometru w pustej kolumnie		
	6.1 lub 6.2	6.3	Wszystkie kolumny otwarte	6.1 lub 6.2	6.3	Wszystkie kolumny otwarte
mm	mm et-ol	mm et-ol	mm et-ol	mm	mm	mm et-ol

- 3) Przygotowanie próbek do fluidyzacji.
W trzech kubeczkach przygotować próbki do fluidyzacji na następne zajęcia laboratoryjne
- 4) Wprowadzanie złoża w stan fluidyzacji, notowanie pomiarów.

Do kolumn fluidyzacyjnych (6.1, 6.2, 6.3) wsypać przygotowaną ilość materiału i zmierzyć wysokość h . Następnie przy zamkniętej zasuwie (2) uruchomić wentylator (1). Otworzyć zawór (5) dla kolumny (6.1). Po włączeniu wentylatora należy uchylić zasuwę (2) na minimalne rozwarcie i odczytać wartości ciśnień na manometrze (4) i (7) dla kolumny (6.1) oraz wysokość złoża h_f . Dla różnych wartości wydatku gazu (różnych rozwarć zasuwy (2)) odczytywać ciśnienia na manometrach oraz wysokość złoża h_f i wpisywać do odpowiednich rubryk w tabeli.

Na podstawie wykonanych pomiarów wykonać wykresy:

$$\Delta p = f(w_o)$$

gdzie:

Δp – spadek ciśnienia na złożu,

w_o - prędkość przepływu gazu liczona na pusty przekrój aparatu

$$h_f = f(w_o)$$



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Tabela pomiarów i obliczeń.

Położenie zaworu (2)			Wskazanie manometru ciśnienia w rurce Pitota			Wskazanie manometru dla kolumny ze złożem			Wysokość złoża		
			Δp_r			Δp			h		
mm			mm et-ol			mm et-ol			cm		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Zagadnienia do ćwiczeń

- Co to jest fluidyzacja i na czym polega, warunki jej zajścia.
- Etapy procesu fluidyzacji.
- Zastosowanie fluidyzacji.
- Wyznaczanie prędkości przepływu płynów.
- Porowatość złoża oraz jego wyznaczanie.

W sprawozdaniu należy umieścić:

- dane oraz wyliczoną gęstość i porowatość materiału,
- tabelę zawierającą: dane oraz wyliczone z nich prędkości przepływu płynu, ciśnienie w pustych kolumnach przeliczone na [Pa], stopień otwarcia zaworu szczelinowego,
- wykresy: otwarcie zaworu od prędkości płynu dla trzech wariantów i prędkości od ciśnienia w pustych kolumnach,
- tabela pełnej charakterystyki prędkości płynu od otwarcia zaworu (równania dopasowania linii trendu z wykresu otwarcie zaworu od prędkości płynu)
- wyliczoną teoretyczną wartość prędkości minimalną i maksymalną fluidyzacji dla wszystkich materiałów wraz z wzorami zastosowanymi,
- wykresy $\Delta p = f(w_o)$ i $h_f = f(w_o)$,
- wartości doświadczalnej minimalnych i maksymalnych prędkości fluidyzacji,
- wnioski.

Literatura.

1. E. Bortel, H. Koneczny, Zarys technologii chemicznej, PWN W-wa 1992
2. R. Koch, A. Noworyta, Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej, WNT W-wa 1992
3. J. Ciborowski, Fluidyzacja, PWT. W-wa 1957.