

# Raspodjela vremena zadržavanja u modelnim cijevima

---

**Matanović, Rafaela**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:129430>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-05-14**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Rafaela Matanović

**Raspodjela vremena zadržavanja u modelnim cijevima**

**ZAVRŠNI RAD**

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

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

doc. dr. sc. Davor Dolar

doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Zagreb, srpanj 2015.

## SAŽETAK

U ovom radu istraživano je odstupanje od idealnog strujanja u modelnim cijevima. Provedeni su eksperimenti u tri različite cijevi: praznoj kratkoj cijevi, cijevi sa staklenim kuglicama i dugoj spiralnoj cijevi. Na temelju provedenih mjerena dobili smo krivulje raspodjele vremena zadržavanja, te smo mogli izračunati srednje vrijeme zadržavanja i disperzijski broj. Iz dobivenih vrijednosti može se diskutirati o profilu strujanja u sve tri cijevi.

**Ključne riječi:** Idealno strujanje, cijevni reaktor, raspodjela vremena zadržavanja, srednje vrijeme zadržavanja, model aksijalne disperzije.

## ABSTRACT

In this work deviation from the plug flow in model tubes were explored. The experiments were performed in three different tubes: empty short tube, tube with the immobilized glass beads and long spiral tube. Based on the measurements we obtained distribution curve holding time, and we were able to calculate the mean residence time and dispersion number. From governed values it can be discussed about the flow profiles in the three tubes.

**Key words:** Plug flow, tubular reactor, residence time distribution, mean residence time, axial dispersion model.

## SADRŽAJ:

1. UVOD .....	5
2. TEORIJSKI DIO .....	6
2.1 IDEALNI CIJEVNI REAKTOR.....	6
2.2 RASPODJELA VREMENA ZADRŽAVANJA .....	8
2.2.1 RVZ FUNKCIJE ZA IDEALNO STRUJANJE I IDEALNO MIJEŠANJE .....	9
2.3 MODELI STRUJANJA U CIJEVNIM REAKTORIMA .....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1 METODE ODREĐIVANJA RVZ FUNKCIJA.....	18
3.2 OPIS MJERENJA I APARATURE .....	19
3.3 PRIKAZ C KRIVULJA .....	21
4. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA .....	24
4.1 OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA .....	24
4.2 PRIKAZ BEZDIMENZIJSKIH RVZ KRIVULJA.....	25
4.3 TABLIČNI PRIKAZ IZRAČUNATIH VRIJEDNOSTI DBa i $t_s$ .....	28
5. ZAKLJUČAK.....	31
6. LITERATURA.....	32
7. POPIS OZNAKA .....	33

## **1.UVOD**

Tijekom provedbe kemijske reakcije u otvorenim reakcijskim sustavima (protočno-kotlasti reaktor i cijevni reaktor) uobičajeno je da dolazi do odstupanja od idealnog strujanja odnosno miješanja. To se odstupanje eksperimentalno istražuje određivanjem funkcije raspodjele vremena zadržavanja (eng. RTD - Residence time distribution). Svrha ovog rada bila je odrediti RVZ funkcije u sustavu cijevi i pri tome odrediti hidrodinamiku strujanja i procijeniti značajke pretpostavljenog modela aksijalne disperzije (disperzijski broj i srednje vrijeme zadržavanja).

## 2. TEORIJSKI DIO

Kako bi mogli shvatiti procese i rad realnih reaktorskih sustava potrebno je prije svega započeti sa razmatranjem najjednostavnijih sustava koji nam vrlo dobro ukazuju na bitne značajke rada idealnih reaktora te koji se kasnije mogu nadograditi sa realnim procesima.

### 2.1 IDEALNI CIJEVNI REAKTOR

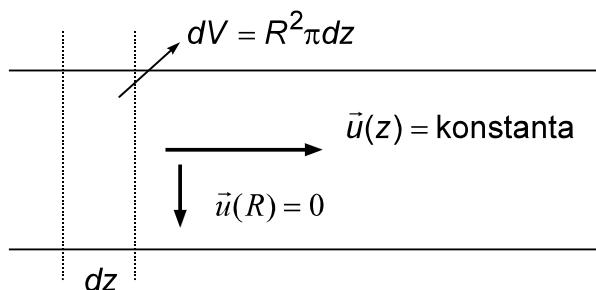
Zbog svoje jednostavne konstrukcije i načina rada cijevni reaktori pogodni su za proizvodnju velikih količina baznih kemikalija (npr. kiseline HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, amonijak...). Pretežno rade stacionarno što rezultira ujednačenom kvalitetom produkata.

Matematički model idealnog cijevnog reaktora izvodi se uz sljedeće pretpostavke:

- Reakcijska smjesa prolazi kroz reaktor idealnim strujanjem.
- Reaktor se promatra u stacionarnom radu.
- Reaktor radi izotermno, temperatura se ne mijenja sa položajem unutar reaktora, a niti s vremenom.
- Ne postoji promjena gustoće reakcijske smjese za vrijeme prolaza kroz reaktor.
- U cijevnom reaktoru duž osi  $z$  mijenjaju se veličine stanja zbog toga se bilance nužno postavljaju za diferencijalni volumen.<sup>1</sup>

U osnovnom matematičkom modelu cijevnog reaktora pretpostavlja se da je strujanje idealno što znači da postoji samo konvektivni prijenos s definiranim profilom brzina. Idealno strujanje pretpostavlja da brzina strujanja u cijevnom reaktoru u svakoj njegovojo točki ima isti iznos i smjer (slika1).

Idealni cijevni reaktor je otvoren sustav, veličine stanja su nezavisne od vremena, što znači da im je vremenska promjena jednaka nuli odnosno da nema akumulacije tvari i topline.



Slika 1. Idealno strujanje

Osnovna jednadžba bilance množine tvari za idealni cijevni reaktor za prepostavljeni diferencijalni volumen:

$$F_A - (F_A + dF_A) - r_A dV = 0 \quad (2.1)$$

$$dF_A + r_A dV = 0 \quad (2.2)$$

Uzvši u obzir da je

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (2.3)$$

$$dF_A = -F_{A0}dX_A \quad (2.4)$$

dobije se

$$\frac{dV}{F_{A0}} = \frac{dX_A}{r_A} \quad (2.5)$$

Kako je

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 \quad (2.6)$$

$$\text{i } dV = A_s dz \quad (2.7)$$

Često je potrebno izračunavanje profila koncentracije ili konverzije po dužini reaktora, a posebno kod složenih reakcija. Moguće je integrirati jednadžbu (2.5) na dva načina. Prvi je da se izvede uobičajena jednadžba u kojoj je prikazana zavisnost promjene koncentracije komponente  $A$  po duljini reaktora što ujedno predstavlja i konvektivni prijenos tvari<sup>1</sup>:

$$r_A = f(z) \rightarrow r_A = -u \frac{dc_A}{dz} \quad (2.8)$$

Jednadžbe za kotlasti i cijevni reaktor razlikuju se jedino u tome što je vrijeme trajanja reakcije u kotlastom reaktoru zamijenjeno prostornim vremenom ili vremenom zadržavanja u modelu cijevnog reaktora.<sup>2,3</sup>

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} \quad (2.9)$$

Sličnosti cijevnog i kotlastog reaktora mogu se objasniti činjenicom da se prilikom izvođenja matematičkog modela cijevnog reaktora promatra diferencijalni volumen koji putuje od ulaza

reaktora do izlaza idealnim strujanjem. To znači da ne postoji dodir sa susjednim volumenima pa reakcija unutar jednog diferencijalnog volumena traje upravo toliko koliko iznosi prostorno vrijeme. Prema tome može se zaključiti da se svaki takav diferencijalni volumen predstavlja kao diferencijalni kotlasti reaktor u kojem reakcija traje upravo toliko koliko iznosi prostorno vrijeme.

## 2.2 RASPOĐELA VREMENA ZADRŽAVANJA

Potretno je spomenuti uzroke koji dovode do odstupanja od idealnih stanja i na koji način ta odstupanja djeluju na značajke reaktora. Poznavanje utjecaja odstupanja od idealnih uvjeta bitno je za dimenzioniranje, odnosno uvećanje reaktora. Zbog nepoznavanja tog utjecaja može doći do nesigurnosti pri uvećanju iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo.

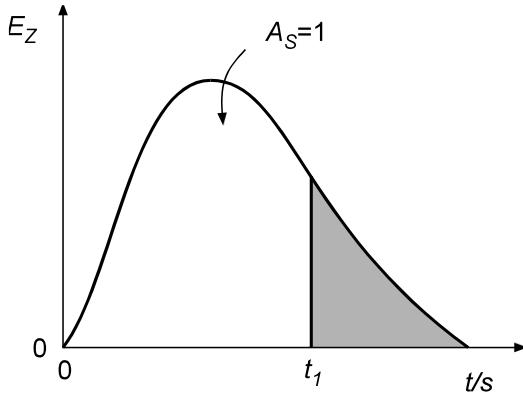
Uzroci odstupanja od idealnog strujanja u cijevnom reaktoru:

- uslijed malih brzina strujanja postojanje laminarnog profila strujanja za reakcije u homogenim sustavima
- prijenos tvari difuzijom kao posljedica disperzije u aksijalnom i radikalnom smjeru
- promjene puta strujanja unutar reaktora s punilima ili krutim katalizatorima uslijed postojanja obilazaka, postranih tokova ili kraćenja.<sup>4</sup>

Uzroci odstupanja od idealnog miješanja u PKRu:

- lošom izvedbom miješalice a što ima za posljedicu postojanje područja unutar reaktora koje se ne miješa dobro
- malim omjerom  $V/v_0$  odnosno malim prostornim vremenom, zbog čega se ne može postići homogenost sastava unutar reaktora.<sup>1,3</sup>

Vrlo je teško na osnovi fizičke slike opisati hidrodinamičko ponašanje fluida koji protječe kroz reaktor. Zbog toga pokušavamo na osnovi eksperimentalnih podataka utvrditi model strujanja kojim se može kvalitativno i kvantitativno opisati odstupanje od graničnih načina strujanja. Osnovni pojam kojim to opisujemo je raspodjela vremena zadržavanja elemenata fluida u reaktoru.(Slika 2.)



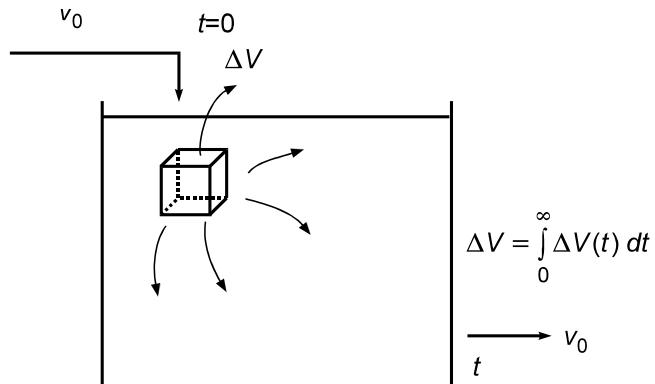
Slika 2. Funkcija raspodjele vremena zadržavanja za fluid koji protječe kroz reaktor, RVZ funkcija

Raspodjelu vremena zadržavanja (RVZ) možemo objasniti tako što promatramo jedan element fluida na ulazu u reaktor.(Slika 3.) Vjerojatnost s kojom će taj element nakon nekog vremena izaći iz reaktora izražava se funkcijom raspodjele vremena zadržavanja. Možemo uočiti da je RVZ funkcija statistička raspodjela pa je ukupna vjerojatnost dana površinom ispod krivulje i mora biti jednaka jedinici. Ako prepostavimo da sav  $\Delta V$  koji smo unijeli na početku mora izaći.<sup>1,5</sup>

$$\int_0^{\infty} Ez(t)dt = 1 \quad (2.10)$$

Vrijedi i :

$$\int_{t_1}^{\infty} Ez(t)dt = 1 - \int_0^{t_1} Ez(t)dt \quad (2.11)$$

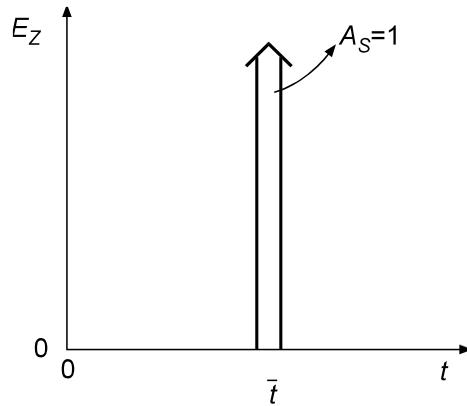


Slika 3. Pojam raspodjele vremena zadržavanja u reaktoru

## 2.2.1 RVZ FUNKCIJE ZA IDEALNO STRUJANJE I IDEALNO MIJEŠANJE

U idealnom cijevnom reaktoru svaki element fluida ima istu vjerojatnost da će se u reaktoru zadržati određeno vrijeme koje je isto za svaki element. Zbog toga se može zaključiti

da u njemu ne postoji raspodjela vremena zadržavanja. RVZ funkcija se u ovom slučaju definira Diracovom ili delta ( $\delta$ ) funkcijom.



Slika 4. RVZ funkcija za idealno strujanje u cijevnom reaktoru

Površina ispod \$E\_z\$ krivulje mora iznositi 1, to znači da je ordinata beskonačno velika. Sve čestice fluida imaju jednako vrijeme zadržavanja u sustavu koje je u stvari srednje vrijeme zadržavanja pa na apscisi postoji samo jedna vrijednost. Ako prepostavimo da na ulazu u reaktor označimo jedan elementarni volumen te vrijeme ulaska tog elementa u reaktor uzmememo kao nulto. Tada vrijedi<sup>1,5,6</sup>:

$$E_z(t) = \delta(t) = 0 \text{ za } t = 0 \quad (2.12)$$

$$E_z(t) = \delta(t) = 1 \text{ za } t \neq 0 \quad (2.13)$$

iz toga je

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

Nalaženje RVZ funkcije za strujanje uz idealno miješanje može biti različito. Jedna od mogućnosti je postavljanje bilance množine tvari koja se uneše u reaktor u diferencijalnom volumenu.

$$V \frac{dC_A}{dt} = v_0 C_{A0} - v C_A \quad (2.15)$$

Prepostavimo impulsni poremećaj koncentracije na ulazu. Tada je za \$t > 0\$ \$C\_{A0} = 0\$ pa je :

$$V \frac{dC_A}{dt} = -v C_A \quad (2.16)$$

Rješenje glasi

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp\left[-\frac{tv}{V}\right] = \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] = \exp[-\theta] \quad (2.17)$$

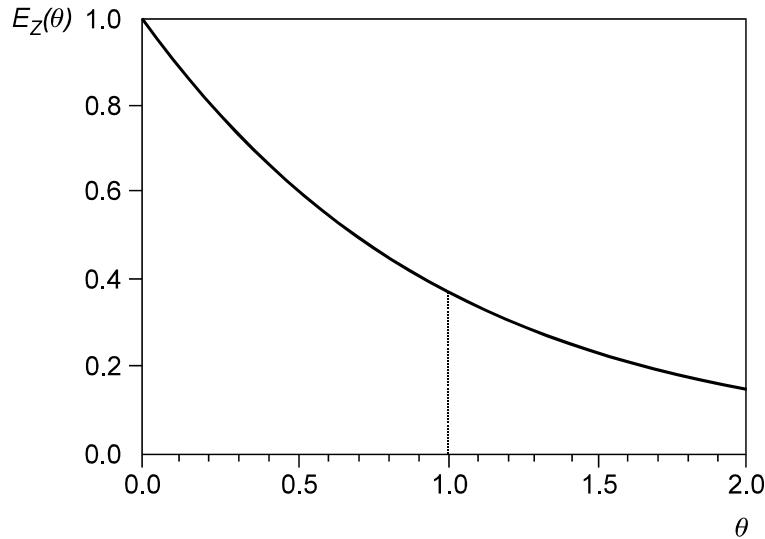
Omjer  $C_A/C_{A0}$  predstavlja bezdimenzijski oblik  $E_z$  funkcije, a također i delta funkciju pa je:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = E_z(\theta) = \delta(\theta) = \exp(-\theta) \quad (2.18)$$

Ako se želi RVZ funkcija izraziti u tekućem vremenu, to je

$$E_z(t) = \delta(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (2.19)$$

Prema tome RVZ funkcija u PKR reaktoru ima eksponencijalni oblik koji zavisi o jednom parametru  $\tau(\theta)$ .(slika 5)



Slika 5. RVZ funkcija fluida koji protjeće kroz PKR reaktor uz idealno miješanje

## 2.3 MODELI STRUJANJA U CIJEVNIM REAKTORIMA

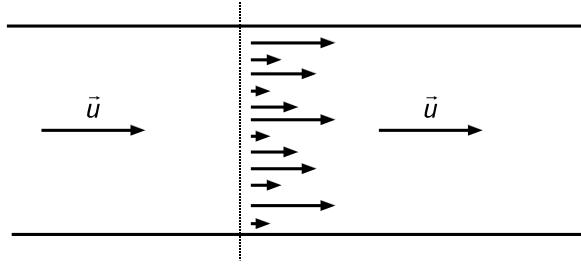
Postoje dvije grupe modela strujanja. U prvu grupu spadaju modeli strujanja koji su izvedeni na osnovi hidrodinamičkih značajki sustava tj oni čije se strujanje može egzaktno opisati. Najčešće primjenjivani u praksi su laminarni model i model aksijalne disperzije. U drugu grupu spadaju oni modeli koji su izvedeni na osnovi određene predodžbe o načinu strujanja kroz reaktor. Takvi modeli su *PKR* model ili model od  $N$  celija vezanih slijedno. Uz

ovu grupu veže se i jedna posebna skupina koja se zasniva na matematičkim razmatranjima dobivenih  $Ez$  krivulja to su tzv. empirijski modeli od kojih je najznačajniji *Gama* model<sup>5</sup>.

## MODEL AKSIJALNE DISPERZIJE

Model aksijalne disperzije predstavlja realnu predodžbu strujanja u reaktorima sa nepokretnim slojem katalizatora gdje postoje mala odstupanja od idealnog strujanja do kojih dolazi zbog makrostrujanja u smjeru osi. To strujanje opisuje se difuzijskim prijenosom koji je dan Fickovim zakonom.(Slika 6.)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.20)$$



Slika 6. Strujanje prema modelu aksijalne disperzije

*RVZ* krivulja nalazi se iz bilance množine tvari za traser odnosno  $\Delta V$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} u \quad (2.21)$$

Uvođenjem novih varijabli,bezdimenzijsko vrijeme  $\theta = \frac{tu}{L}$  (2.22)

bezdimenzijska dužina  $x = \frac{z}{L}$  (2.23)

disperzijska značajka  $DB = \frac{D_e}{uL}$  (2.24)

u literaturi se često spominje Pecletova značajka koja je recipročna vrijednost DB

$$Pe = \frac{1}{DB} \quad (2.25)$$

tada jednadžba prelazi u oblik  $\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{D_e}{uL} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x}$  (2.26)

$DB \rightarrow 0$  disperzija ne postoji, strujanje je idealno

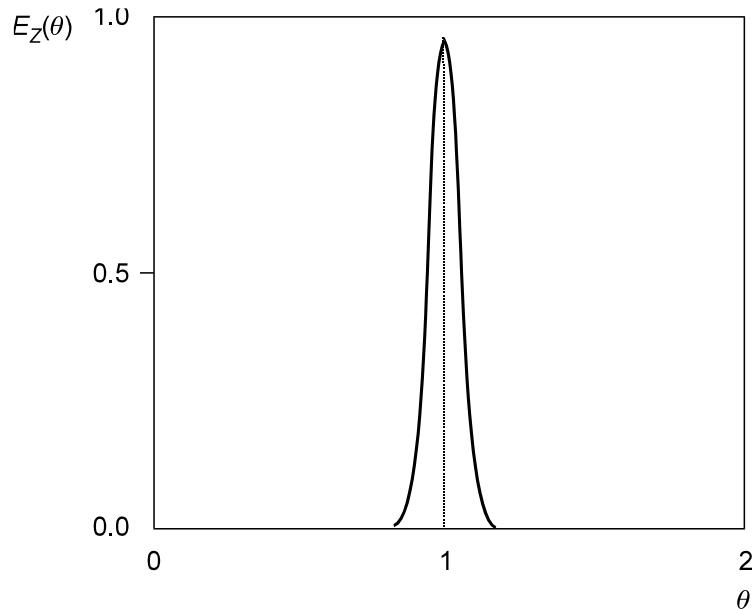
$DB \rightarrow \infty$  disperzija je potpuna, strujanje uz idealno miješanje.

Kada su u pitanju malena odstupanja od idealnog strujanja, (Slika 7), model aksijalne disperzije daje simetričnu raspodjelu pa se  $E_z$  funkcija može naći iz izraza<sup>3,5</sup>

$$E_z(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_B}} \exp \left[ \frac{(1-\theta)^2}{4D_B} \right] \quad (2.27)$$

U tom su slučaju varijanca i Pecletov broj povezani relacijom

$$\frac{1}{2}\sigma_\theta^2 = DB \quad (2.28)$$



Slika 7. Model aksijalne disperzije za mala odstupanja od idealnog strujanja,  $DB \rightarrow 0$

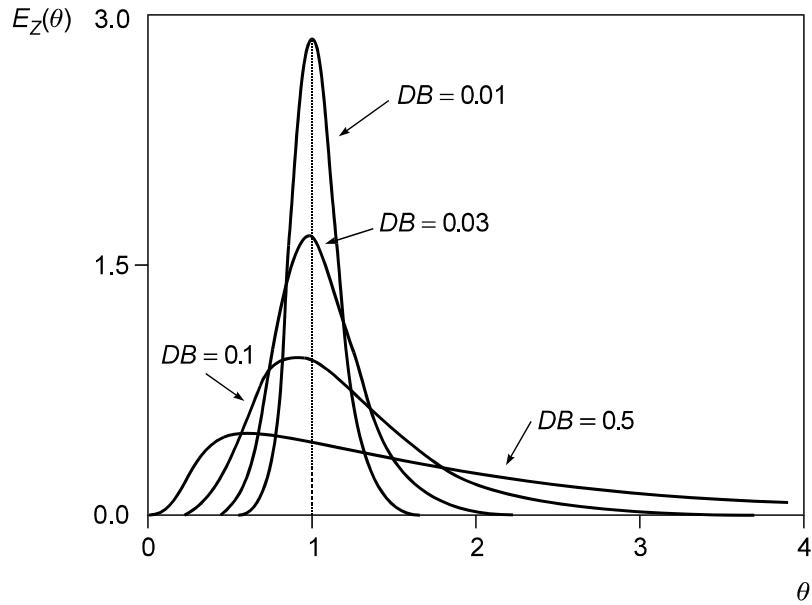
Kada na ulazu i izlazu iz reaktora postoji disperzija u strujanju govorimo o tzv. sustavima „otvoreno-otvoreno“ (Slika 8) tada  $E_z$  funkciju dobivamo iz izraza

$$E_z(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta D_B}} \exp \left[ -\frac{(1-\theta)^2}{4\theta D_B} \right] \quad (2.29)$$

Disperzijska značajka je u ovom slučaju vezana s varijancom preko izraza

$$\sigma_\theta^2 = 2D_B + 8D_B^2 \quad (2.30)$$

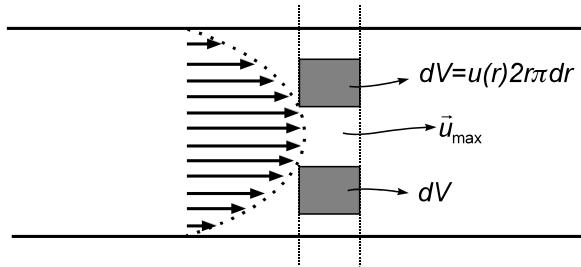
Disperzijsku značajku nije moguće teorijski izračunati, već se ona za određeni sustav određuje iz eksperimentalno dobivenih  $E_Z$  funkcija.<sup>5,8</sup>



Slika 8. Model aksijalne disperzije, RVZ krivulje za sustav „otvoreno-otvoreno“

## MODEL LAMINARNOG STRUJANJA

Laminarno strujanje je često u cijevnim reaktorima gdje brzina strujanja nije velika, strujanje je segregirano, slojevito i definira se profilom brzina po presjeku reaktora.(slika 9)



Slika 9. Model laminarnog strujanja

Brzina strujanja u nekoj točki presjeka reaktora, polumjera  $r$  jednaka je

$$u(r) = 2u_s \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

$$u_s \text{ je srednja brzina strujanja} \quad u_s = \frac{v_0}{r_0^2 \pi} \quad (2.32)$$

Maksimalna brzina je u centru cijevi i jednaka je  $2u_s$ .

$$\text{Srednje vrijeme zadržavanja dano je izrazom } \bar{t} = \frac{L}{u_s} \quad (2.33)$$

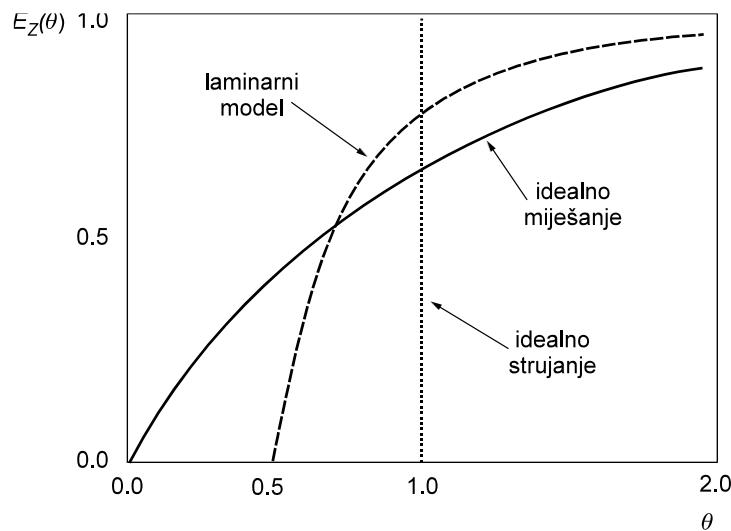
a vrijeme zadržavanja za element fluida u točki polumjera r

$$t = \frac{L}{u(r)} = \frac{\bar{t}}{2\left[1-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]} \quad (2.34)$$

RVZ krivulja nalazi se iz bilance množine tvari za traser odnosno  $\Delta V$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u(r) \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.35)$$

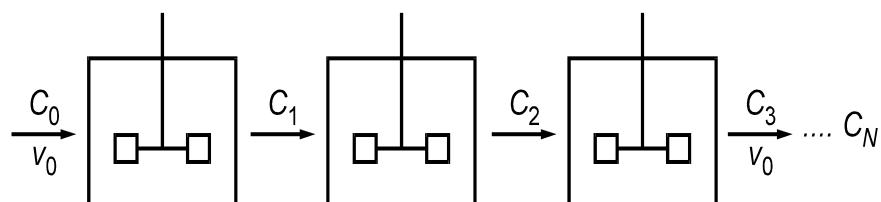
Kod laminarnog strujanja srednje vrijeme zadržavanja je parametar zbog kojeg Ez krivulje imaju različit oblik, ali uvijek leže između graničnih oblika za idealno strujanje i idealno miješanje.



Slika 10. Usporedba modela laminarnog strujanja s graničnim oblicima idealnog strujanja i idealnog miješanja

#### Model čelija vezanih slijedno (PKR model)

Ovaj model se zasniva na principu strujanja kroz niz PKR reaktora istih volumena koji su povezani i u kojima se provodi idealno miješanje.



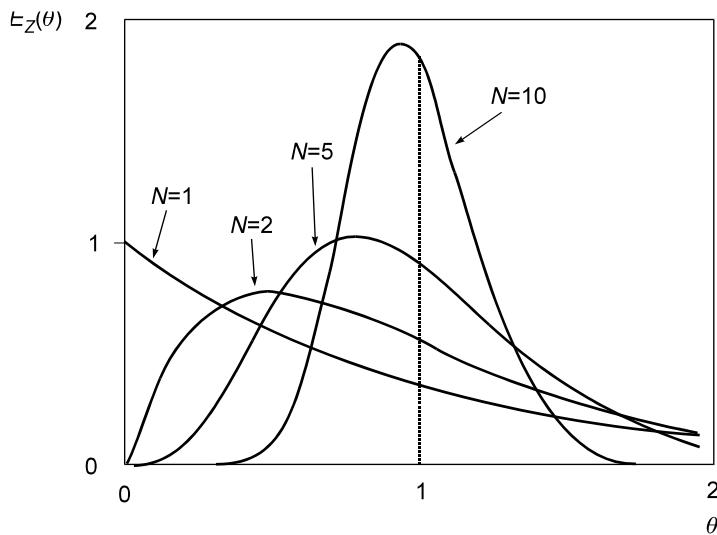
Slika 11. Strujanje prema modelu čelija vezanih u seriju

$E_z$  funkcija u ovom modelu nalazi se postavljanjem bilance množine tvari koja prolazi kroz niz reaktora uz pretpostavku da ne dolazi do kemijske reakcije. Jednadžba za  $E_z$  funkciju za  $N$  celija :

$$E_z(\theta) = \bar{t} E_z(t) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp[-N\theta] \quad (2.36)$$

Oblik  $E_z$  krivulje ovisi o vrijednosti parametra  $N$  koji može biti samo cjelobrojna vrijednost, kada je  $N=1$ , strujanje uz idealno miješanje

$N \rightarrow \infty$ , idealno strujanje.



Slika 12. RVZ krivulje prema PKR modelu uz različite vrijednosti parametra  $N$

### Gama model

Gama model je nastao proučavanjem nedostataka PKR modela. Izведен je na temelju matematičkih razmatranja nedostataka obzirom na cjelobrojnu vrijednost parametra  $N$ .<sup>1</sup>

Opći gama model dan je izrazom

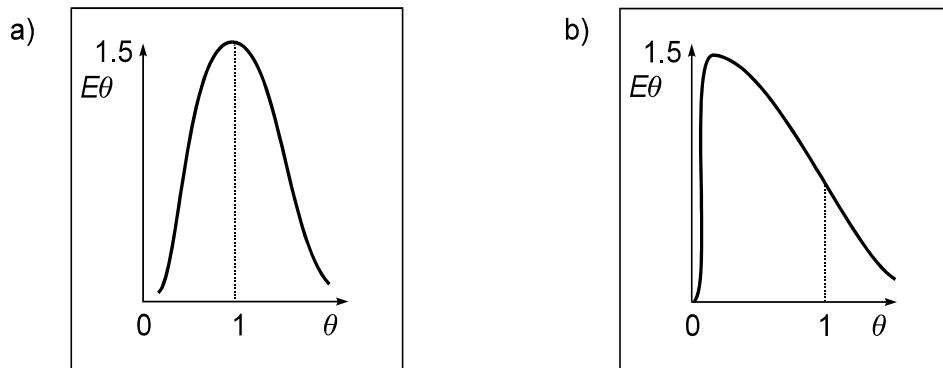
$$E_z(t) = \frac{1}{d_g \Gamma(p)} (t - D)^{p-1} \exp\left[-\frac{t-D}{d_g}\right] \quad (2.37)$$

Gama funkcija definirana je izrazom

$$\Gamma(p) = \int_0^\infty x^{p-1} \exp[-x] dx \quad (2.38)$$

$D$  je parametar koji bi odgovarao vremenu kašnjenja ili inercije sustava.  $p$  je parametar koji je odgovoran za stupanj miješanja u reaktoru. Što je manja vrijednost tog parametra to je disperzija veća i strujanje je bliže idealnom miješanju. Kada parametar  $p$  poprima veće vrijednosti strujanje se približava idealnom.

Za analizu strujanja možemo koristiti analizu impulsnog poremećaja i analizu poremećaja u obliku skokomične ili step funkcije. Analiza impulsnog poremećaja aproksimira se Diracovom funkcijom što znači da se u što kraćem vremenu unese određena količina trasera. Traser koji unesemo smatra se poremećajem sustava pa se analizom odziva, odnosno određivanjem RVZ može zaključiti o kojem se modelu strujanja radi. Odziv na impulsni poremećaj naziva se  $C$ -funkcija. (Slika 13.)

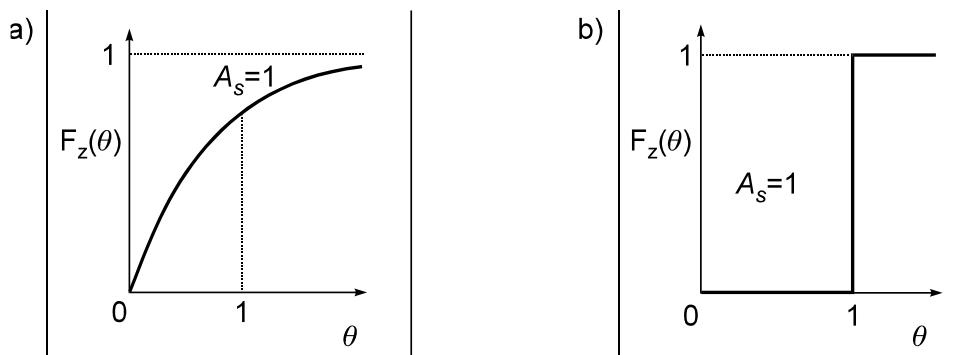


Slika 13. Odziv na impulsni poremećaj za strujanje koje malo odstupa od idealnog i b) odziv za slučaj kada strujanje malo razlikuje od strujanja uz idealno miješanje

Osim impulsnog poremećaja, često se za analizu strujanja koristi i poremećaj u obliku skokomične ili step funkcije koja je definirana sljedećim izrazom

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases} \quad (2.39)$$

Eksperimentalno se skokomični poremećaj ostvaruje uvođenjem stalne količine trasera od nekog nultog vremena te se prati promjena koncentracije na izlazu do stacionarnog stanja. Odzivna krivulja na skokomični poremećaj naziva se često  $F$ -funkcija. (Slika 14.)<sup>5,9</sup>



Slika 14. Funkcija odziva,  $F_z$  na skokomični poremećaj u a) sustavu s idealnim miješanjem i b) sustavu s idealnim strujanjem

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

Svrha ovog rada je provođenje eksperimenata na temelju kojih se dobiju eksperimentalne RVZ krivulje iz kojih možemo odrediti koliko naš sustav odstupa od idealnog strujanja. Mjerenja se provode za tri različite cijevi, tri različita protoka, dva različita volumena i dvije različite koncentracije trasera, KCl-a.<sup>5,7,8</sup>

#### **3.1 METODE ODREĐIVANJA RVZ FUNKCIJA**

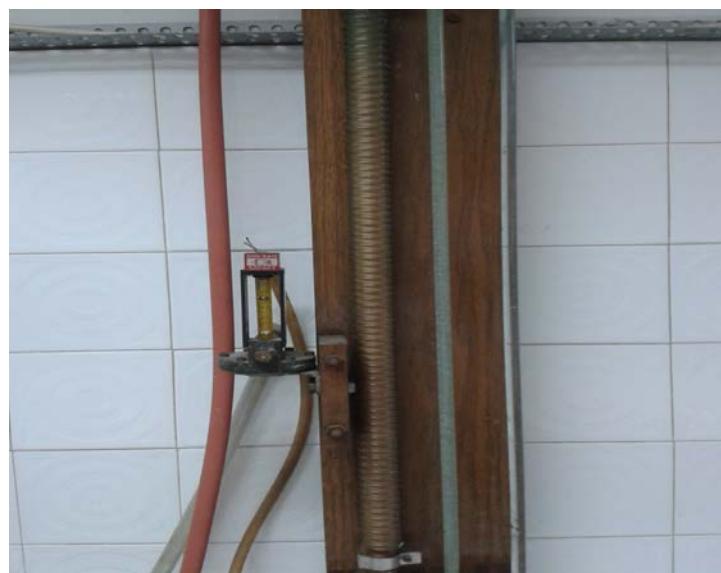
Volumen u kojem želimo odrediti *RVZ* moramo obilježiti kako bi ga mogli razlikovati od ostale reakcijske smjese. To postižemo unosom trasera to je određena količina tvari koja se na izlazu može detektirati pogodnom analitičkom metodom. Mjerenjem raspodjele količine trasera na izlazu iz reaktora možemo dobiti *Ez* funkciju za strujanje reakcijske smjese u cjelini. Traser mora posjedovati posebne značajke da bi bio upotrebljiv, a bitne su:

- traser ne smije promijeniti hidrodinamičke karakteristike ispitivanog fluida (voda)
- ne smije kemijski reagirati s okolnim fluidom
- potrebno je njegovu koncentraciju na izlazu analitički lako i precizno odrediti.

U kapljevitim sustavima i vodenim otopina često se kao traser koristi vodena otopina soli jakog elektrolita npr. KCl, pa se mjeranjem vodljivosti na izlazu može pratiti promjena koncentracije te otopine tokom vremena. U ne vodenom mediju se koriste obojeni traseri čiji je intenzitet obojenja proporcionalan njihovoj koncentraciji. U plinskim sustavima koriste se kromatografske metode i radioaktivni traseri<sup>1,5,10,11</sup>.

### **3.2 OPIS MJERENJA I APARATURE**

Prije samog provođenja eksperimenta potrebno je pripremiti aparaturu za rad. Potrebno je na aparaturi zatvoriti ventil koji sprječava izljevanje vode iz cijevi u izljev, te zatim otvoriti ventile na sve tri cijevi kako bi voda mogla nesmetano protjecati. Treba odvrnuti glavnu pipu za dovod vode u sustav, voda prvo prolazi kroz rotametar koji nam služi za regulaciju protoka u sustavu. Zatim voda prolazi kroz tri vertikalno postavljene cijevi, odnosno reaktora koji se međusobno razlikuju i puni ih do vrha.( Slika 15,16)



Slika 15. Prikaz sustava cijevi



Slika 16. Prikaz unošenja trasera u sustav

Radi se sa tri cijevi od kojih je prva prazna staklena cijev, druga je punjena staklenim kuglicama a treća je dulja spiralna cijev. Mjerenja se provode tri puta za svaku cijev za dva različita volumena trasera (1ml i 0,5ml), dvije različite koncentracije trasera koji je u ovom slučaju vodena otopina soli KCl-a (15g u 100ml vode i 30g u 100ml vode) i tri različita protoka. Pomoću injekcije se injektira određena koncentracija i volumen trasera kroz gumenu cjevčicu u što kraćem vremenu istodobno se pokreće program NI SignalExpress. Traser putuje od dna do vrha cijevi, a na vrhu cijevi nalazi se skup Pt-elektroda koje čine konduktometrijsku ćeliju koja mjeri promjenu vodljivosti svakih 1s uzrokovanoj promjenom koncentracije trasera u struji vode. Mjerenje se odvija dok sav traser ne prođe kroz ćeliju, što možemo pratiti gledajući konduktivnost vode (bazna linija) koja se mora kretati od 0.55-0.60 mS. Izlazni signal se preko konduktometra vodi na računalo koji pretvara vodljivost u naponski signal te reproducira RVZ krivulju u softwareu NI SignalExpress. Tako dobiveni podaci prenose se u Excel gdje se dalje obrađuju.

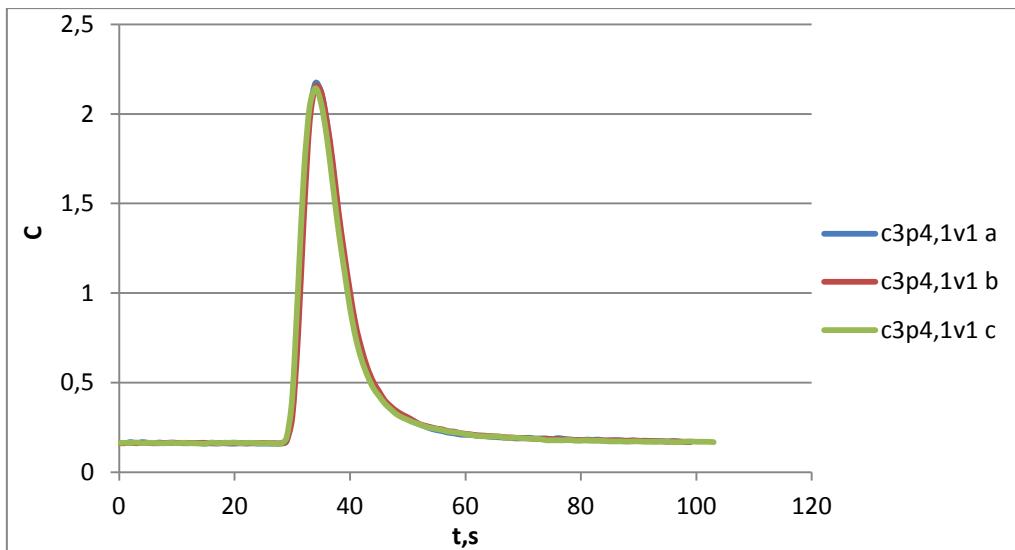
Proveli smo i eksperiment sa obojenim traserom, te smo promatrali njegov prolaz kroz sustav, vidjeli smo da kroz sve tri cijevi traser struji različito što ukazuje na različiti stupanj miješanja odnosno disperzije u sustavu. Također smo proveli baždarenje rotametra. Na rotametru se odabere određena vrijednost protoka koja se drži konstantnom tokom baždarenja. Pustili smo vodovodnu vodu kroz sustav tako da su sve tri cijevi zatvorene, a otvoren je pipac za ispust vode iz sustava. U vremenu od jedne minute mjerili smo pomoću menzure koliki volumen vode prođe kroz sustav. Mjerenje se ponavlja tri puta za svaki protok (tablica 1).

Tablica 1. Izmjerena i srednja vrijednost volumnog protoka u sustavu

Protok	Protok 1 ml/min	Protok 2 ml/min	Protok 3 ml/min	Srednji protok ml/min
1,1	42	47	47	45
1,2	75	74	74	74
2,1	113	118	122	117
2,2	148	148	155	150
3,1	169	175	182	175
3,2	211	213	225	216
4,1	234	236	249	239
4,2	266	265	280	270

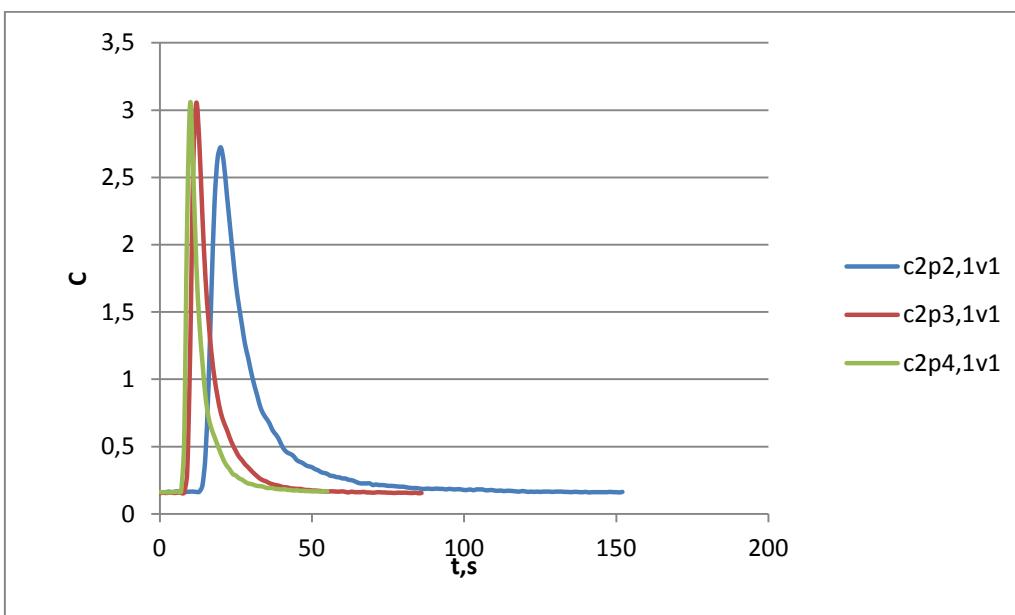
### 3.3 PRIKAZ C KRIVULJA

U nastavku ovog dijela rada biti će prikazane eksperimentalne RVZ krivulje (C krivulje), ove krivulje prikazuju odziv na impulsni poremećaj te vizualno ukazuju koliko se dugo traser zadržava u sustavu odnosno kolika je njegova disperzija. S obzirom na sustav prikupljanja eksperimentalnih podataka koncentracija trasera koja je proporcionalna vodljivosti izmjerenoj konduktometrom u konačnici je preračunata u napon u  $mV$ .



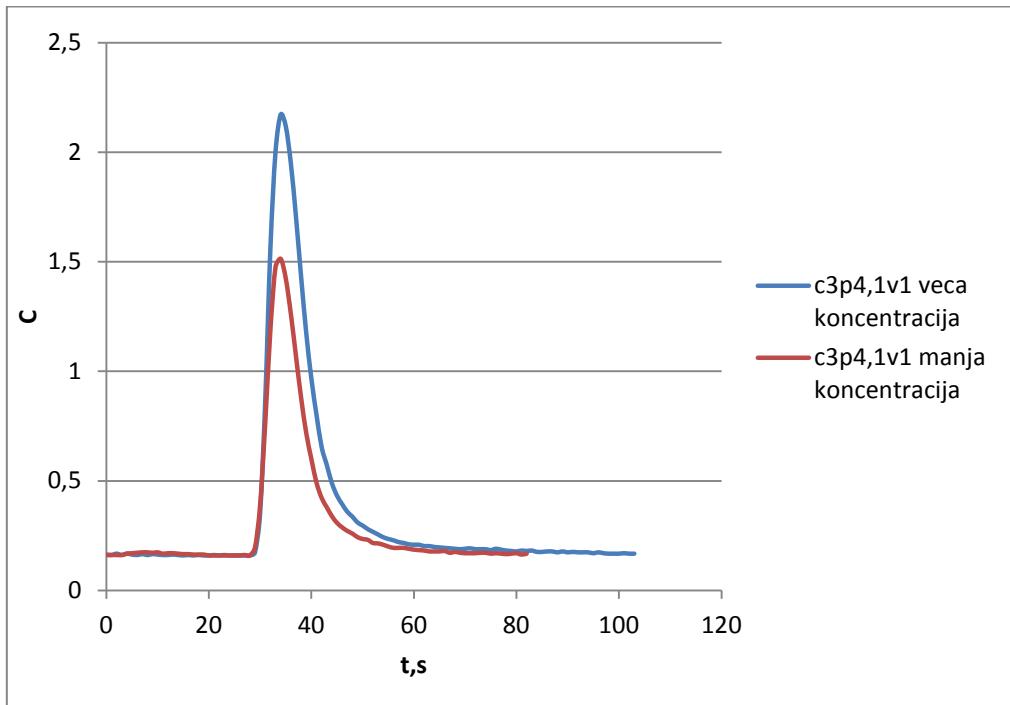
Slika 17. Usporedba RVZ krivulja pri istim protocima,volumenima i cijevi

Na slici 17. Prikazano je provedeno mjerjenje u istoj cijevi, pri istom protoku,volumenu i koncentraciji po tri puta kako bi mogli dobiti njihovu srednju vrijednost. Krivulje se vrlo dobro podudaraju.



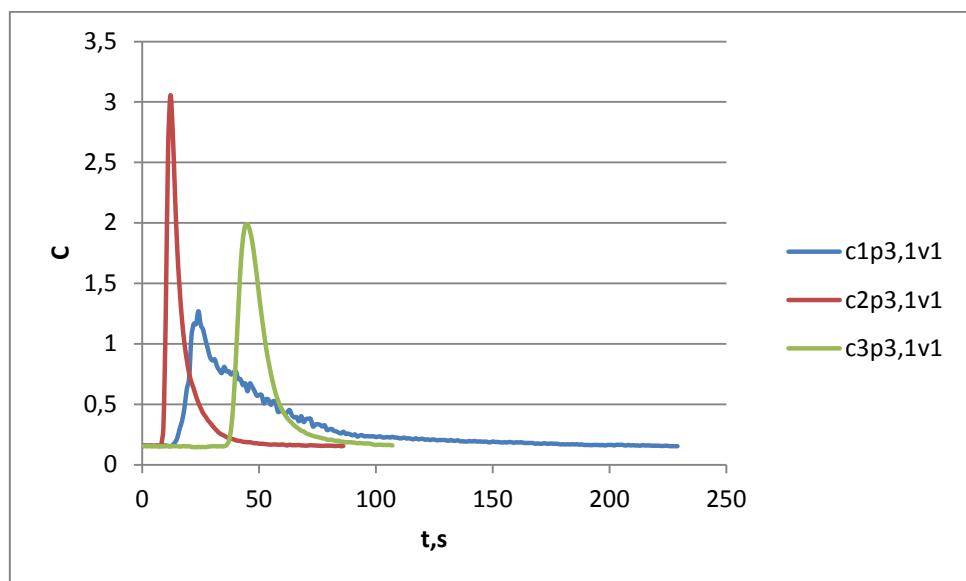
Slika 18. Usporedba RVZ krivulja za istu cijev i različite protoke

Na slici 18. prikazane su krivulje za mjerjenje u kojem smo koristili istu cijev pri tri različita protoka. Pri najvećem protoku 4,1 izmjerena je najveća vodljivost, a najmanja vodljivost je pri protoku 2,1 što se može pripisati sporijem kretanju trasera kroz cijev.



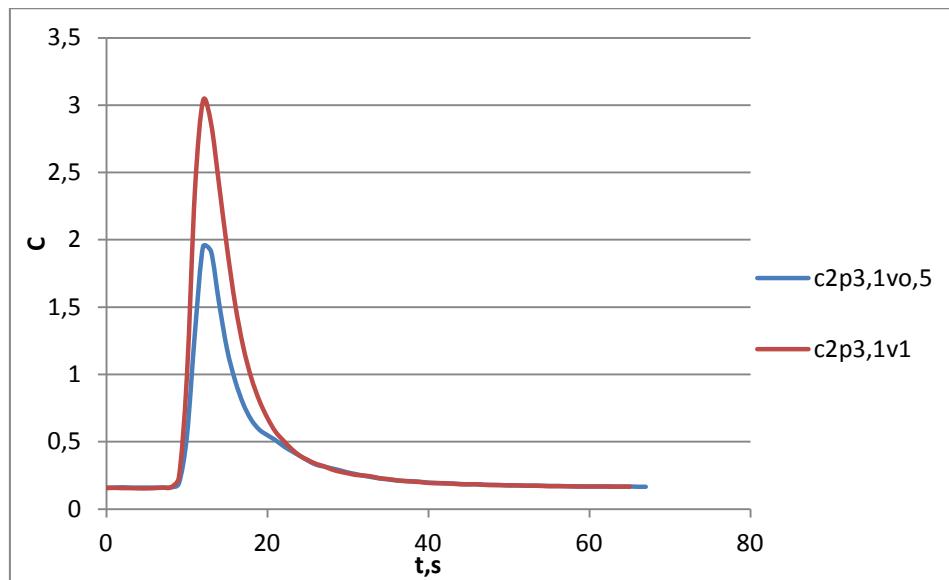
Slika 19. Usporedba RVZ krivulja za istu cijev i protok ali različitu koncentraciju

Na slici 19. prikazane su krivulje za dvije različite koncentracije (30g u 100ml i 15g u 100ml vode) u istoj cijevi i pri istom protoku. Vidimo da je pri većoj koncentraciji i vodljivost znatno veća naspram krivulje sa manjom koncentracijom, što je i logično.



Slika 20. Usporedba RVZ krivulja za različite cijevi uz isti protok i koncentraciju

Na slici 20. Prikazujemo usporedbu sve tri cijevi pri istom protoku i volumenu. Vidimo da je kod druge cijevi vodljivost najveća, a kod prve najmanja.



Slika 21. Usporedba RVZ krivulja za različite volumene u istoj cijevi i pri istom protoku

Na slici 21. Prikazali smo utjecaj promjene volumena na vodljivost. Vidimo da je pri većem volumenu trasera vodljivost znatno veće nego pri manjem volumenu trasera.

## 4. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA

Prije računske obrade svake pojedine RVZ krivulje potrebno je svesti sve vrijednosti koncentracija trasera na os apscisu kako bi prilikom računanja površine ispod krivulje ( $C_i=f(\Delta t)$ ) bila realna vrijednost. U nastavku će biti prikazane izračunate vrijednosti za srednje vrijeme zadržavanja i disperzijski broj kao i usporedan prikaz bezdimenzijskih RVZ krivulja<sup>10,11</sup>.

### 4.1 OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

Iz eksperimentalno određenih vrijednosti koncentracija trasera  $C_i$  i pripadajućeg vremenskog intervala  $\Delta t$  (1s), normaliziraju se RVZ krivulje na sljedeći način<sup>9</sup>:

- 1) minimalna  $C_{imin}$  vrijednost koncentracije trasera
- 2) provodi se normalizacija po izrazu (4.1)

$$C_{inor} = C_i - C_{imin} \quad (4.1)$$

- 3) približna površina Q, ispod krivulje

$$Q = \sum_{i=1}^n C_{inor} \Delta t_i \quad (4.2)$$

- 4) srednje vrijeme zadržavanja  $t_s$

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{inor} t_i}{\sum_{i=1}^n C_{inor}} \quad (4.3)$$

- 5) bezdimenzijsko vrijeme  $\theta$

$$\theta = \frac{t_i}{\bar{t}} \quad (4.4)$$

- 6) varijancu  $\sigma^2$ , eksperimentalno određene krivulje

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 C_{inor}}{\sum_{i=1}^n C_i} - \bar{t}^2 \quad (4.5)$$

- 7) bezdimenzijsku varijancu  $\sigma_\theta^2$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad (4.6)$$

- 8) disperzijski broj DB

$$DB = \frac{\sigma_\theta^2}{2} \quad (4.7)$$

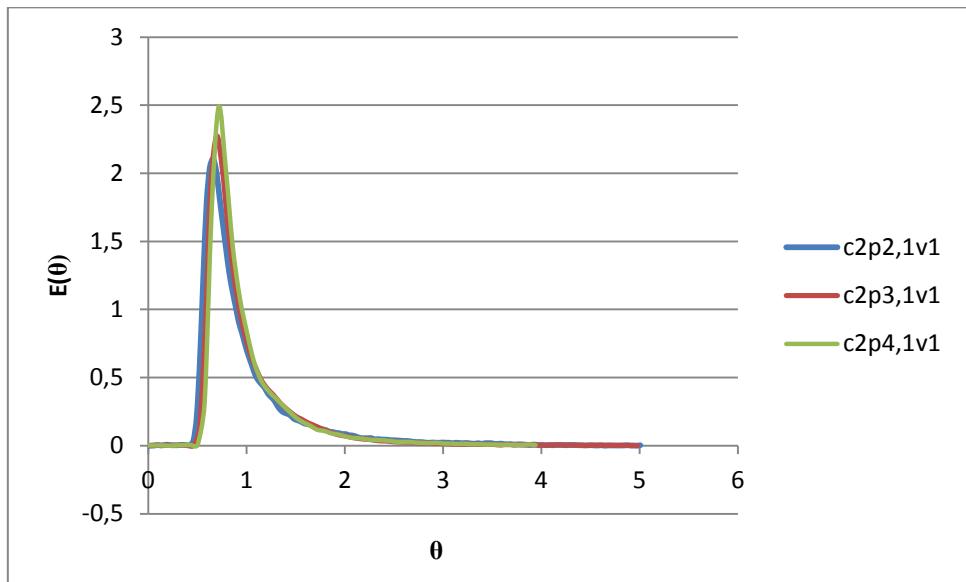
## 4.2 PRIKAZ BEZDIMENZIJSKIH RVZ KRIVULJA

U nastavku ćemo prikazati bezdimenzijske  $E_z$  krivulje koje opisuju raspodjelu vremena zadržavanja u bezdimenzijskom vremenu ( $\theta$ ).

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (4.8)$$

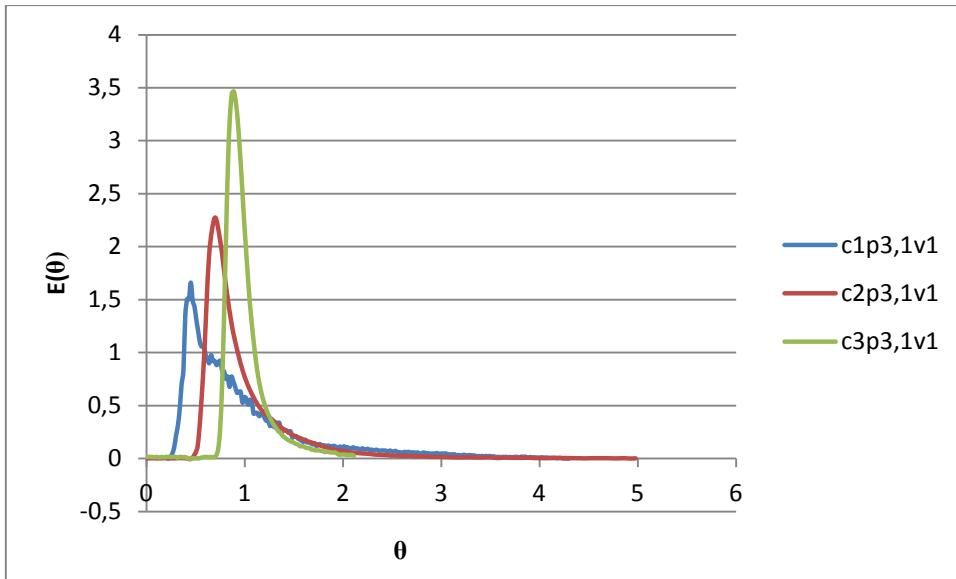
$E_z$  funkcija definirana bezdimenzijskim vremenom  $\theta$

$$E_z(\theta) = \bar{t} E_z(t) = \bar{t} \frac{c_{inor}(t)}{\varrho} \quad (4.9)$$



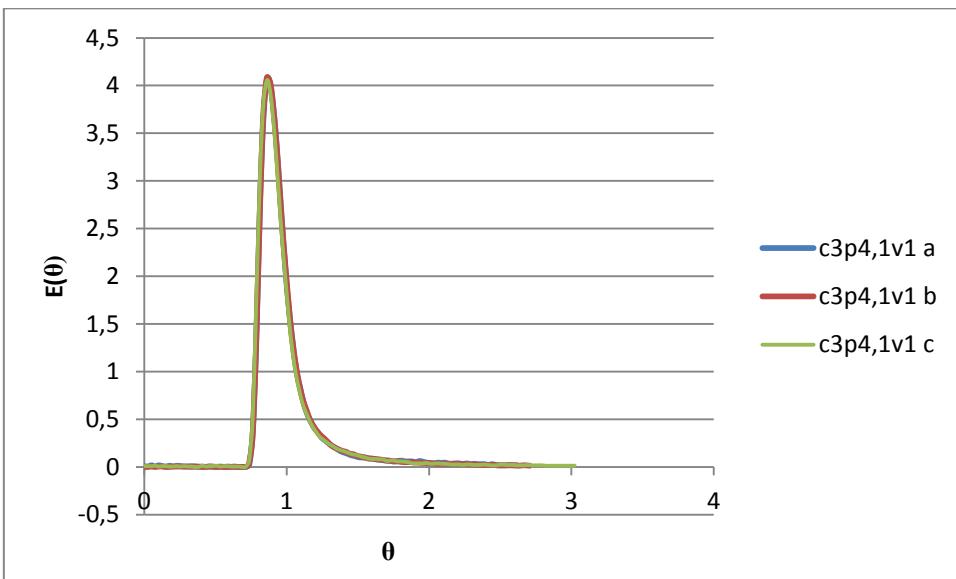
Slika 22. Usporedba funkcije raspodjele vremena zadržavanja u vremenu u istoj cijevi, pri različitim protocima

Na slici 22. Prikazana je raspodjela vremena zadržavanja u istoj cijevi, pri različitim protocima. Možemo vidjeti da je idealnije strujanje pri najvećem protoku, a kod najmanjeg protoka visina pika je najmanja. Razlike su male a glavni razlog bi bio što su u stvari protoci koje dobivamo na rotometru relativno mali. Očekivano pik je najviši za najveću brzinu strujanja jer je obrnut rast vrijednosti disperzijskog broja s brzinom strujanja.



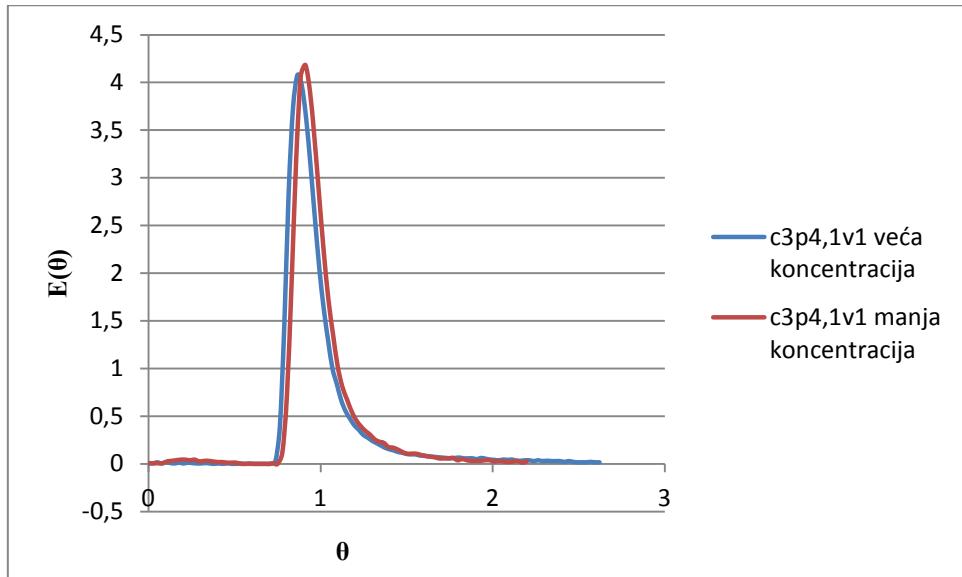
Slika 23. Usporedba funkcije raspodjele vremena zadržavanja u vremenu pri istom protoku, ali različitim cijevima

Na slici 23. Prikazana je raspodjela vremena zadržavanja pri istom protoku, ali u različitim cijevima. Najidealnija krivulja je kod spiralne cijevi što možemo i vidjeti iz izračunatog disperzijskog broja ( $DB=0,00127$ ), a u usporedbi krivulja kratke cijevi i cijevi sa kuglicama vidimo da je idealnija krivulja cijevi sa kuglicama što također možemo potvrditi njihovim disperzijskim brojevima (cijev sa kuglicama- $DB=0,03181$ , kratka cijev- $DB=0,10758$ ). Treba naglasiti da je spiralna cijev znatno duža od prve dvije cijevi isto tako njen promjer je nešto manji što također utječe na približavanje idealnom strujanju (veći  $u$  i veći  $L$ , vidi jed. 2.24)



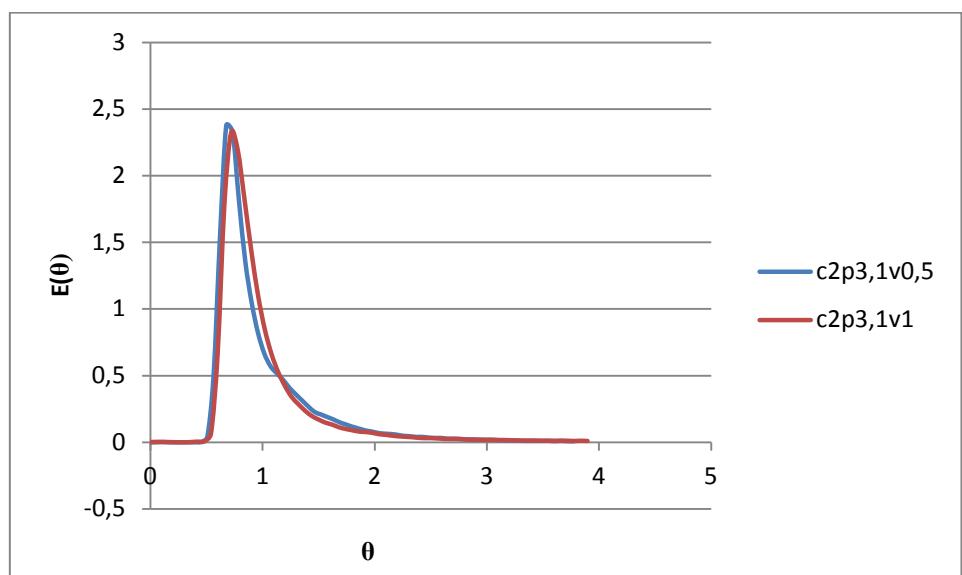
Slika 24. Usporedba funkcije raspodjele zadržavanja u vremenu pri istom protoku,u istoj cijevi

Na slici 24. Prikazana su tri mjerena u istoj cijevi i pri istom protoku, te vidimo da se krivulje vrlo dobro poklapaju što ukazuje na dobru ponovljivost provedenih eksperimenata.



Slika 25. Usporedba funkcije raspodjele vremena zadržavanja u vremenu pri istom protoku u istoj cijevi, ali različite koncentracije

Na slici 25. Prikazana je raspodjela vremena pri istom protoku, u istoj dugoj spiralnoj cijevi ali s različitim koncentracijama. Vidimo da je krivulja sa manjom koncentracijom viša od krivulje sa većom koncentracijom. Ove su promjene minimalne što nam govori da je mali utjecaj koncentracije trasera odnosno KCl-a.



Slika 26. Usporedba funkcije raspodjele vremena zadržavanja u vremenu u istoj cijevi, pri istom protoku ali različitom volumenu trasera

Na slici 26. Prikazana je raspodjela vremena u istoj cijevi, pri istom protoku, ali pri različitim volumenima. Vidimo da je krivulja sa manjim volumenom viša od krivulje sa većim volumenom. Očekivano bi bilo da manji volumen trasera značajnije utječe na idealnost strujanja zbog toga što se manjim volumenom više približavamo idealnom impulsnom poremećaju. U nastavku istraživanja trebalo bi eventualno ići za uzimanjem još manjeg volumena (0,1 ml ali veće koncentracije trasera 50 g KCl u 100 ml vode).

### **4.3 TABLIČNI PRIKAZ IZRAČUNATIH VRIJEDNOSTI DBa i $t_s$**

1. Prazna cijev:

a) rezultati za volumen trasera 1mL i koncentraciju 30g KCl u 100mL vode.

Tablica 4.1. Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok, ml/min	DB	$t_s$ , s
117	0,073	87,9
175	0,108	53,4
239	0,104	37,4

b) rezultati za volumen trasera 1 mL i koncentraciju 15g KCl u 100mL vode.

Tablica 4.2. Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok, ml/min	DB	$t_s$ , s
117	0,062	71,7
175	0,082	44,6
239	0,069	32,6

c) rezultati za volumen trasera 0,5 ml i koncentraciju 15g KCl u 100mL vode.

Tablica 4.3. Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok,ml/min	DB	$t_s$ , s
117	0,047	65,6
175	0,065	43,4
239	0,054	31,5

2) Cijev sa staklenim kuglicama:

a) rezultati za volumen trasera 1mL i koncentraciju 30g KCl u 100mL vode.

Tablica 4.4. Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok, ml/min	DB	t <sub>s</sub> , s
117	0,049	29,7
175	0,026	17,4
239	0,022	13,8

b) rezultati za volumen trasera 1mL i koncentraciju 15g KCl u 100mL vode.

Tablica 4.5 Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok, ml/min	DB	t <sub>s</sub> , s
117	0,029	27,4
175	0,016	17,4
239	0,015	13,3

c) rezultati za volumen trasera 0,5 mL i koncentracije 15g KCl u 100 mL vode.

Tablica 4.6 Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok, ml/min	DB	t <sub>s</sub> , s
117	0,023	29,5
175	0,017	17,0
239	0,014	14,1

3. Spiralna cijev:

a) rezultati za volumen trasera 1mL i koncentraciju 30g KCl u 100 mL vode.

Tablica 4.7 Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok, ml/min	DB	t <sub>s</sub> , s
117	0,0031	82,2
175	0,0027	51,6
239	0,0022	39,3

b) rezultati za volumen trasera 1mL i koncentraciju 15g KCl u 100 mL vode.

Tablica 4.8 Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok,ml/min	DB	$t_s$ , s
117	0,0028	80,4
175	0,0021	50,2
239	0,0017	37,8

c) rezultati za volumen trasera 0,5 mL i koncentracije 15g KCl u 100 mL vode.

Tablica 4.9 Izračunate vrijednosti disperzijskog broja i srednjeg vremena zadržavanja.

Protok,ml/min	DB	$t_s$ , s
117	0,0030	79,3
175	0,0019	48,1
239	0,0014	37,6

Iz prikazanih tablica možemo zaključiti da vrijednost disperzijskog broja ovisi o cijevi u kojoj je proveden eksperiment, vidimo da je kod spiralne cijevi disperzijski broj najmanji dok je kod staklene prazne cijevi disperzijski broj najveći. Što se tiče srednjeg vremena zadržavanja vidimo da su vrijednosti najmanje kod cijevi sa staklenim kuglicama dok su kod spiralne i prazne cijevi vrijednosti znatno veće. Za razliku od srednjeg vremena zadržavanja koji u svim slučajevima slijedi logiku provedenih eksperimenata, kod disperzijskog broja postoje određene "nelogičnosti". Najveći problem pokazuju eksperimenti u ravnoj praznoj cijevi pri najnižem protoku. Očigledno je iz eksperimentalnih RVZ krivulja da nije sav traser izašao iz sustava te kao rezultat imamo „lažne male vrijednosti“ disperzijskog broja. Iz vrlo malih vrijednosti disperzijskog broja u spiralnoj cijevi možemo zaključiti da je u njoj gotovo idealno strujanje s obzirom na njenu puno veću dužinu i veliku brzinu strujanja( $u$ ) vrijednosti disperzijskog broja su manje od 0,01.

## 5. ZAKLJUČAK

U svrhu usporedbe strujanja u tri različite cijevi eksperimentalno smo određivali  $RVZ$  krivulje. Eksperimentalni rezultati testirani su modelom aksijalne disperzije pri čemu su određene značajke: srednje vrijeme zadržavanja i disperzijski broj. Dobivene vrijednosti srednjeg vremena zadržavanja pokazuju kako je najduže vrijeme zadržavanja u 1. cijevi (prazna cijev), a najkraće u cijevi sa staklenim kuglicama. Izračunate vrijednosti disperzijskog broja iz eksperimentalnih krivulja zavisne su značajke samih cijevnih reaktora, odnosno režimu strujanja u njima. Ove tri eksperimentalne cijevi razlikuju se između sebe po tri značajke: prema duljini, treća cijev (spiralna) puno je duža od prve i druge cijevi, prema brzini strujanja, u drugoj cijevi (sa staklenim kuglicama) ta brzina je puno veća nego u prvoj cijevi zbog manjeg slobodnog volumena, te se razlikuju prema koeficijentu disperzije. Zbog prisutnosti kuglica u drugoj cijevi disperzija je najmanja jer kuglice izravnavaju profil brzina u presjeku cijevi. Iz prikazanih rezultata ( $E_z(\theta)$  krivulje,  $DB$ ,  $t_s$ ) može se zaključiti da je najidealnije strujanje u spiralnoj cijevi zbog dvojakog utjecaja duljine cijevi odnosno velike brzine strujanja *u uslijed* manjeg promjera cijevi, jed. (2.24). Svakako bi bilo potrebno u nastavku istraživanja na ovome sustavu provoditi eksperimente sa što manjim volumenom trasera jer na taj način bi se najviše približili teoretskom idealnom impulsnom poremećaju.

## 6. LITERATURA

1. Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, 1998., (281-321)
2. Fogler S. H., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
3. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed. J. Wiley, New York, 1972.
4. Nauman, E. B., Buffham, B. A., *Mixing in Continuous Flow Systems*, J. Wiley, New York, 1983.
5. Wen C. Y. and Fan L. T., *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*, Marcel Dekker, New York, 1975.
6. Danckwerts P. V., *Gas-Liquid Reactions*, McGraw.Hill, New York, 1970.
7. Gomzi, Z., Vasič-Rački, Đ., Zrinčević, S., Matijašević, Lj., Priručnik za vježbe iz „Reakcijskog inženjerstva“, Zagreb 1978.
8. Magistarski rad, Elke Kotur, *Strujanje i miješanje kapljevite i plinske faze u koloni s punilom*, Zagreb, 1988.
9. Himmelblau, D. M., *Process Analysis by Statistical Methods*, J. Wiley, New York, 1970.
10. Danckwerts P. V., Chem. Eng. Sci., **2** (1953) 78-94.
11. Danckwerts P. V., A. I. Ch. E. J., **1**, **4** (1955) 56-62.

## 7. POPIS OZNAKA

$C_A$  – koncentracija tvari A, mol/dm<sup>3</sup>

D – parametar u gama modelu strujanja

$De$  – prosječna (efektivna) difuznost u osnom smjeru, m<sup>2</sup>/s

$DB$  – značajka disperzije

$dg$  – parametar u gama modelu strujanja

$E_z$  – funkcija vremena zadržavanja, razne jedinice

$E_\theta$  – funkcija vremena zadržavanja u bezdimenzijskom obliku

$F_A$  – molni protok tvari A mol/s

$F_z$  – funkcija odziva na skokomični poremećaj

L – duljina reaktora

N – broj eksperimenata

$n_A$  – broj molova tvari A

$Pe$  – Pecletova značajka

R – polumjer reaktora, m

$r_A$  – brzina reakcije s obzirom na tvar A , mol/m<sup>3</sup>s

t – vrijeme, s

$\bar{t}$  - srednje vrijeme zadržavanja, s

u – linearna brzina, m/s

$u_s$  – srednja linearna brzina m/s

V – volumen, m<sup>3</sup>

v – volumna brzina, m<sup>3</sup>/s

$v_0$  – brzina na početku reakcije, m<sup>3</sup>/s

z – prostorna koordinata u smjeru osi, m

$X_A$  – konverzija reaktanta A

$x$  – prostorna koordinata, m

$\delta(t)$  – delta, Diracova funkcija

$\Gamma(p)$  – gama funkcija

$\theta$  – bezdimenzijsko vrijeme

$\sigma^2$  – varijanca

$\sigma_\theta^2$  – varijanca u bezdimenzijskom obliku

$\tau$  – prostorno vrijeme, s

## ŽIVOTOPIS

Osobni podaci: Rafaela Matanović

Novo Brdo 52, Kutina

Telefon: 044/606-071

E-mail: [rafaelamatanovic@gmail.com](mailto:rafaelamatanovic@gmail.com)

Datum rođenja: 01. 08. 1992

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje:

2011. – 2015. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

2008. – 2011. Tehnička škola Kutina, Kutina

Osobne vještine i sposobnosti:

Strani jezici: Engleski jezik (aktivno u govoru i pismu)

Računalne vještine: Microsoft Office paket, Matlab i Scilab

Socijalne vještine: sklonost timskom radu, odgovorna, komunikativna, izgrađene radne navike.