

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО – МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ**

Андреј М. Станимировић

**Експериментално одређивање
топлотне проводности
бинарних течних смеша применом
нестационарне методе топле жице**

Докторска дисертација



Београд, 2016

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

Andrej M. Stanimirović

**Experimental determination
of thermal conductivity
of binary liquid mixtures using
the transient hot wire method**

Doctoral dissertation



Belgrade, 2016

Ментор

Др Емила Живковић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

**Чланови
комисије**

Др Мирјана Кијевчанин, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Ненад Милошевић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

Датум одбране

*Посвећено мојим љубавима и инспирацијама
супрузи Светлани и ћерки Ирени*

*„Science was born as a result and consequence of philosophy;
it cannot survive without a philosophical, particularly epistemological base.
If philosophy perishes, science will be next to go.“*

Ayn Rand, “For the new intellectual”

Огромное спасибо!

Моја докторска дисертација настала је уз несебичну помоћ људи којима дугујем велику захвалност и поштовање.

Пре свега захваљујем свом ментору, проф. Др Емили Живковић, за непрекидну подршку, поверење и бројне сугестије које су допринеле да успешно савладам све препреке које су се појавиле током истраживања и израде дисертације. Рад са професорком Живковић био је и привилегија и задовољство. Надам се да ће се наша сарадња наставити у даљем научно-истраживачком раду.

У току експерименталног рада и током припрема за публикавање резултата истраживања у научним часописима имао сам велику помоћ и подршку проф. Др Мирјане Кијевчанин и Др Ненада Милошевића. Др Милошевић је несебично поделио своје велико искуство у експерименталном раду у области термофизике, на чему му пуно захваљујем. Професорка Кијевчанин је у свакој прилици пружила сугестије и смернице за обраду и презентацију експерименталних резултата - на томе сам јој веома захвалан.

Захваљујем својим родитељима, Милану и Надежди, за све што су ми пружили, за подршку, љубав и чврсту веру, посебно онда када сам сумњао у себе. Поделили сте са мном све моје поразе и помножили све успехе.

А за највеће стрпљење и подршку, за љубав и мотивацију, највише захваљујем супрузи Светлани и ћерки Ирени. Ви дајете смисао свему.

Експериментално одређивање топлотне проводности бинарних течних смеша применом нестационарне методе топле жице

Сажетак

Уз несумњиве користи за људску цивилизацију, индустријски развој је донео и индустријско загађење и могући негативан утицај на климу. Схватање озбиљности проблема прати развој законске регулативе која се односи на испуштање оксида сумпора и угљен диоксида у атмосферу и напредак технолошких поступака примењених на пречишћавање димних гасова. Поред добро познатих и широко примењених поступака развијају се и нови технолошки процеси пречишћавања димних гасова. Регенеративни поступци пречишћавања димног гаса коришћењем органских растварача већ имају релативно дугу историју. Услед одређених ограничења (недовољна селективност процеса, превелики енергетски захтеви) истражују се нови органски растварачи и смеше за примену у регенеративним поступцима пречишћавања димних гасова као ефикаснији апсорбенти SO_x и CO_2 . За ову студију одабрани су органски растварачи већ примењени или са могућом применом у постројењима за пречишћавање димних гасова термоелектрана: моноетаноламин (MEA), тетраетиленгликол диметилетар (TEGDME), 1-метил-2-пиролидон (NMP), полиетиленгликол 200 (PEG 200), полиетиленгликол 400 (PEG 400) и јонска течност 1-етил-3-метилимидазолијум етил сулфат ([EMIM][EtSO₄]). Исто тако, одабране су и следеће бинарне смеше: MEA + TEGDME, MEA + PEG 200, MEA + PEG 400, [EMIM][EtSO₄] + PEG 200 и [EMIM][EtSO₄] + PEG 400. Моделовање и симулација индустријских процеса и пројектовање постројења за третман димног гаса као улазне податке користе термофизичке особине, између осталог топлотну проводност и вискозност примењених растварача. У оквиру рада на овој дисертацији, за мерење вискозности коришћен је комерцијални инструмент, а за мерење топлотне проводности реализована је експериментална апаратура заснована на нестационарној методи топле жице. Нестационарна метода топле жице се сматра поузданом и прецизном техником за одређивање топлотне проводности течности. Мерна несигурност методе топле жице процењена је на око 1% за најбоље експерименталне апаратуре. Мерење овом методом даје као резултат апсолутну вредност топлотне проводности и не захтева калибрацију или поређење узорка чија се топлотна проводност мери са стандардом. Улазни параметри за прорачун топлотне проводности су промена електричног отпора топле

жице, енергија коју генерише електрични пулс који загрева топлу жицу и дужина топле жице. Отпор топле жице се мери стандардном методом четири жице. Електрични пулс пролази кроз редну везу стандардног отпорника и топле жице. Падови напона на стандардном отпорнику и топлој жици мере се компјутерски контролисаним системом за управљање апаратуром и прикупљање података. Програм за прикупљање, иницијалну обраду и чување прикупљених података је такође развијен за ову експерименталну апаратуру. Мерна несигурност апаратуре са топлом жицом процењена је на око $\pm 4\%$. Тестирање апаратуре обављено је мерењем топлотне проводности добро испитаних течности и мерене вредности одступале су око 3% од литературних података. Резултати експерименталног одређивања топлотне проводности и вискозности наведених чистих супстанци и бинарних смеша су детаљно приказани и упоређени са литературним подацима. Моделовањем топлотне проводности чистих супстанци, применом метода Latini и Sastri, и корелисањем топлотне проводности бинарних смеша, методама Filippov, Jamieson, Baroncini и Rowley, истражена је применљивост модела на испитиване супстанце и смеше.

Кључне речи: топлотна проводност, вискозност, мерење, течност, димни гас, сумпор диоксид, угљен диоксид, моделовање

Научна област: Хемија и Хемијска технологија

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

UDK: 543.58:536.2:54-185

Experimental determination of thermal conductivity of binary liquid mixtures using the transient hot wire method

Abstract

Along with the undoubted benefits for human civilization, industrial development has brought industrial pollution and the possible negative impact on the climate. Understanding of the seriousness of the problem was followed by the development of legislation related to the discharge of sulfur oxides and carbon dioxide into the atmosphere and the progress of technological processes applied to flue gas purification. In addition to the well-known and widely applied methods, new technological processes of flue gas purification have been developed as well. Regenerative flue gas scrubbing processes, using organic solvents, already have a relatively long history. Due to certain limitations of current technologies (insufficient selectivity of the process, large energy requirements) new organic solvents and mixtures are being investigated for use in regenerative flue gas purification as effective SO_x and CO₂ absorbents. Organic solvents already applied or with possible application in power plant flue gas treatment were selected for this study: monoethanol amine (MEA), tetraethyleneglycol dimethyl ether (TEGDME), 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP), polyethylene glycol 200 (PEG 200), polyethylene glycol 400 (PEG 400) and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulphate ([EMIM][EtSO₄]). Also, the following binary mixtures were selected: MEA + TEGDME, MEA + PEG 200, MEA + PEG 400, [EMIM][EtSO₄] + PEG 200 and [EMIM][EtSO₄] + PEG 400. Modeling and simulation of industrial processes and design of industrial plants for flue gas treatment require thermophysical properties of the applied solvent as input data - thermal conductivity and viscosity, among others. In this study, measurement of viscosity was performed using a commercial instrument, while an experimental measurement apparatus based on the transient hot wire method was set up for measuring thermal conductivity. The transient hot wire method is considered reliable and precise technique for determining thermal conductivity of liquids. The measurement uncertainty of the hot wire technique has been estimated to about 1% for the most developed experimental setups. The measurement yields absolute value of thermal conductivity and does not necessitate calibration or comparison of the sample under test with a standard. Input parameters for the calculation of thermal conductivity are the change in the electrical resistance of the wire, energy generated by the electric pulse that heats the wire and the length of the wire. The hot wire resistance is

measured by the standard four-wire method. The current pulse runs through a series connection of the standard resistor and the hot wire. The voltage across the standard resistor and the hot wire are measured by a computer-controlled data acquisition system. The program for collection, initial processing and storage of collected data was also developed for this experimental setup. The measurement uncertainty of the hot wire apparatus has been estimated to about $\pm 4\%$ and measured thermal conductivities of well characterized liquids used to test it deviated about 3% from literature data. The results of experimental determination of thermal conductivity and viscosity of pure substances and binary mixtures listed above are presented and compared with literature data. Applicability of the published models was tested by modeling the thermal conductivity data of pure substances using Latini and Sastri methods and by correlation of thermal conductivity data for binary mixtures by Filippov, Jamieson, Baroncini and Rowley methods.

Keywords: thermal conductivity, viscosity, measurement, liquid, flue gas, sulfur dioxide, carbon dioxide, modeling

Scientific area: Chemistry and Chemical Technology

Field: Chemical Engineering

UDK: 543.58:536.2:54-185

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ЗАКОНСКА РЕГУЛАТИВА У ПОГЛЕДУ СМАЊЕЊА ИСПУШТАЊА ЗАГАЂИВАЧА	7
2.1 Законска регулатива у Европској Унији	7
2.2 Законска регулатива у Републици Србији	13
2.3 Текуће активности у ЈП Електропривреда Србије усмерене на смањење емисије загађујућих материја у ваздух	17
3. ПРЕГЛЕД ТЕХНОЛОШКИХ ПОСТУПАКА ЗА ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ДИМНИХ ГАСОВА	19
3.1 Уклањање сумпор-диоксида (SO ₂)	19
3.2 Уклањање азотових оксида (NO _x)	22
3.3 Уклањање угљен-диоксида (CO ₂)	23
3.4 Истовремено уклањање CO ₂ и SO ₂	29
4. ПРЕГЛЕД МЕТОДА ЗА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДНОСТИ ТЕЧНОСТИ	32
4.1 Стационарне мерне методе	34
4.2 Периодичне мерне методе	37
4.3 Импулсне мерне методе	40
5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДНОСТИ ТЕЧНОСТИ, ПРИКАЗ АПАРАТУРЕ И ПОСТУПКА МЕРЕЊА	45
5.1 Метода нестационарне топле жице	45
5.2 Експериментална апаратура за мерење топлотне проводности	47
5.2.1 Електрично коло и аквизициони систем	51
5.2.2 Програм за управљање и аквизицију	53
5.2.3 Обрада резултата мерења	68
5.3 Карактеристике и начин рада вискозиметра Anton Paar SVM 3000	70

5.4	Карактеристике и начин рада аутоматске ваге Mettler Toledo AG 204	73
5.5	Избор чистих супстанци и бинарних система	74
6.	РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ МЕРЕЊА	80
6.1	Резултати мерења топлотне проводности и вискозности референтних и чистих течности	81
6.2	Резултати мерења топлотне проводности и вискозности бинарних система	84
6.2.1	Систем MEA+TEGDME	98
6.2.2	Систем MEA+PEG 200	102
6.2.3	Систем MEA+PEG 400	106
6.2.4	Систем [EMIM][EtSO ₄]+PEG 200	110
6.2.5	Систем [EMIM][EtSO ₄]+PEG 400	112
7.	МОДЕЛОВАЊЕ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДНОСТИ	114
7.1	Предвиђање топлотне проводности чистих течности	114
7.2	Предвиђање топлотне проводности бинарних и вишекомпонентних течних смеша	118
7.3	Резултати моделовања топлотне проводности	122
8.	ЗАКЉУЧАК	128
9.	ЛИТЕРАТУРА	130
	ЛИСТА СИМБОЛА	141
	ПРИЛОГ: ПРОРАЧУН МЕРНЕ НЕСИГУРНОСТИ	144
	БИОГРАФИЈА	
	Изјава о ауторству	
	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	
	Изјава о коришћењу	

1. УВОД

Вишедеценијски динамичан развој после индустријске револуције на глобалном нивоу је резултирао повећаном потрошњом свих видова енергије, а за последицу између осталог има повећање емисије сумпорних оксида и угљен диоксида (SO_x , CO_2). Међу највећим изворима поменутих гасова су термоелектране на лигнит. Раст свести о потреби заштите животне средине, као и све оштрија законска регулатива у области штетних емисија, захтевају повећање ефикасности постојећих процеса уклањања штетних гасова из димних гасова термоелектрана, али и других индустријских постројења у којима долази до сагоревања фосилних горива.

Озбиљан проблем у области заштите животне средине представљају оксиди сумпора и њихова последица - тзв. киселе кише. Оксиди сумпора (SO_x), међу којима је најзаступљенији сумпор диоксид, су главни узрочник појаве киселих киша. У мањој или већој мери присутни су у димним гасовима термоенергетских и других постројења. Настају сагоревањем фосилних горива која садрже сумпор. За разлику од азотових оксида, чија се концентрација у димном гасу блока термоелектране на лигнит смањује на допуштени ниво примарним мерама (спречавање или смањење настајања), које укључују модификације млинова и геометрије горионика, смањење концентрације оксида сумпора захтева изградњу додатних постројења за хемијски третман (апсорпцију) димног гаса коришћењем одређених хемијских једињења.

У одређеним научним круговима сматра се да угљен диоксид који потиче из процеса сагоревања фосилних горива испољава штетни утицај кроз појаву тзв. ефекта стаклене баште. Раст концентрације угљен диоксида у атмосфери, као и могући утицај атмосферског CO_2 на климу и климатске промене, подстакао је покретање бројних програма научног истраживања. Кјото протокол и други међународни споразуми постављају амбициозне циљеве за смањење емисије угљен диоксида и других гасова који изазивају ефекат стаклене баште. У поглављу 2 ове дисертације укратко је приказан развој законске регулативе која се односи на испуштање загађивача у атмосферу.

У дисертацији је затим дат преглед технолошких поступака примењених на пречишћавање димних гасова (поглавље 3). За везивање оксида сумпора, ради отклањања проблема киселих киша и последичне деградације земљишта и “умирања шума”, користе се различити органски растварачи. Идеја о коришћењу органских растварача има дугу историју. Процеси за коришћење диметил анилина и тетраетилен

гликол диметил етра су патентирани и индустријски примењени [1-3]. Како наведени растварачи и поред широке примене имају одређена ограничења, како због недовољне селективности процеса или услед превеликих енергетских захтева приликом регенерације, предложени су алтернативни органски растварачи [4,5,6,7]. Поред органских растварача, недавно публикована истраживања су такође показала да се неке јонске течности [8-15] могу применити у регенеративним поступцима пречишћавања димних гасова као врло ефикасни апсорбенти за SO_x и CO_2 .

Идеја о третману киселих гасова коришћењем аминалкохола се јавила током испитивања поступака за комерцијалну производњу соде за потребе прехранбене индустрије, тј. индустрије газираних пића. Многобројна истраживања су спроведена до данас у циљу откривања најпогоднијих растварача за уклањање угљен диоксида [16-21]. Бројна индустријска постројења, од којих су нека у функцији преко четрдесет година, проистекла су из ових истраживања. Примарни амини показују највећи степен везивања угљен диоксида. Дужи низ година примарни амини се успешно користе у индустријским постројењима за уклањање угљен диоксида. На првом месту треба истаћи моноетаноламин (МЕА) [17,20]. У неким истраживањима испитивана је могућност коришћења МЕА за уклањање SO_2 [22]. Са повећањем концентрације примарних амина, интензивирају се процеси корозије у термоенергетским постројењима, о чему приликом избора растварача такође треба водити рачуна. Секундарни амини показују нешто слабији степен везивања угљен диоксида и тај степен се даље смањује код терцијарних амина. Међутим, секундарни и терцијарни амини показују бољи афинитет ка везивању сумпор диоксида. С обзиром да се регенерација растварача углавном врши термичким путем, енергетски трошкови намећу компромис између афинитета ка везивању и способности регенерације растварача, што ће условити и избор најпогоднијег растварача у сваком конкретном случају. У литератури се могу наћи и алтернативни поступци или растварачи који омогућавају истовремено уклањање SO_2 и CO_2 [23,24].

У оквиру ове дисертације за истраживање су одабрани класични растварачи примењени у индустријским постројењима (на пример 1-метил-2-пиролидон, тетраетилен гликол диметил етар или моноетаноламин) у смеси са течним полиетилен гликолима, PEG 200 и PEG 400, за које је установљено да имају повољне апсорпционе и десорпционе карактеристике за киселе гасове у индустријским процесима [5-7]. Полиетлен гликол (PEG) је важан индустријски растварач ниске токсичности, ниског напона паре, високе хемијске стабилности и ниске тачке топљења. Захваљујући својим

особинама нашао је примену у пречишћавању димних гасова из термоенергетских постројења. Висока растворљивост SO_x и релативно лака десорпција су главне предности PEG, што смањује потрошњу енергије у процесу регенерације растварача. Испитана је и могућност коришћења одабраних смеша јонских течности са органским растварачима. Јонске течности, које карактеришу високе вредности специфичних топлотних капацитета и густине, ниска испарљивост, добре карактеристике растворљивости за читав низ супстанци, незапаљивост, термичка стабилност, широки опсег течне фазе и велики избор могућих комбинација анјона и катјона (чиме се могу подешавати њихова својства за одређене потребе) представљају нову генерацију еколошки прихватљивих растварача. Међу најважнијим разлозима великог интересовања за јонске течности је њихов занемарљив напон паре, што смањује опасност од испаравања и губитака растварача у атмосферу. Због ове особине јонске течности се сматрају еколошки прихватљивијом заменом за испарљиве органске раствараче. Комбиновањем са другим једињењима ниске испарљивости, као што су полимери, може се постићи још већи степен подешавања особина за конкретну примену.

Моделовање и симулација индустријских процеса у термоенергетским објектима, као и пројектовање одговарајућих постројења за третман димног гаса, као улазне податке користе термофизичке особине примењених растварача. Између осталог, од интереса је познавање топлотне проводности коришћених растварача у опсегу радних температура постројења. У оквиру ове докторске дисертације (поглавље 4) дат је детаљан преглед литературних метода које се користе за одређивање топлотне проводности течности. Постојеће методе мерења топлотне проводности течности се могу класификовати у две групе – стационарне и нестационарне методе. У стационарне методе мерења топлотне проводности течности спадају методе паралелних плоча и цилиндричне ћелије, док су нестационарне: метода топле жице, термички анализатор константи, метода температурних осцилација и метода 3ω . У овом истраживању коришћена је нестационарна метода топле жице (поглавље 5). Фактори који су определили овај избор су:

- Метода релативно брзо даје резултате задовољавајуће тачности [25,26],
- Величина узорка је релативно мала, што је значајно јер се користе релативно скупе хемикалије,
- Имплементација методе је релативно једноставна, јер се услед краткотрајног мерења лако задовоље претпоставке математичког модела [27].

Након успостављања апаратуре, њен рад и тачност мерења верификовани су мерењем топлотне проводности течности за које у литератури постоје поуздане вредности [28-30]. Експериментални рад је обухватио изградњу апаратуре за одређивање топлотне проводности чистих супстанци и комбинација хемикалија за одстрањивање CO₂ и SO₂ из димног гаса термоелектрана на лигнит. Док се за мерење топлотне проводности неполарних растварача може користити неизолована жица [31-34], поларни растварачи (нпр. јонске тачности) су електропроводни и обавезно је коришћење изоловане жице [35-38]. У оквиру ове докторске дисертације нестационарна метода топле жице примењена је на органске раствараче (електричне изолаторе), али и на јонске течности и воду (електропроводне течности). При мерењу топлотне проводности електропроводних течности коришћен је електрично изоловани проводник, танка жица изолована тефлонском облогом.

Апаратура развијена у оквиру рада на овој дисертацији се састоји из хардверског и софтверског дела [39-41]. Хардвер обухвата механичке делове и електронику мерне апаратуре. Софтвер се састоји из програма за управљање хардвером и прикупљање сирових података, који је развијен у окружењу *National Instruments LabView*, као и софтвера за обраду података и презентацију резултата, који је развијен у стандардној апликацији за нумеричке прорачуне *Microsoft Excel*.

Експериментални мерни поступак је потпуно аутоматизован, што је омогућило да услови математичког модела мерне методе буду задовољени. Апаратура је повезана са персоналним рачунаром чија је улога управљање апаратуром током мерења и чување измерених сирових података, као и њихова каснија обрада и презентација коначних резултата мерења. Подаци о мереним вредностима су прикупљани савременим аквизиционим системом високе прецизности (14-битна резолуција мерења) и тачности (шум мањи од ± 5 mV) – *National Instruments NI USB-6009*. Аквизициони систем се са персоналним рачунаром повезује преко стандардног *USB* порта, а са електронским компонентама мерне апаратуре повезује се преко дигиталних улазно-излазних портова ширине 8 и 4 бита, 8 аналогних мерних канала мерног опсега до ± 10 V, резолуције 14 бита и 2 аналогна излазна канала опсега до ± 5 V, резолуције 12 бита.

Механичке компоненте мерног система укључују епрувету за узорак течности и држач топле жице, као и металну кутију за држање и оклапање електронских компонената ради њихове заштите од електричних шума и смањења мерне несигурности. Као топла жица коришћен је танак проводник од легуре Алумел

(негативни вод термопара типа К, хемијског састава 95% никл, 2% манган, 2% алуминијум и 1% силицијум), неизолован пречника 70 μm и изолован тефлонском облогом дебљине 80 μm . Електронске компоненте мерне апаратуре укључују аквизициони систем *National Instruments NI USB-6009*, повезан са стабилним струјним генератором, који је извор струјног импулса за грејање жице, и стандардним отпорником, за прецизно мерење променљивог отпора топле жице. Струјни генератор омогућује програмско управљање грејањем топле жице.

Софтвер неопходан за управљање радом мерне апаратуре, прикупљање и чување сирових експерименталних података израђен је коришћењем програмског окружења *National Instruments LabView*. То је графички алат за брзи развој програма који комуницирају са лабораторијским инструментима и апаратурама. За финалну обраду и презентацију резултата мерења коришћена је апликација *Microsoft Excel*, стандардни *Microsoft Office* алат за математичке прорачуне.

За верификацију и калибрацију хардвера и софтвера успостављене експерименталне мерне апаратуре прва мерења топлотне проводности урађена су на чистим супстанцама за које су расположиви поуздани подаци о топлотној проводности у предвиђеном температурном опсегу – дестилована вода и толуен [28-30]. Након тога урађена су мерења на чистим супстанцама и бинарним смешама које се већ користе или представљају могуће нове раствараче за уклањање угљен диоксида и оксида сумпора из димних гасова блокова термоелектрана на лигнит.

Додатна карактеризација наведених бинарних смеша извршена је мерењем вискозности оних система за које до сада нису постојали експериментално мерени подаци. Коришћен је комерцијални вискозиметар *Anton Paar SVM 3000*. Начин рада и коришћења овог уређаја укратко су дати у потпоглављу 5.3. Припрема узорака бинарних смеша описана је у потпоглављу 5.4, које обухвата и кратак опис коришћене аутоматске аналитичке ваге *Mettler Toledo AG 204*. У потпоглављу 5.5 описане су све хемикалије коришћене у раду на дисертацији.

У дисертацији су приказани резултати (поглавље 6) експерименталног одређивања топлотне проводности и вискозности следећих чистих супстанци: моноетаноламин (MEA), тетраетилен гликол диметил етар (TEGDME), 1-метил-2-пиролидон (NMP), полиетилен гликол 200 (PEG 200), полиетилен гликол 400 (PEG 400) и јонске течности 1-етил-3-метилимидазолијум етил сулфат ([EMIM][EtSO₄]). Практичну примену нашли су: TEGDME у Solinox процесу [42, 43], NMP у Lurgi Purisol процесу и MEA у Girbotol

процесу. Примена Purisol процеса за уклањање SO_x и CO_2 из димних гасова електроенергетских постројења детаљно је анализирана у [44]. Такође су одређене топлотне проводности и вискозности следећих бинарних смеша: MEA + TEGDME, MEA + PEG 200, MEA + PEG 400 и топлотне проводности следећих бинарних смеша [EMIM][EtSO₄] + PEG 200 и [EMIM][EtSO₄] + PEG 400.

У оквиру истраживања приказаних у овој дисертацији извршено је и моделовање топлотне проводности чистих супстанци (поглавље 7) применом метода Latini [45] и Sastri [46], док су за корелисање топлотне проводности бинарних смеша коришћене методе Filippov [47,48], Jamieson [49], Baroncini [50] и Rowley [51].

2. ЗАКОНСКА РЕГУЛАТИВА У ПОГЛЕДУ СМАЊЕЊА ЕМИСИЈА ПОЛУТАНАТА

2.1 Законска регулатива у Европској Унији

Феномен загађења животне средине настаје одавно - растом градова, а погоршава се у време индустријске револуције, која се дешава током прве половине XIX века. Долази до масовног коришћења парне машине, односно до велике експлоатације и коришћења енергије из угља. Јача и шири се металургија, хемијска индустрија, саобраћај. Човечанство стиче способност коришћења механичког рада произведеног сагоревањем фосилних горива и почиње да експлоатише све ресурсе планете. Са растом обима индустријске производње неизбежно долази и до раста загађења. Прва забележена неакцидентна тровања услед емисија у атмосферу дешавају се 1948. године у Донори (Пенсилванија), услед смога засићеног водоник флуоридом и сумпор диоксидом из топионице цинка и челика. Следећи случај великог загађења догодио се 1952. године у Лондону, такође услед смога засићеног сумпор диоксидом од сагоревања великих количина некавалитетног угља током зиме. Скупштина Уједињеног Краљевства 1956. године изгласава Акт о чистом ваздуху, којим се уводе бројне мере за смањење загађења ваздуха, између осталог коришћење угља са ниским садржајем сумпора, коришћење електричне струје и гаса за производњу топлоте, измештање електрана из градова и повећање висине димњака.

Сумпор диоксид (SO_2) је према томе одавно идентификован загађивач животне средине. Иако се SO_2 емитује у атмосферу и природним путем, нпр. као резултат вулканске активности посебно кроз вулканска гротла, на местима подвлачења старе океанске коре под континенталну кору или у океанским рифтовима, највеће нето емитоване количине су о резултат индустријске активности и саобраћаја.

Емисије угљен диоксида (CO_2) услед човекових активности, настале сагоревањем фосилних горива у термоенергетским постројењима, ливницама и челичанама и коришћењем превозних средстава која као погонско гориво користе фосилна горива – далеко су мање од природних емисија: размена између океана и атмосфере, дисање биљака и животиња и испаравање из земљишта и труљење. У атмосферу се свакодневно емитују огромне количине угљен диоксида и од укупне емисије свега нешто мање од 5%

је последица човекових активности. Међутим, за разлику од других резервоара угљеника, који су приближно једнако издашни извори и понори, сагоревање фосилних горива је искључиво извор. Ова појава је данас услед могућих дугорочних последица од прворазредног значаја.

Тако је у Европској Унији још 1973. године успостављен Акциони програм заштите животне средине – Environment Action Programme (ЕАП) [52]. Први ЕАП (1973-1976) је започео са истраживањем штетног деловања загађивача, узроцима загађења, као и критеријума за заштиту животне средине. У првом ЕАП највећи део пажње посвећен је заштити вода и одлагању отпада, са посебним освртом на утицај појединих привредних делатности као што су пољопривреда и просторно планирање.

Други Акциони програм (1977 - 1981) је у суштини наставак првог у погледу приступа и циљева, при чему је пажња посвећена већем броју проблема које треба решавати са посебним акцентом на заштиту животне средине. Трећи ЕАП (1982 - 1986) и делимично четврти (1987 - 1992) уводе значајне промене преласком са квалитативног на квантитавни приступ, оријентисан ка емисији загађивача. Предлаже се формулисање граничних вредности емисија из стационарних (нпр. индустријска постројења) и мобилних извора (саобраћај).

Ова промена у приступу је експлицитно формулисана у петом Акционом програму заштите животне средине (1992 - 1999). Неки од најважнијих смерница петог ЕАП су оријентација ка одрживом развоју, разматрању утицаја на животну средину привредних делатности које традиционално представљају највеће загађиваче (енергетика, саобраћај, пољопривреда) и предлагање промена у циљу повећања енергетске ефикасности и смањења емисије отпадних материја.

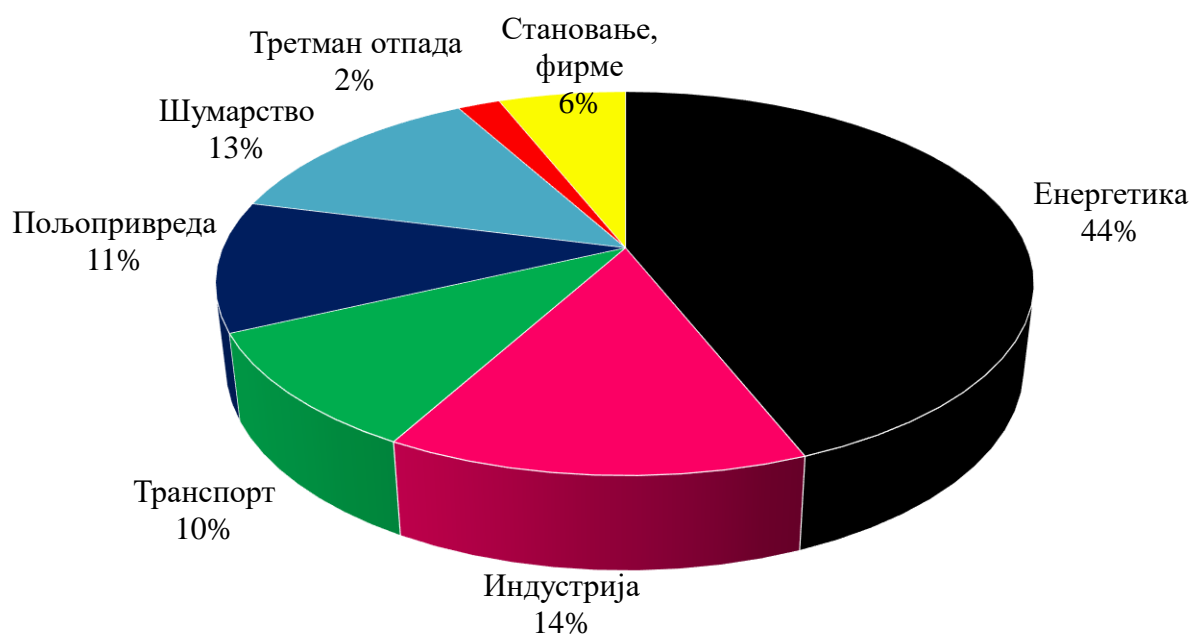
Полазна тачка шестог Акционог програма (2002-2012) [53] је да тзв. упорни еколошки проблеми, као што су климатске промене или прекомерна потрошња ресурса захтевају шири приступ, изван области заштите животне средине и консолидацију постојећих закона. Програм је такође усмерен ка побољшању праћења и контроле квалитета ваздуха и дефинисању дугорочних циљева усмерених ка спречавању прекорачења критичних нивоа загађења.

Седми Акциони програм (2013-2020) [54] дефинише неколико приоритетних задатака: смањење утицаја потрошње на животну средину, допуна закона о квалитету ваздуха и нивоу буке и ефикаснија примена законске регулативе као и одговарајуће

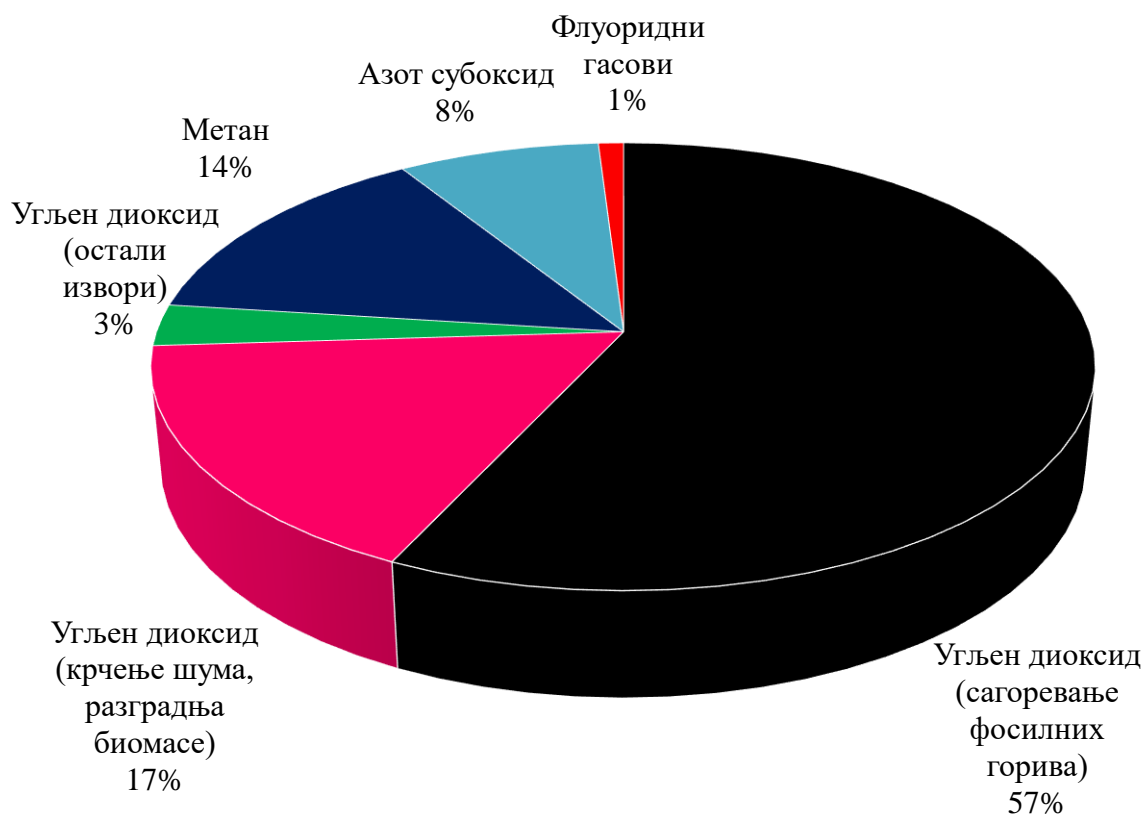
третирање нових опасних хемикалија, укључујући наноматеријале, у циљу постизања здравије животне средине.

Када је у питању емисија CO₂ утврђено је да се концентрација угљен диоксида у атмосфери повећала током XIX и XX века, са нивоа 280 ppm на 330 ppm, са просечним растом од 2 ppm годишње у последњих 10 година [55]. Од човекових активности током којих долази до емисије гасова са ефектом стаклене баште, највећи део емисија припада енергетском сектору, као што је приказано на слици 2.1. Мањи део односи се на друге индустријске процесе и пољопривреду током којих долази до емисије и других полутаната као што су N₂O и CH₄, што је приказано на слици 2.2. У оквиру енергетског сектора највеће количине емитованог CO₂ настају као резултат сагоревања фосилних горива. Преглед емисије CO₂ по различитим секторима дат је на слици 2.3.

Иако не спадају у гасове стаклене баште, емисији сумпорних оксида, укључујући и SO₂ је посвећена велика пажња због изразито негативног утицаја на људе и животну средину. У периоду између 1990. и 2011. године емисије сумпорних оксида смањене су за 74% [56]. Најзначајнији секторски извор SO_x емисија у 2011. години била је производња и дистрибуција енергије (58% укупне емисије), а затим следе емисије које се јављају као последица употребе енергије у индустрији, као што је приказано на слици 2.4.



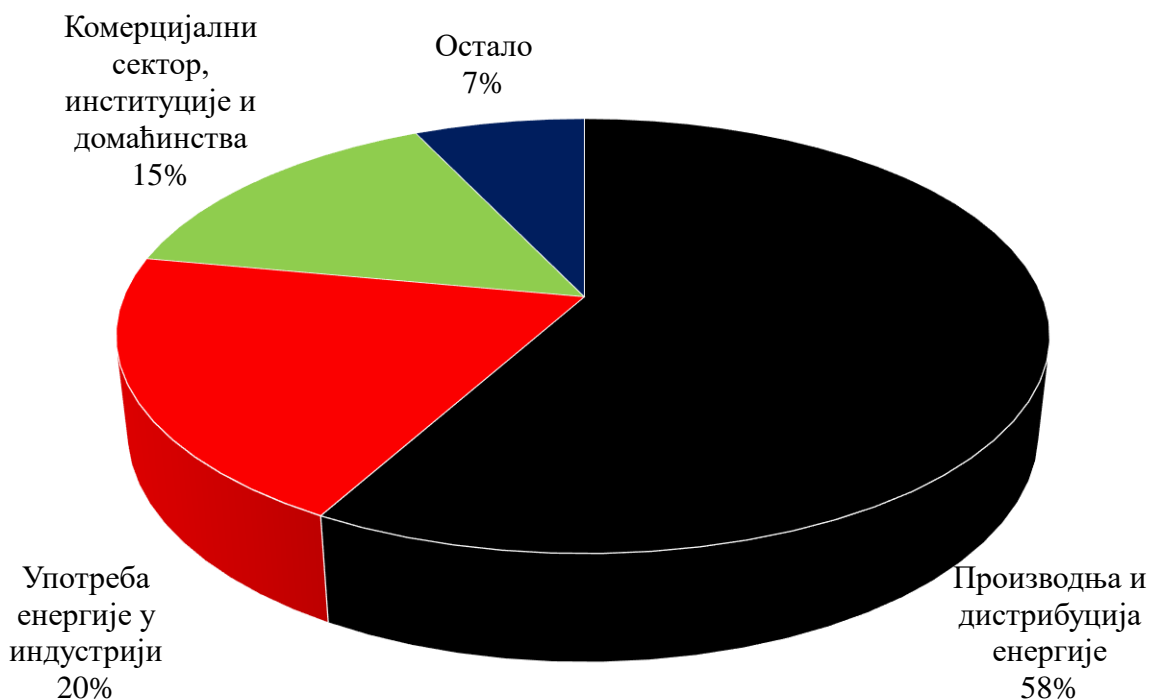
Слика 2.1 – Удео појединих привредних грана у емисији гасова стаклене баште [55]



Слика 2.2 – Удео појединих гасова у укупној емисији [55]



Слика 2.3 – Удео појединих сектора у укупној емисији CO₂ [55]



Слика 2.4 – Удео појединих сектора у укупној емисији SO_x [56]

У истом периоду, у оквиру Европске уније је донет читав низ законских аката који директно или индиректно имају за циљ смањење емисије сумпорних оксида:

- Директива **93/12/ЕС** Европског Парламента и Савета од 23. марта 1993 којом се дефинише дозвољени садржај сумпора у неким горивима [57]. Од држава чланица захтева се престанак коришћења мазута са садржајем сумпора већим од 1% по килограму масе од 2001. године, као и плинског уља са садржајем сумпора већим од од 0.2% од 2001. године и већим од 0.1% од 2008. године.
- Директива **96/61/ЕС** Европског Парламента и Савета од 24. септембра 1996 о интегрисаном спречавању и контроли загађења [58]. Директива је ступила на снагу 1999. године, а има за циљ спречавање или умањење загађења ваздуха, воде или земљишта из различитих индустријских извора широм Европске уније.

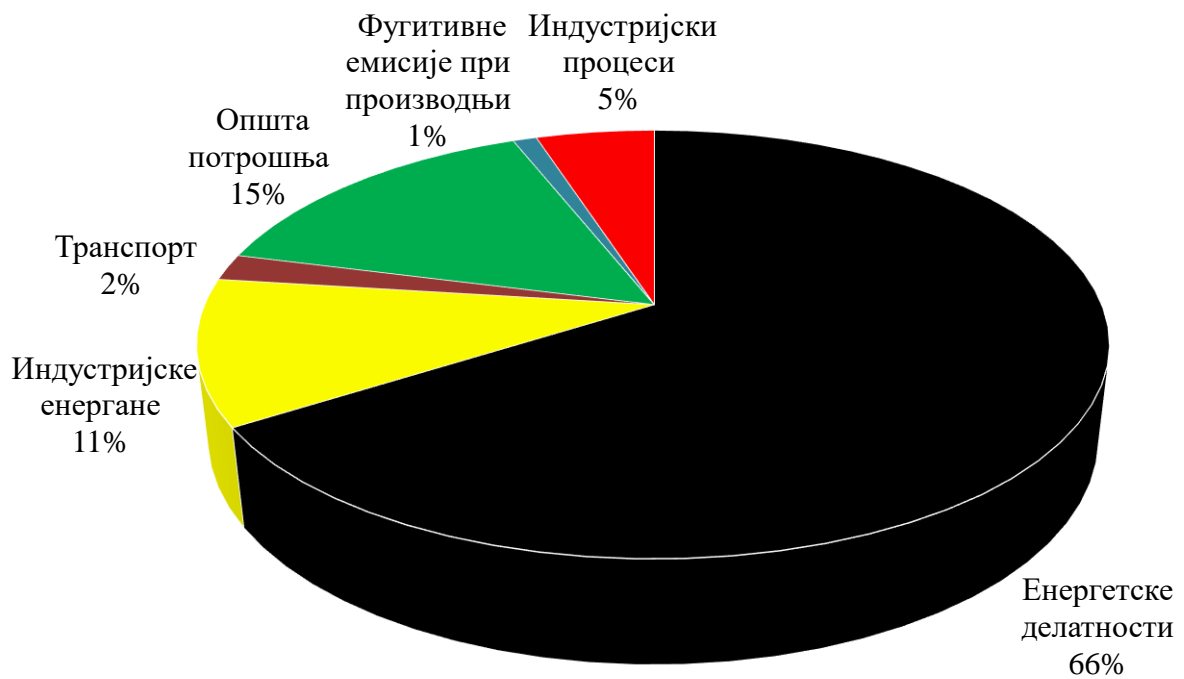
- Директива **98/70/ЕС** Европског Парламента и Савета од 13. октобра 1998 о квалитету бензина и дизел горива [59] и Директива **2003/17/ЕС** од 3. марта 2003. године [60] која представља допуну Директиве **98/70/ЕС**. Максимални ниво сумпора у бензину и дизелу у земљама чланицама ЕУ од 2005. године у складу са Директивом **98/70/ЕС** износи 50 ppm, док је према Директиви **2003/17/ЕС** увођењем "горива без сумпора" прописани ниво од 1. јануара 2009. године мањи од 10 ppm.
- Директива **93/12/ЕС** Европског Парламента и Савета од 26. априла 1999. године [61] којом се дефинише дозвољени садржај сумпора у неким горивима, а представља допуну Директиве **93/12/ЕС** [57].
- Директива **2000/76/ЕС** Европског Парламента и Савета од 4. децембра 2000. године о спаљивању отпада [62].
- Директива **2001/80/ЕС** Европског Парламента и Савета од 23. октобра 2001. године о ограничењу емисија одређених полутаната из великих постројења за сагоревање горива (Large Combustion Plant Directive - LCPD) [63]. Ово се пре свега односи на смањење емисије SO_x, NO_x и прашкасте материје из постројења за сагоревање чији је топлотни капацитет једнак или већи од 50 MW. Постојења на која се ова Директива односи укључују електране, рафинерије нафте, железаре и друге индустријске процесе за које је неопходно коришћење чврстих, течних и гасовитих горива. Нова постројења морају испуњавати граничне вредности емисија дате у Директиви.
- Директива **2001/81/ЕС** Европског Парламента и Савета од 23. октобра 2001. године о граничним емисијама полутаната на националном нивоу (National Emissions Ceiling Directive - NECD) [64]. NECD поставља граничне вредности емисије за четири полутаната укључујући и SO_x које свака држава чланица треба да постигне од 2010. надаље. Циљ директиве је побољшање заштите животне средине и људског здравља.
- Директива **2008/50/ЕС** Европског Парламента и Савета од 21. маја 2008. године о квалитету амбијенталног ваздуха и чистијег ваздуха у Европи [65]. Ова

директива спаја већину постојећих законских аката о квалитету ваздуха у једну директиву и дефинише граничне вредности и циљне вредности за процену присутности најважнијих загађивача: сумпор диоксида, азот диоксида, честица, олова, бензена и угљен монооксида. Ако постоји опасност да ниво загађења може прећи граничне вредности, предузима се краткорочна акција у смислу смањења саобраћаја на путевима, обима грађевинских радова или одређених индустријских активности. Поред тога, државе чланице Европске Уније у обавези су да подносе годишње извештаје о свим загађивачима покривеним Директивом.

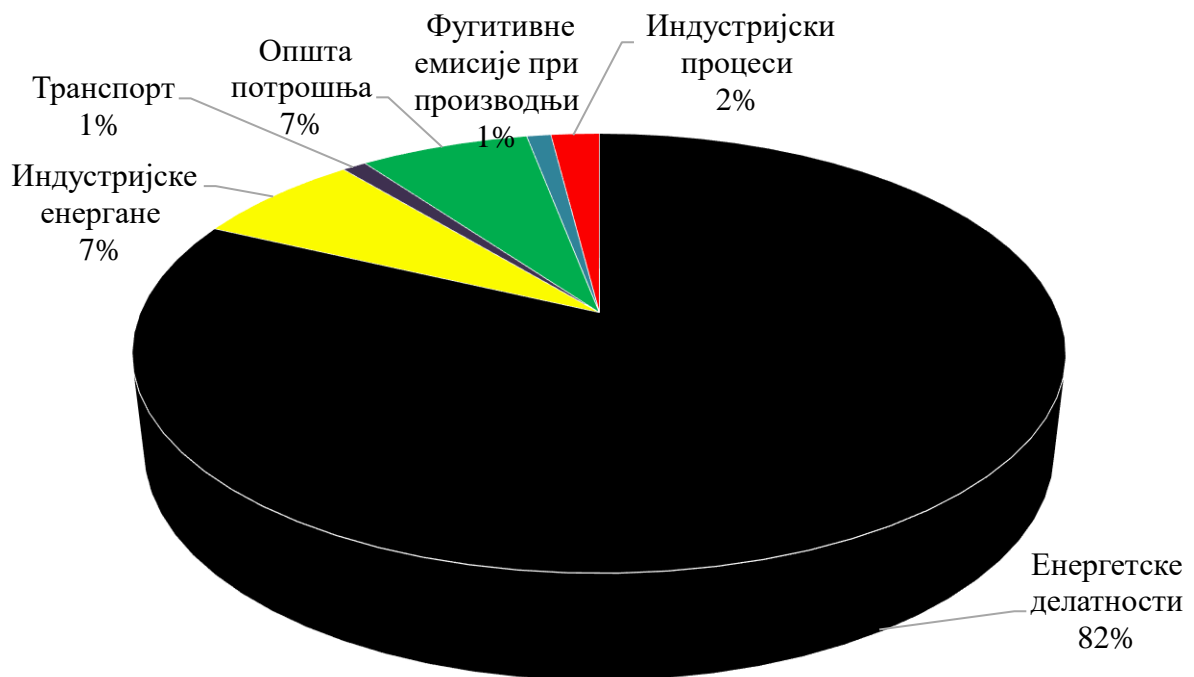
- Директива **2010/75/ЕС** Европског Парламента и Савета од 24. новембра 2010 о емисијама из индустрије (Industrial Emissions Directive - IED) [66] представља главни инструмент Европске Уније за контролу емисије загађивача. Директива обухвата следеће индустријске активности: енергетски сектор, производњу и обраду метала, хемијску индустрију, управљање отпадом, али и секторе као што су производња целулозе и папира, кланице и др. Директива уводи категорију обједињене дозволе за постројења за сагоревање коју морају поседовати сва нова постројења. Већ постојећа постројења која имају дозволу на основу старих директива морају ускладити рад са нормама прописаним новом директивом.

2.2 Законска регулатива у Републици Србији

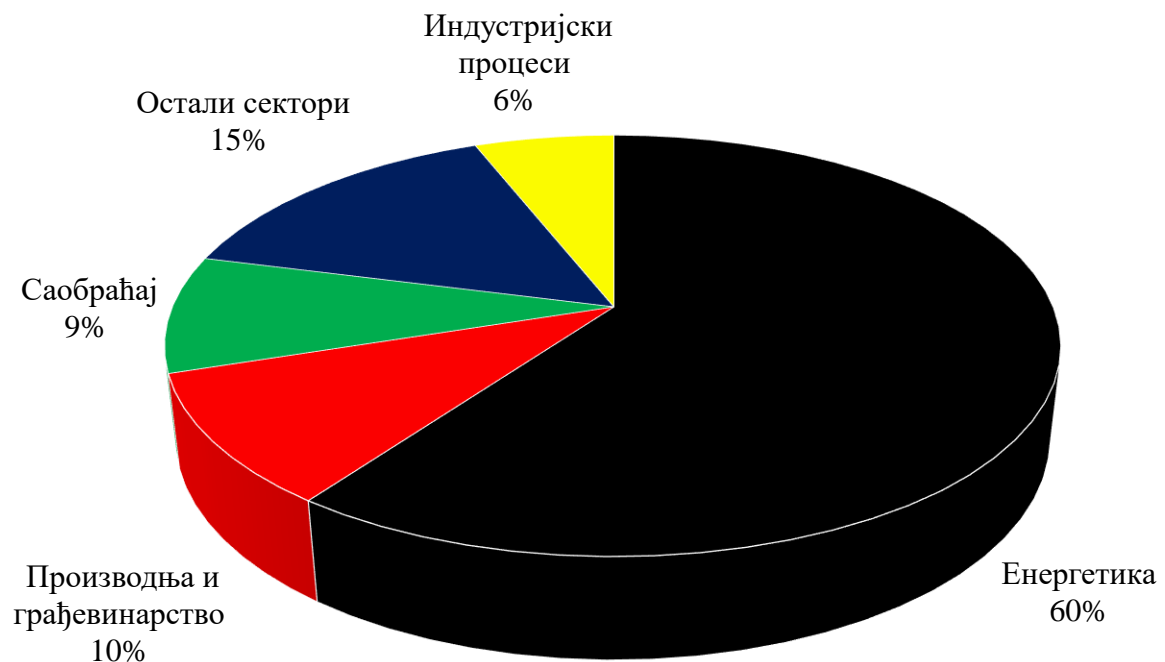
Република Србија је 2006. године ратификовала уговор о Енергетској Заједници чиме се обавезала на примену директива Европске Уније у погледу заштите животне средине, укључујући и емисију сумпорних оксида у атмосферу. Република Србија је такође од 2001. године приступила Оквирној Конвенцији о промени климе (UN Framework Convention on Climate Change - UNFCCC) и има обавезу поштовања Кјото протокола који представља важан корак у правцу смањења емисије гасова са ефектом стаклене баште. У складу са својим обавезама Република Србија је 2010. године израдила Прву Националну Комуникацију за Републику Србију укључујући и инвентар гасова са ефектом стаклене баште [67]. За две референтне године, 1990. и 1998., удео појединих сектора у емисији сумпорних оксида приказан је на сликама 2.5 и 2.6, а угљен диоксида на сликама 2.7 и 2.8.



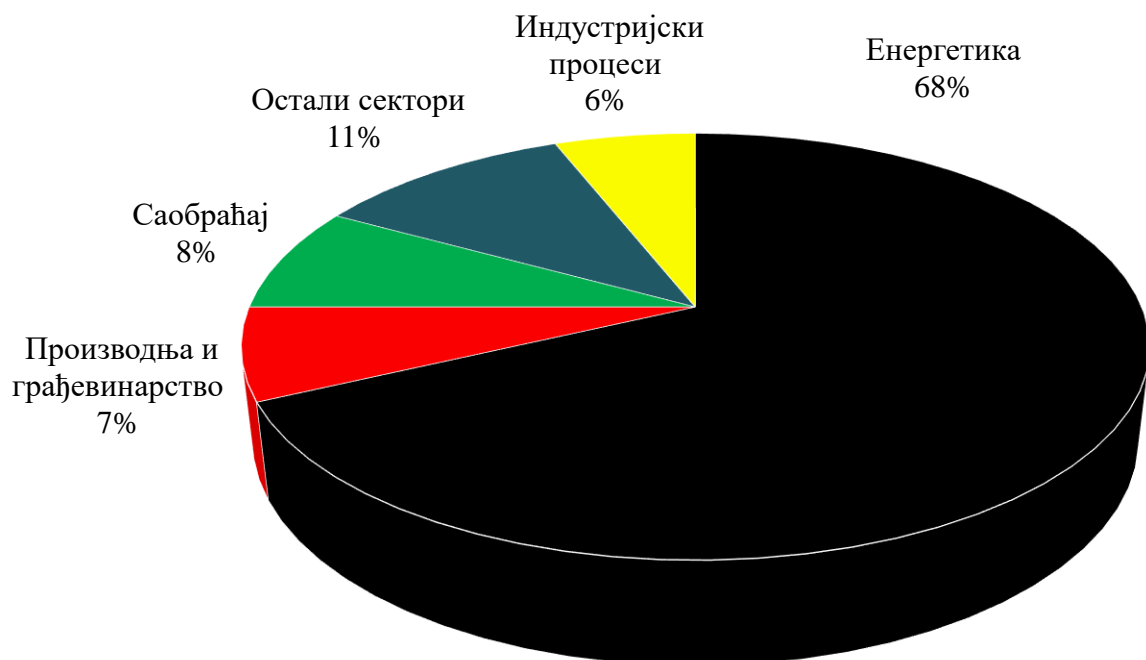
Слика 2.5 – Удео појединих сектора у емисији сумпорних оксида у Републици Србији, 1990. година [67]



Слика 2.6 – Удео појединих сектора у емисији сумпорних оксида у Републици Србији, 1998. година [67]



Слика 2.7 – Удео појединих сектора у емисији угљен диоксида у Републици Србији, 1990. година [67]



Слика 2.8 – Удео појединих сектора у емисији угљен диоксида у Републици Србији, 1998. година [67]

У Републици Србији је двадесетак закона усклађено са регулативом ЕУ у области заштите животне средине, међу којима је и Закон о интегрисаној превенцији и контроли загађења (IPCC), којим је отворена је могућност за добијање интегрисане дозволе за рад с крајњим роком 2015. године. У Народној скупштини Републике Србије усвојено је и ратификовано 16 закона и међународних уговора.

Нови законски оквир за заштиту животне средине постављен је доношењем Закона о заштити животне средине, Закона о стратешкој процени утицаја на животну средину, Закона о процени утицаја на животну средину и Закона о интегрисаном спречавању и контроли загађивања животне средине (Табела 2.1).

Стање квалитета ваздуха у Републици Србији прати Агенција за заштиту животне средине и о томе издаје редовни Годишњи извештај [68-71].

Табела 2.1 Законска регулатива Републике Србије о заштити животне средине - енергетика

Закон о заштити животне средине	Сл. гласник РС, бр. 135/04
Измене и допуне Закона о заштити животне средине	Сл. гласник РС, бр. 36/09
Закон о стратешкој процени утицаја	Сл. гласник РС, бр. 135/04
Закон о интегрисаном спречавању и контроли загађивања животне средине	Сл. гласник РС, бр. 135/04
Закон о процени утицаја на животну средину	Сл. гласник РС, бр. 135/04
Измене и допуне Закона о процени утицаја на животну средину	Сл. гласник РС, бр. 36/09

2.3 Текуће активности у ЈП Електропривреда Србије усмерене на смањење емисије загађујућих материја у ваздух

Енергетски сектор је највећи емитер загађујућих материја у атмосферу. У ЈП Електропривреда Србије у току су интензивне активности којима је за циљ смањење емисија и њихово довођење у законом прописане границе.

У табели 2.2 је приказан преглед процењене емитоване количине штетних материја укупно за све термоелектране ЈП Електропривреда Србије на годишњем нивоу (при раду од 6.000 сати), као и количине после модернизације којом би се емисија штетних материја свих блокова svela на ниво дозвољен регулативом ЕУ.

Табела 2.2 Емисије из постројења ЈП Електропривреда Србије [72]

Врста емисије	Стање пре изведених захвата (t/год)	Стање након изведених захвата (t/год)
Честице	66.900	5.850
SO ₂	360.440	40.720
NO _x	43.200	16.350

На пример, емисија угљен диоксида из термоелектрана ЈП ЕПС у 2008. години је била укупно 37.8 милиона тона [73].

У току је свеобухватан програм ревитализације и модернизације термоелектрана ЈП ЕПС, уз примену мера заштите и спречавања загађења ваздуха: денитрификација се врши примарним мерама за смањење стварања азотних оксида, уграђују се постројења за одсумпоравање димног гаса и електрофилтери високе ефикасности, у складу с најбољим доступним техникама. Смањење емисије угљен диоксида, у складу са Стратегијом примене механизма чистог развоја [74], засновано је на ревитализацији/модернизацији постојећих и изградњи нових термоелектрана на лигнит са повећаном енергетском ефикасношћу.

Активности заштите животне средине у области загађења ваздуха у термоенергетском сектору ЈП ЕПС систематизоване су у три групе пројеката:

Група пројеката I	Реконструкција или замена постојећих електрофилтера на блоковима ТЕ
Група пројеката II	Спровођење примарних мера за смањење емисија NO _x из блокова ТЕ
Група пројеката III	Изградња постројења за одсумпоравање димних гасова на блоковима ТЕ (ОДГ)

Завршетком реализације поменутих пројеката сви блокови термоелектрана ЈП ЕПС ће бити доведени у склад са европским нормама за емисију честичних материја, азотних и сумпорних оксида у атмосферу. Реконструкцијом или заменом постојећих електрофилтера на блоковима који се модернизују електрофилтерима високе ефикасности очекује се смањење концентрације чврстих честица испод 50 mg/m³. Применом примарних мера за смањење настајања азотних оксида концентрација у димним гасовима треба да падне испод 200 mg/m³ на блоковима који се модернизују. Увођењем постројења за одсумпоравање димних гасова концентрација сумпорних оксида биће сведена на вредност мању од 400 mg/m³.

3. ПРЕГЛЕД ТЕХНОЛОШКИХ ПОСТУПАКА ЗА ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ДИМНИХ ГАСОВА

3.1 Уклањање сумпор диоксида (SO₂)

Димни гас који се емитује услед сагоревања фосилних горива је значајан извор атмосферског сумпор диоксида. Како SO₂ након оксидације и реакције са водом може произвести сумпорну киселину, сматра се једним од главних изазивача киселих киша. Да би се спречило испуштање еколошки штетног гаса у атмосферу, у електроенергетским постројењима је уведена обавеза спровођења поступка одсумпоравања (FGD - flue gas desulfurization).

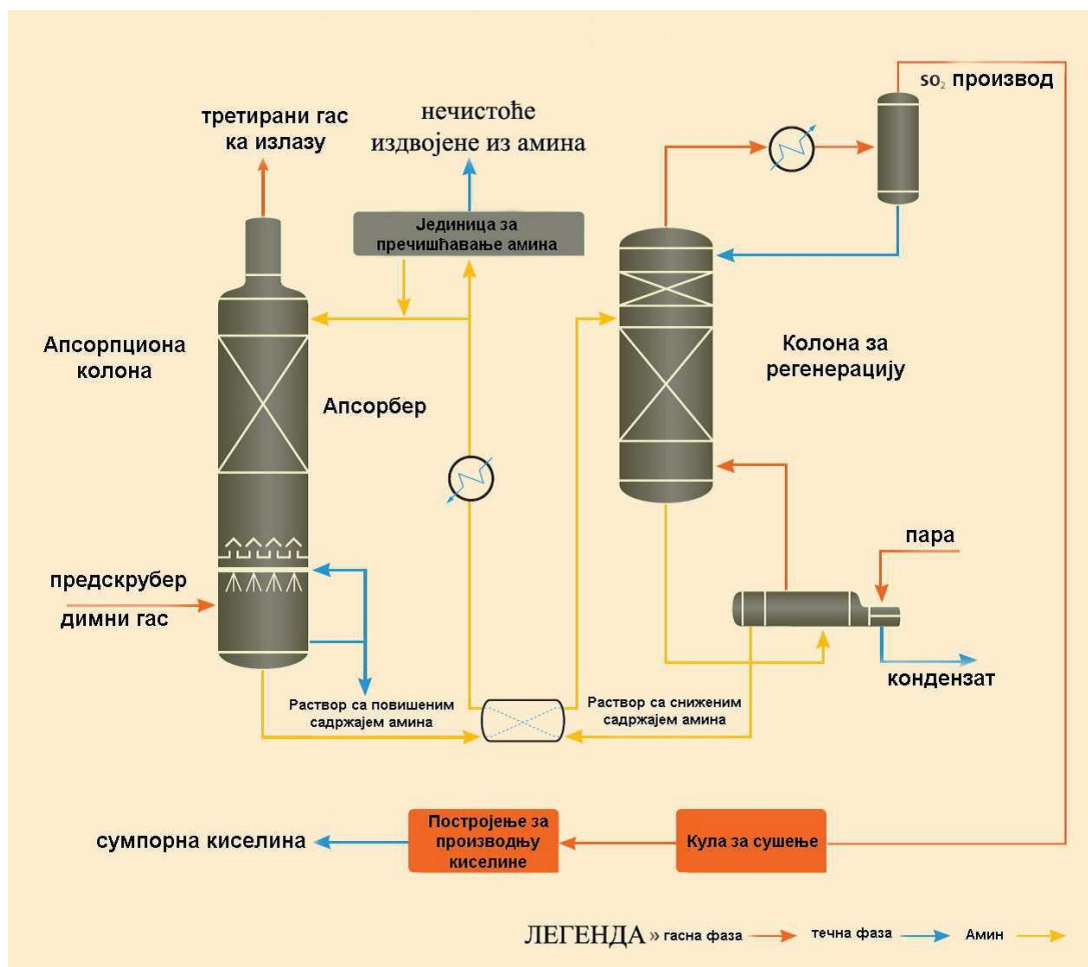
Мокри поступци за одсумпоравање димних гасова се могу поделити на нерегенеративне и регенеративне. Међу нерегенеративним поступцима, који подразумевају само један пролаз реагенса кроз апарат, најзаступљенији је кречњачки поступак. Овај процес базира на хемијској реакцији између CaCO₃ и SO₂ током које настаје чврсти CaSO₃ (гипс). С обзиром да се у кречњачком поступку троши велика количина кречњака и настаје велика количина чврстог отпада (гипса), алтернатива је пронађена у коришћењу регенеративних поступака базираних на коришћењу различитих органских растварача као апсорпционих средстава. Предност регенеративних поступака је и у томе што се искоришћени растварач може регенерисати, углавном термичким путем, мада се у неким случајевима примењује и промена притиска. Процес се обично састоји из два корака: 1) везивање сумпор диоксида из димног гаса и формирање комплекса апсорбент – SO₂ и 2) регенерација апсорбента уз истовремено ослобађање везаног SO₂. Крајњи производ процеса у неким случајевима има комерцијалну вредност, док се у другим само одлаже на депонију. Међу регенеративним поступцима најзаступљенији су:

- процеси хемијске апсорпције у органским растварачима (углавном растворима амина, комерцијално присутан *CANSOLV* процес [75, 42]),
- процеси физичке апсорпције у органским растварачима (комерцијално присутан *Solinox* процес са TEGDME [42, 43]),

- процеси са комбинованом физичко-хемијским апсорпцијом (комерцијално присутан *Purisol* процес са NMP [42]),
- процеси физичке апсорпције у јонским течностима.

Процес хемијске апсорпције у растворима амина је врло сличан поступку који се користи за уклањање CO₂. У првој фази процеса димни гасови долазе у контакт са апсорпционим средством у супротнострујном апсорберу при чему долази до везивања SO₂. Третирани гас излази на врху, а течна фаза обогаћена сумпор диоксидом на дну колоне. Са дна апсорпционе колоне, раствор амина се води у колону за регенерацију у којој се врши стриповање паром. Издвојен, чист SO₂ излази на врху колоне и евентуално даље води у постројења за производњу финалног производа (течног SO₂, сумпора или сумпорне киселине) док се регенерисани растварач враћа у апсорбер. Комерцијалну примену нашли су процеси *ASARCO*, *Sulphidine*, *Dow* и *CANSOLV* [76]. У процесима *ASARCO* и *Sulphidine* се као апсорбенси користе ароматични амини (диметил анилин, ксилидин и толуидин). Процеси *Dow* и *CANSOLV* користе сопствене растворе на бази смеша различитих амина. Шематски приказ *CANSOLV* процеса за одсумпоравање димних гасова, дат је на слици 3.1. *CANSOLV* процес је иначе у власништву *Cansolv Technologies Incorporated, A Shell Global Solutions Company*, која такође нуди опције и за уклањање угљен диоксида као и за комбиновано уклањање SO₂ и CO₂.

Процеси са неаминским органским растварачима све више добијају на значају. Да би се користили у поступцима одсумпоравања органски растварачи треба да имају добру растворљивост SO₂, високу термичку и хемијску стабилност, низак напон паре и високу селективност према SO₂. Такође би требало да су економски исплативи и да нису штетни за људско здравље и животну средину. Комерцијалну примену нашао је *Solinox* процес, развијен од стране *Linde AG Group*, у коме се као растварач користи тетраетилен гликол диметил етар (TEGDME). Везивање SO₂ је базирано на физичкој апсорпцији и одвија се у супротнострујном апсорберу. Након апсорпције следи фаза регенерације у супротнострујном стриперу са ребојлером. Ефикасност процеса износи 95-99%.



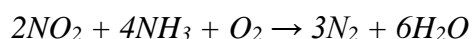
Слика 3.1 – Шематски приказ CANSOLV процеса [75]

Истраживањима је установљено да TEGDME није довољно селективан према SO_2 па је као алтернатива предложен 1-метил-2-пиролидон (NMP) [4]. Комерцијалну примену NMP је нашао у *Lurgi Purisol* процесу. Иначе, истраживања су показала да NMP везује SO_2 и механизмом хемијске и механизмом физичке апсорпције, нарочито на нижим температурама када је зависност растворљивости SO_2 у NMP од парцијалног притиска SO_2 нелинеарна. На вишим температурама зависност постаје готово линеарна, што указује да механизам физичке апсорпције постаје доминантан. Процеси физичке апсорпције са течним полиетилен гликолима [5-7] и физичко-хемијске апсорпције са јонским течностима [8-15] су још увек у фази испитивања. Ови растварачи имају много повољних особина као што су: низак напон паре, висока стабилност, селективност према одређеним компонентама димног гаса и ниска токсичност. Извесну препреку комерцијалној примени јонских течности може представљати релативно висока цена ових растварача.

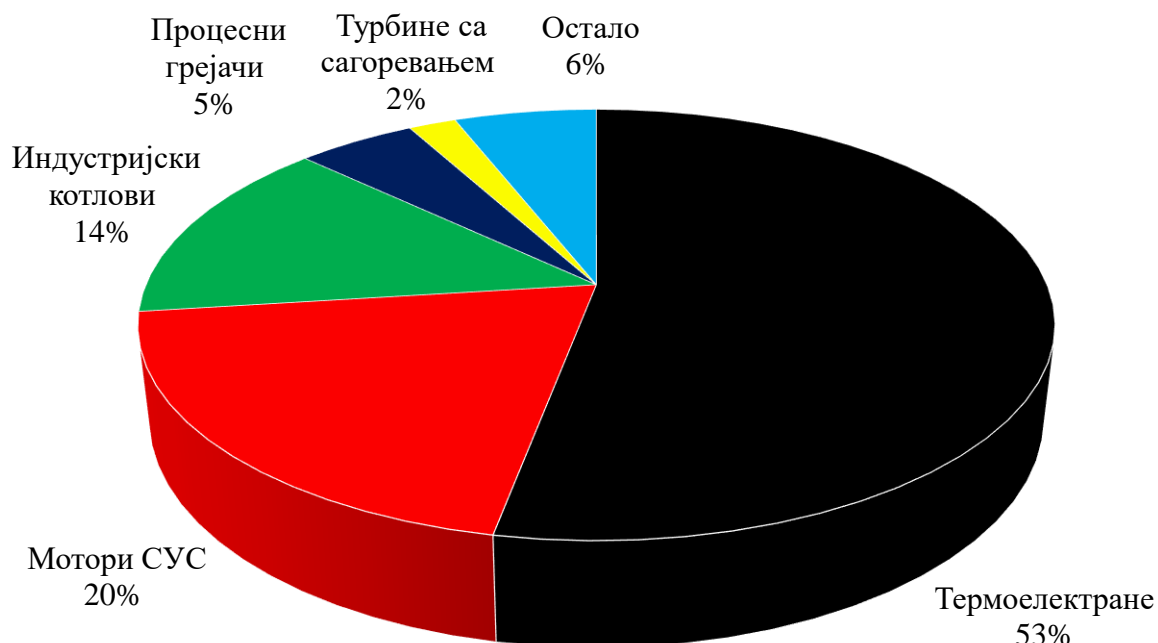
3.2 Уклањање оксида азота (NO_x)

Директан утицај присуства оксида азота у атмосфери на здравље људи, огледа се у чешћем оболевању од бронхитиса и упале плућа. Оксиди азота су такође изазивачи киселих киша, које наносе велику штету биљном и животињском свету. Емисије оксида азота које настају као резултат људске активности потичу из мобилних (нпр. саобраћај) и стационарних извора. На термоелектране отпада око 53% укупне емисије [42]. Подела по секторима приказана је на слици 3.2.

Приликом сагоревања угља постоје два извора оксида азота: испарљиви (површински) азот и азот везан у угљу који остаје у чврстој материји и након иницијалног уклања гасовитих материја. Током почетног загревања угља, у кратком временском периоду долази до испаравања гасовитих материја. Обзиром да је концентрација кисеоника основни фактор који утиче на формирање оксида азота, смањењем концентрације кисеоника у атмосфери могуће је фаворизовати формирање и издвајање N₂ уместо NO_x. Чврсти остатак, преостао након уклањања испарљивих материја спорије гори и брзину конверзије азота у NO_x је теже контролисати. Најефикаснији начин контроле је редукција концентрације кисеоника у зони пламена на почетку процеса сагоревања. Најефикаснији, комерцијално присутан процес за уклањање оксида азота из димних гасова великих енергетских постројења је селективна каталитичка редукција (SCR) којом се постиже ефикасност уклањања и до 90%. Селективном каталитичком редукцијом се оксиди азота преводе у елементарни азот и воду. Редукционо средство у гасовитом стању се додаје струји димног гаса, а реакција се одвија при проласку кроз слој катализатора. Као редукционо средство се обично користе водени раствори амонијака, а као катализатор оксиди ванадијума или молибдена, зеолити и активни угаљ. У току процеса долази до следећих реакција:



Сагоревањем фосилног горива, поред NO_x, такође настају мање количине азот субоксида (N₂O) и на овај извор отпада око 1-3% укупне емисије N₂O.



Слика 3.2 – Удео појединих сектора у емисији NO_x

3.3 Уклањање угљен диоксида (CO₂)

Убрзани развој индустрије и раст привредних активности довео је до пораста количине угљен диоксида у атмосфери, до степена који приметно утиче на живи свет. Бројне организације посвећене су проучавању нових технологија са циљем смањења емисија CO₂. Пречишћавање димних гасова из термоелектрана сматра се изводљивим и економски прихватљивим начином за ублажавање емисије гасова стаклене баште.

Према месту уклањања угљен диоксида из димних гасова електронергетских или индустријских постројења подела је извршена на:

- Процесе пред-сагоревања, који подразумевају уклањање CO₂ из синтетичког, реформираног гаса произведеног у гасификационој јединици,
- Процесе окси-сагоревања код којих се за сагоревање горива користи струја чистог кисеоника. Настали димни гасови садрже високе концентрације CO₂ (око 90 vol.%).

- Процесе пост-сагоревања који подразумевају пречишћавања димних гасова насталих након сагоревања горива.

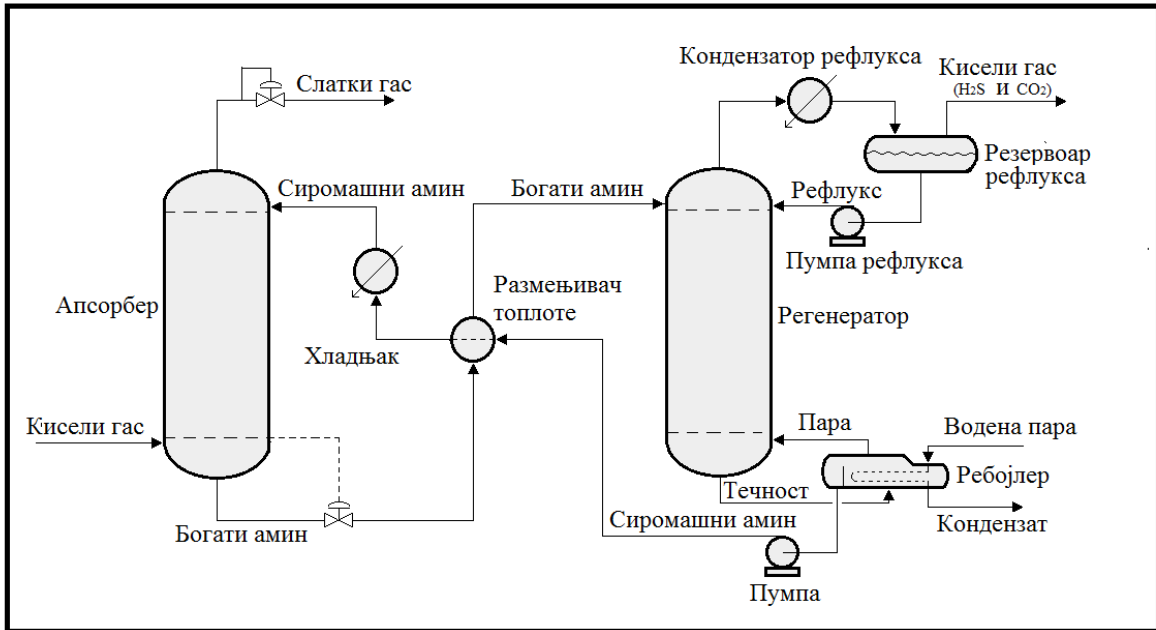
У процесима пред-сагоревања поступак се састоји из неколико фаза. Најпре у оквиру гасификационе јединице долази до парцијалне оксидације горива и производње струје гаса богате угљен моноксидом. Затим следи пречишћавање добијеног синтетичког гаса тј. уклањање присутних честица, алкалних и сумпорних једињења. У реакцији са воденом паром долази до оксидације угљен монооксида и стварања струје горивног гаса богате угљен диоксидом и водоником. У следећој фази се одвија уклањање CO₂, а декарбонизован горивни гас се уводи у интегрисани гасно-парни турбински циклус (Integrated Gasification Combined Cycle - IGCC) у циљу производње електричне енергије.

Процеси пост-сагоревања се обично односе на хемијско прање алкалним растворима аминоалкохола или физичку апсорпцију органским растварачима. Сам процес се одвија у две фазе. У првој фази долази до контакта димних гасова, који се уводе са дна апсорпционе колоне и апсорпционог средства које се уводи са врха. Контакт се може остварити у колони са подовима или колони са пакованим слојем. Уколико се као апсорпционо средство користи раствор аминоалкохола у току процеса долази до егзотермне хемијске реакције и ослобађања топлоте која се мора уклонити из система. Течна струја, обогаћена угљен диоксидом излази на дну апсорпционе колоне и одводи у десорпциону колону где се врши истовремено ослобађање CO₂ и регенерација растварача, углавном термичким путем. Регенерисани растварач се затим враћа у апсорпциону колону при чему пролази кроз размењивач топлоте у коме се врши загревање течне струје богате CO₂ са дна апсорпционе колоне. Шематски приказ процеса дат је на слици 3.3.

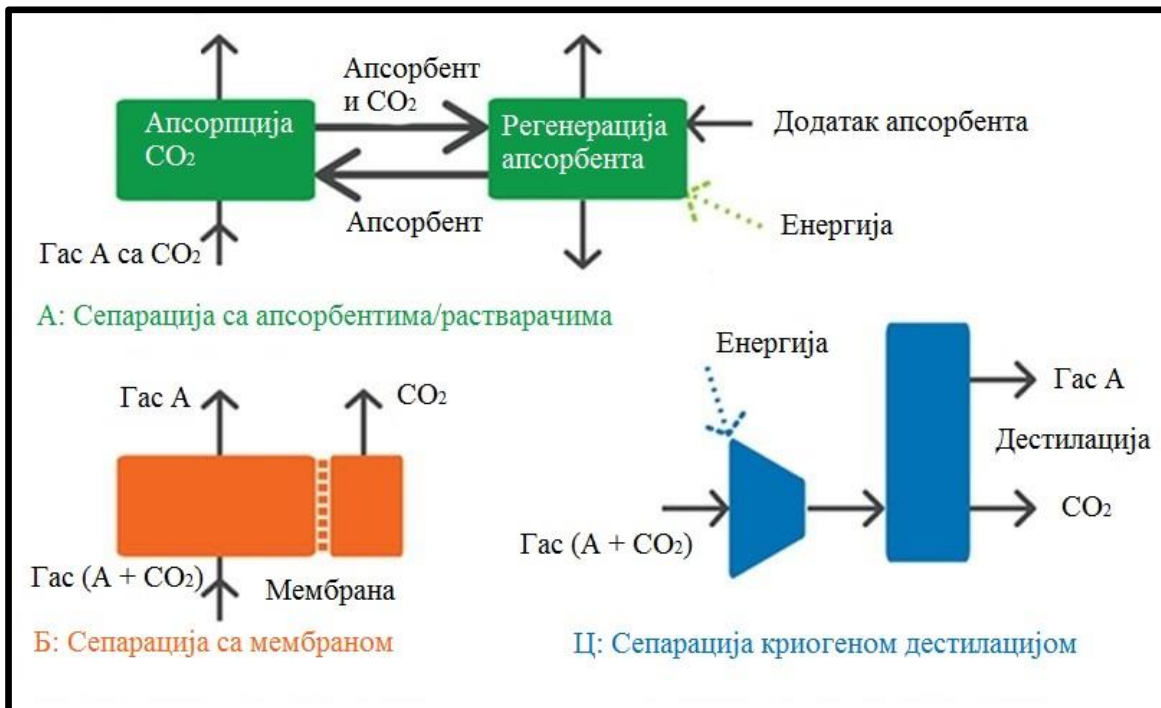
Технолошки поступци за уклањање угљен диоксида се према основном принципу рада могу груписати у три основна типа, шематски приказана на слици 3.4:

- а) апсорпциони/адсорпциони поступци,
- б) мембранске сепарације,
- с) криогени поступци.

Процес обраде гаса аминоалкохолом



Слика 3.3 – Шематски приказ постројења за уклањање CO₂ поступком пост-сагоревања



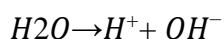
Слика 3.4 – Поступци за уклањање CO₂

Историјски посматрано апсорпциони поступци су први употребљени за пречишћавање отпадних гасова и то за уклањање CO₂ и H₂S из димних гасова постројења нафтне и петрохемијске индустрије. И хемијска апсорпција у воденом раствору аминоалкохола (нпр. моноетаноламин) и апсорпција у физичком растварачу (нпр. полиетилен гликол диметил етар) су погодне технике за третирање гасних струја великог протока. Ипак, физичка апсорпција није економски исплатива када је парцијални притисак киселог гаса низак, јер је апсорпциона способност физичког растварача директна функција парцијалног притиска. Препоручено је [77] да се физичка апсорпција примењује за парцијалне притиске киселог гаса изнад 15 bar, док се на нижим парцијалним притисцима бољи резултати постижу хемијском апсорпцијом.

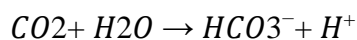
Хемијска апсорпција у раствору аминоалкохола подразумева реверзибилну хемијску реакцију током које апсорбовани CO₂ гради реакциони продукт са одговарајућом компонентом из течне фазе. Везе у продукту реакције су слабе и лако се раскидају. У случају физичке апсорпције између растварача и апсорбованог угљен диоксида присутне су привлачне силе обично Van der Waals-овог типа. Након апсорпције CO₂ у раствору аминоалкохола или у физичком растварачу, обавља се регенерација растварача, углавном термичким путем.

Уколико се апсорпција изводи нпр. раствором примарног аминоалкохола у току процеса долази до следећих реакција:

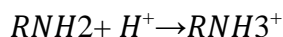
1. Јонизација воде:



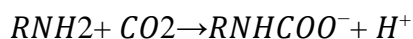
2. Хидролиза и јонизација раствореног угљен диоксида:



3. Протонизација аминалкохола:



4. Формирање карбамата:



Заслуге за примену аминоалкохола као апсорбента за уклањање CO₂ припадају R. R. Bottoms-у [78, 79], који 1930. је пријавио патент са овом проблематиком. Први комерцијално доступан аминоалкохол, триетаноламин (ТЕА), коришћен је у раној фази развоја постројења за пречишћавање отпадних гасова.

Триетаноламин је ускоро замењен другим аминоалкохолима због ниског апсорпционог капацитета, слабе реактивности и релативне нестабилности. Највећу комерцијалну примену нашли су моноетаноламин (МЕА), диетаноламин (DEA) и метил диетаноламин (MDEA). У неким процесима коришћен је и диизопропиламин (DIPA) [80, 81], али је током времена замењен са MDEA.

Поред једноставних водених раствора претходно наведених алканоламинима, у употреби су и растварачи специјално направљени од стране компанија као што су *Dow Chemical Company*, *BASF* и сл. које садрже смеше амина са различитим адитивима. Обично су базирани на MDEA, али садрже и друге аminer, инхибиторе корозије, промотере одређених реакција, зависно од примене [82, 83]. Направљени су тако да омогуће делимично или потпуно уклањање угљен диоксида, али и симултано уклањање SO₂ и других штетних компонената присутних у отпадном гасу.

Ефикасност било ког амина за апсорпцију угљен диоксида је пре свега повезана са његовим алкалним својствима. Због тога су примарни и секундарни амини попут МЕА и DEA дуго имали предност у односу на терцијарне као што је MDEA. Показало се да се ефикасност уклањања CO₂ уз помоћ раствора MDEA може значајно побољшати додатком малих количина примарног или секундарног амина [84, 85].

Избор растварача одређен је процесним условима: притиском и температуром гаса, саставом, као и захтеваном чистоћом третираног гаса. Водени раствори моноетаноламина, који су дуго низ година коришћени за уклањање CO₂ и H₂S замењени су другим, ефикаснијим растварачима, нарочито за третман гасова високог притиска. Моноетаноламин је и даље пожељан растварач када се гас третира на ниским притисцима, када гасна струја садржи релативно ниске концентрације CO₂ а углавном не садржи мање загађиваче попут COS и CS₂ и када се захтева максималан степен уклањања CO₂. Међу недостацима моноетаноламина, најозбиљнији проблем представља одвијање иреверзибилних хемијских реакција са COS и CS₂ и губитка апсорпционог средства, посебно ако гас садржи значајне количине ових компонената. Поред тога, водени раствори МЕА су знатно више корозивни од већине других аминоалкохола, посебно ако концентрација амина прелази 20%. Пријављено је ипак неколико техничких решења која превазилазе овај проблем коришћењем ефикасних инхибитора корозије [86, 87]. Још један недостатак раствора моноетаноламина је велика вредност топлоте реакције са CO₂, чак 30% већа него што је случај са диетаноламином, што води ка високим енергетским захтевима при регенерацији растварача. Приликом уклањања CO₂

из димних гасова насталих као резултат сагоревања угља или нафте процес са моноетаноламином захтева да се сумпор диоксид најпре уклони из струји гаса димних гасова, јер МЕА са кисеоником и SO₂ формира стабилне реакционе производе. Азотови оксиди такође морају бити уклоњени пре испуштања пречишћеног гаса у атмосферу како би се испоштовале тренутна и будућа ограничења у погледу емисије NO_x.

Када је реч о комерцијално примењеним растварачима, који угљен диоксид везују путем физичке апсорпције, на првом месту треба поменути *Purisol* процес који користи водени раствор 1-метил-2-пиролидона (NMP). Иако је процес најпре примењен на пречишћавање природног гаса, показало се да може имати и знатно ширу примену. Примена *Purisol* процеса на уклањање CO₂ из димних гасова електроенергетских постројења детаљно је анализирана у литератури [44]. Поступак је заснован на циклусу физичке апсорпције-десорпције гасовитих загађивача који се донекле разликује од процеса који укључује хемијску реакцију између гасовите и течне фазе. У овом случају регенерација солвента може бити обављена и променом притиска, како би дошло до десорпције апсорбованог CO₂. На тај начин се избегава регенерација термичким путем, која може довести до деградације течне фазе [88], а праћена је и већим енергетским трошковима. Могућу алтернативу органским растварачима за процес апсорпције представљају јонске течности [89].

Чврсти адсорбенти, попут зеолита и активног угља, могу се користити за уклањање CO₂ из димних гасова. Код адсорпције уз помоћ промене притиска (PSA) гасна смеша пролази кроз паковани слој адсорбента, при чему под условима повишеног притиска, долази до везивања угљен диоксида. У следећој фази притисак се смањује, CO₂ ослобађа, а адсорбент регенерише тако да се може поново користити у следећем циклусу пречишћавања гаса. Код адсорпција уз помоћ промене температуре (TSA), регенерација адсорбента се врши подизањем температуре. И PSA и TSA методе су комерцијално присутне, посебно у процесу производње водоника или уклањања CO₂ из природног гаса. Адсорпција се углавном не примењује за пречишћавање димних гасова из електроенергетских постројења, како због великог протока гаса тако и због релативно малог капацитета адсорбената и ниске селективности за CO₂.

Основни принцип мембранских сепарације се састоји у томе да једна компонента у струји гаса пролази кроз мембрану брже од осталих. Постоји много различитих врста мембрана за сепарацију гасне смеше, укључујући порозне неорганске мембране, паладијумске мембране, полимерне мембране и зеолит. Мембранама се обично не може

постићи висок степен одвајања, тако да је неопходно да се процес одвија у више фаза или уз рецикулацију једне од гасовитих струја. Ово доводи до повећања сложености процеса, потрошње енергије и трошкова рада. Често је потребно неколико мембрана различитих карактеристика да би се постигао висок степен издвајања угљен диоксида или комбинација мембране и апсорпције уз помоћ одговарајућег растварача. Потребно је уложити још доста напора у побољшање процеса, пре него што мембранска сепарација постане у широкој мери применљива за пречишћавање димних гасова из електроенергетских постројења.

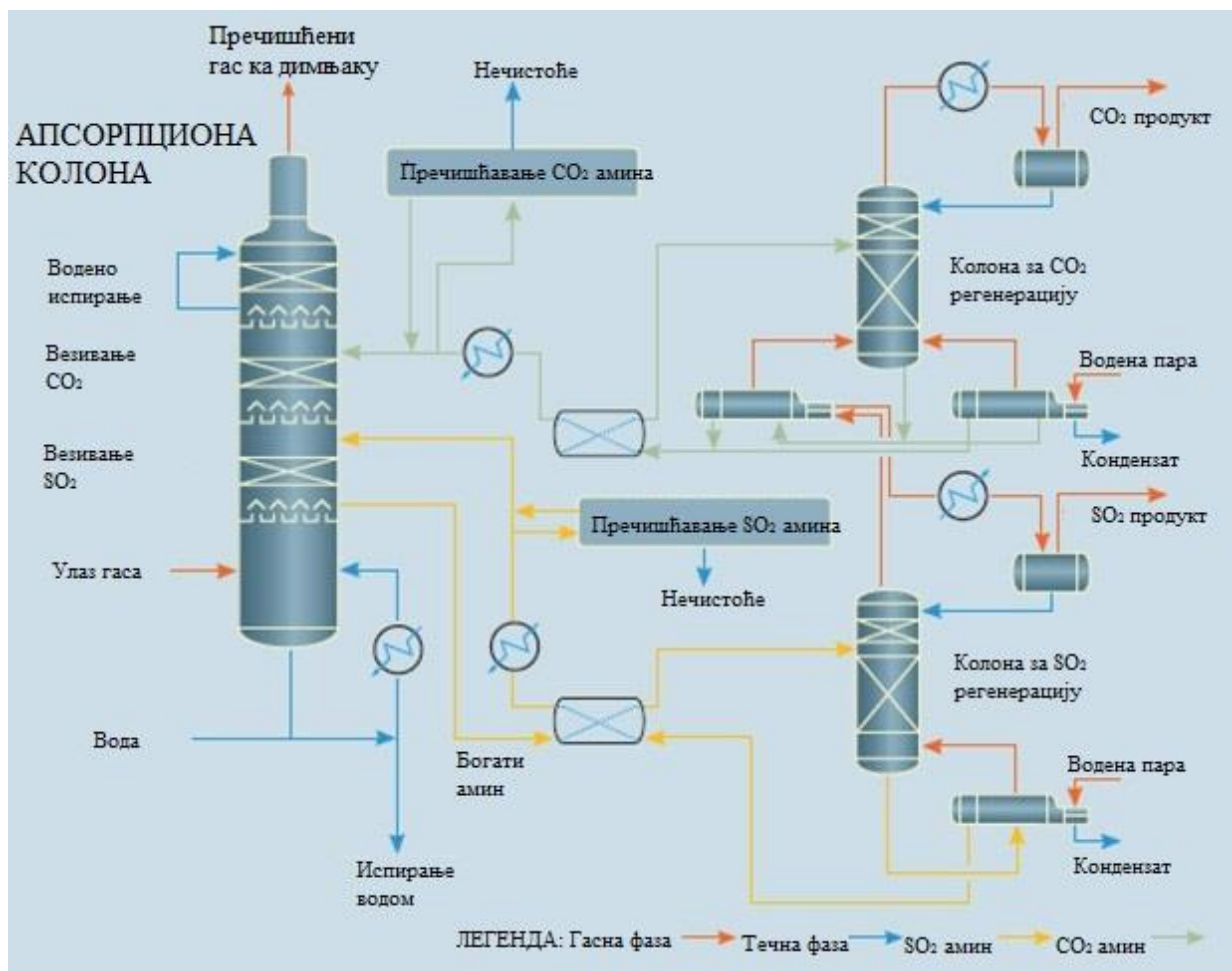
Угљен диоксид се може одвојити од других гасова и криогеним поступком који подразумева хлађење и кондензацију. Криогени поступак је комерцијално примењен на токове који већ имају високу концентрацију CO_2 (најчешће преко 90%). Главни недостатак криогеног поступка је велика количина енергије потребне за хлађење, посебно за разблажене гасне струје. Још једна мана је да неке компоненте, као што је вода, морају бити уклоњене пре хлађења. Предност криогеног поступка је да омогућава директну производњу течног CO_2 , који је потребан за одређене опције превоза, као што је транспорт бродом. Криогени процес се успешно примењује на гасне струје високог притиска и високе концентрације CO_2 присутне нпр. у процесима пред-сагоревања или окси-сагоревања.

2.4 Истовремено уклањање CO_2 и SO_2

Уклањање CO_2 путем хемијске апсорпције, из струје димног гаса која садржи и SO_2 , представља изазов коме се у последње време посвећује доста пажње. Апсорпција угљен диоксида се углавном изводи растворима амина и аминокиселина. Обзиром да је сумпор диоксид јака киселина, уколико је присутан у гасу, биће апсорбован пре угљен диоксида и тиме смањити капацитет растварача за везивање CO_2 . Због тога се у процесима базираним на раствору МЕА захтева да концентрација SO_2 у гасној струји буде испод 100 ppm, док новији растварачи ту границу спуштају до 10 ppm. Решење се за сада углавном тражи у постављању додатног постројења за одсумпоравање пре уклањања CO_2 , мада се у литератури предлажу и поступци за истовремено уклањање оба загађивача [24, 90].

Једно решење укључује посебну конструкцију супротнострујног апсорбера, у комбинацији са одговарајућим апсорпционим средством са dobrим карактеристикама везивања и CO_2 и SO_2 . Процес је заснован да идеји да ће базни раствор, нпр. водени раствор аминоалкохола, чак и када је засићен са CO_2 и даље имати способност везивања SO_2 . Због тога се апсорпција CO_2 одвија у горњем делу колоне са укупном количином свежег (регенерисаног растварача), док само мањи део прелази у доњу секцију у којој се одвија везивање SO_2 . На прелазу из горње у доњу секцију, главни део растварача у коме је висока концентрација CO_2 , а концентрација ниска SO_2 се изводи из колоне за апсорпцију и шаље у десорбер у коме се одвија издвајање SO_2 и регенерација растварача. Преостали део растварача, који обично износи 0.01-3% укупног протока, зависно од односа концентрације CO_2/SO_2 , се користи за одсумпоравање улазног гаса у доњем делу колоне. Након апсорпције, течна фаза богата SO_2 се изводи из колоне и води у постројење за регенерацију растварача и производњу сумпора. Као адекватни растварачи за истовремено уклањање CO_2 и SO_2 предложени су, између осталих, водени раствор МЕА [90] и водени раствор амонијака [24]. Процес са амонијаком према литератури [24] има предности у односу на остале, јер омогућава истовремено уклањање сва три кисела гаса (CO_2 , SO_2 и NO_x), није подложен деградацији растварача услед присуства сумпор диоксида и кисеоника у димном гасу, не изазива корозију опреме као МЕА и економски је прихватљивији.

Комерцијалну примену нашао је интегрисани *CANSOLV* процес чији је шематски приказ дат на слици 3.5. Пре процеса апсорпције улазни гас који садржи и CO_2 и SO_2 пролази кроз пред-третман водом а затим улази у доњу секцију колоне у којој се обавља уклањање сумпор диоксида.



Слика 3.5 – Шематски приказ интегрисаног *CANSOLV* процеса [75]

CANSOLV је развио сопствени растварач под називом *Absorbent DC101TM* који према патенту задовољава критеријуме ниске испарљивости амина, слабе подложности деградацији услед оксидације и ниских енергетских захтева процеса. Састав апсорпционог агенса представља пословну тајну али је познато да садржи најмање један терцијарни амин, један секундарни амин у циљу побољшања везивања CO_2 , као и инхибитор оксидације. Као алтернативни растварачи којима је могуће постићи истовремено уклањање CO_2 и SO_2 испитиване су и неке јонске течности [13, 91, 92].

4. ПРЕГЛЕД МЕТОДА ЗА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДНОСТИ ТЕЧНОСТИ

На пољу топлотног инжењерства велики напори су учињени у области унапређења конструкције опреме за пренос топлоте, где је висока топлотна проводност течности потребна да би се повећао пренос топлоте. У многим областима где постоји захтев за хлађењем, као што је случај у аутомобилској, авио-индустрији и микроелектроници, један од кључних фактора је употреба специјалних течности са повећаном топлотном проводношћу. У таквим околностима мерење топлотне проводности течности је важно у оцењивању ефикасности преноса топлоте у топлотним и расхладним уређајима.

Мерење топлотне проводности течности је у метролошком смислу већи изазов од мерења топлотне проводности супстанци у чврстом стању. Мерење топлотне проводности могуће је када је температурно поље нехомогено, јер то изазива транспорт топлоте. Међутим, услед релативно слободног кретања молекула у течности и зависности густине свих супстанци (па и течности) од температуре, у течностима долази до спонтаног струјања течности – тј. до природне конвекције – што мења облик температурног поља и врло брзо отежава и на крају практично онемогућава мерење.

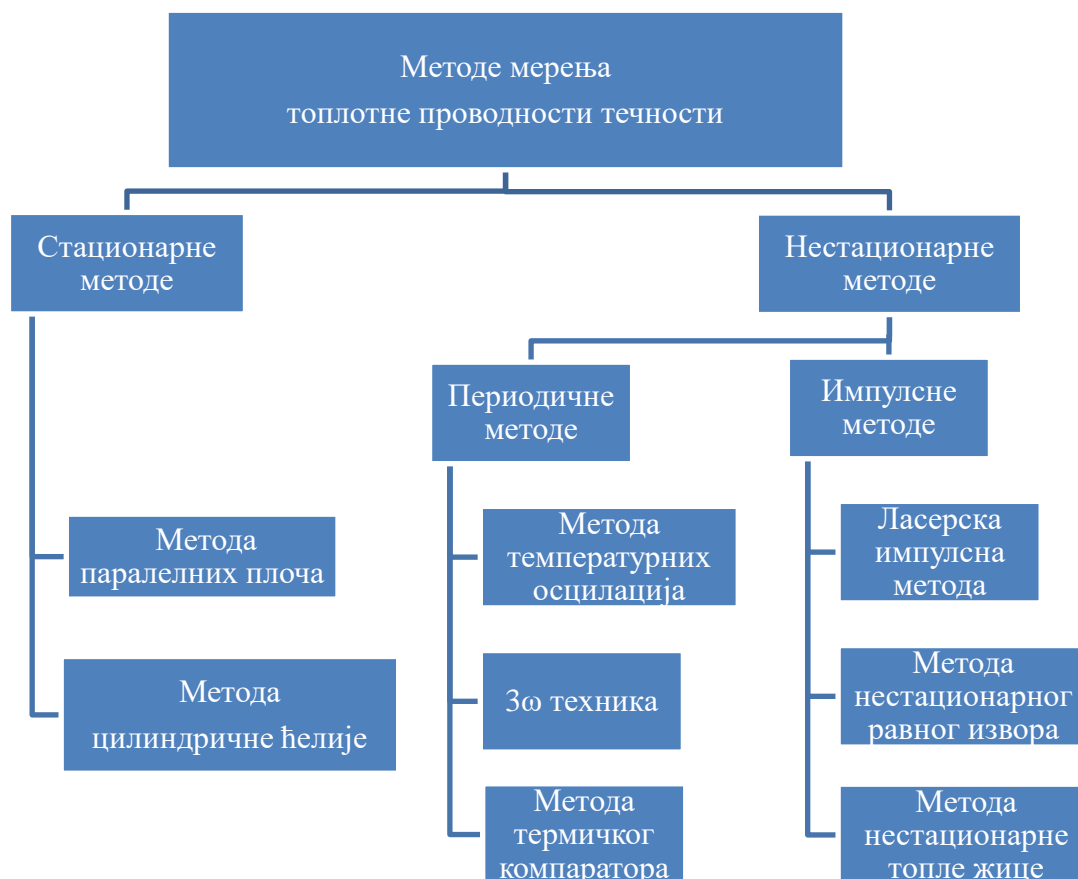
Овај проблем се може решити на више начина тако да постоје бројне мерне методе које су прилагођене мерењу топлотне проводности супстанци у течном агрегатном стању. У овом одељку је дат преглед најчешће коришћених стационарних, нестационарних и периодичних метода. Систематизација је дата на слици 4.1.

Уколико узорак, односно суд у коме се током мерења налази узорак течности, има погодан облик, ефекти природне конвекције се могу смањити на прихватљиву меру. Тада мерење може бити стационарно, што има својих предности: мерни систем је у принципу једноставнији и при мерењу је неопходно забележити релативно мали број вредности. Овај приступ мерењу топлотне проводности течности довео је до развоја стационарних метода. Техника паралелних плоча и техника цилиндричне ћелије су најчешће у употреби.

Температурно поље у узорку је у случају нестационарних метода мерења топлотне проводности променљиво у времену. Нестационарне или импулсне методе мерења укључују једнократну и наглашену промену температурног поља у току које се врши мерење. Дакле, нестационарним методама мери се топлотна проводност течности

током кратког временског интервала, пре него што се температурно поље значајније промени услед природне конвекције у узорку течности [93]. Импулсне методе у широкој употреби су: метода ласерског импулса, метода нестационарне топле површине и метода нестационарне топле жице. Погодност нестационарних мерних метода је мања сложеност држача узорка, јер нема потребе за одржавањем непроменљивог температурног поља. Са друге стране, пошто је мерење кратко, најчешће је неизбежна употреба аквизиционих система за мерење и развој специјално прилагођеног софтвера за прикупљање и обраду података.

Код периодичних метода у узорку течности се изазивају мале хармонијске промене температурног поља око стационарног или квазистационарног стања. Истраживање и развој периодичних метода мерења је потрага за оптималним односом недостатака и предности стационарних и нестационарних метода, јер иако ове мерне методе укључују како проблеме везане за одржавање стационарног температурног поља, тако и проблеме мерења у нестационарним условима (релативно брзе промене мале амплитуде са доста шума), предност периодичних метода су врло мале димензије узорка.



Слика 4.1 Систематизација метода за мерење топлотне проводности течности [94]

Врло је широк спектар сложености поступка мерења, припреме узорка за мерење, мерне несигурности резултата, укупног временског трајања мерења, цене мерења, запремине узорка, температурног опсега мерења, опсега вредности топлотне проводности и других особина течности (корозивност, отровност, испарљивост, итд). Из тог разлога се може закључити да не постоји једна најбоља метода мерења топлотне проводности течности. Тако је, на пример, код стационарних мерних метода анализа мерних сигнала релативно једноставна, а мерење уопштено говорећи прецизније. С друге стране, достизање стационарних услова обично захтева сложене и квалитетне мерне апаратуре, што може бити дуготрајно и/или скупо. Мерна апаратура за нестационарне методе може бити једноставнија, али је за прикупљање и обраду података потребан релативно скуп хардвер и развој специјалног мерног софтвера. Све наведене методе стога имају оптимално поље примене, које зависи од бројних метролошких и других фактора.

4.1 Стационарне мерне методе

Стационарна метода са паралелним плочама (*Steady-state parallel-plate*) је техника базирана на провођењу топлоте у мерним ћелијама које могу бити конструисане у различитим облицима [95]. Да би пренос топлоте био углавном у једном смеру користе се ћелије са паралелним плочама или концентричне цилиндричне ћелије. Шема једне апаратуре за стационарну методу са паралелним плочама је приказана на слици 4.2.

Са слике 4.2 може се видети да је мала запремина испитиване течности смештена између две паралелне металне плоче. У примени ове методе важно је прецизно мерење раста температуре (најчешће су у употреби осетљиви термопарови), а разлика у температурним читавањима мора да буде минимална, односно термопарови морају бити на готово истој температури.



Слика 4.2 - Шема апаратуре за стационарну мерну методу
са паралелним плочама [95]

Како се целокупна топлота добијена из главног грејача преноси кроз течност између горње и доње металне плоче, укупна топлотна проводност између две металне плоче, која укључује узорак и ефекат стаклених одвајача може се израчунати из једнодимензионе једначине провођења топлоте, која повезује снагу грејача P , температурну разлику између две плоче ΔT и геометрију ћелије:

$$k = \frac{P L_g}{S \Delta T} \quad (4.1)$$

где је L_g - дебелина стаклених одвајача, односно дебелина узорка течности, а S - површина попречног пресека горње плоче, односно попречни пресек узорка течности у облику танког диска. Топлотна проводност течности израчунава се по формули

$$k_e = \frac{k S - k_g S_g}{S - S_g} \quad (4.2)$$

где су k_g , S_g – топлотна проводност и попречни пресек стаклених одвајача.

За прецизно мерење овом методом губици топлоте са течности у околину морају бити минимални. У том циљу користе се заштитни грејачи који одржавају константну температуру течности. Уколико су заштитни грејачи и узорак течности на истој температури - неће бити губитака у околину топлотним зрачењем, односно топлотни флуке једнак је ономе што грејач генерише.

Метода са цилиндричном ћелијом (Cylindrical cell) је у последње време најчешће коришћена стационарна метода за мерење топлотне проводности течности [96]. Код ове мерне методе течност чија се топлотна проводност мери испуњава тороидни простор

између два концентрична цилиндра. Апаратура садржи два коаксијална цилиндра: унутрашњи цилиндар од бакра и спољашњи галванизовани цилиндар. Електрични грејач је смештен унутар унутрашњег цилиндра, а основице ћелије су изоловане у циљу смањења топлотних губитака током мерења топлотне проводности. Током експеримента топлота се претежно простире радијално кроз испитивану течност у тороидном међупростору.

Два прецизно калибрисана термопара се користе за мерење температуре спољашње површине стаклене цеви (T_i) и унутрашњег цилиндра (T_0). Термопарови су позиционирани у близини средине мерне ћелије и повезани су са вишеканалним дигиталним термометром високе тачности. Величине које треба измерити за израчунавање топлотне проводности течности су T_i и T_0 температуре, пад напона и јачина струје грејача. Шематски приказ апаратуре за методу са цилиндричном ћелијом дат је на слици 4.3. Коришћењем Фуријеове једначине у цилиндричним координатама, топлотна проводност течности се може израчунати из једначине

$$k = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi L \left[\left(\frac{\Delta T}{P}\right) - \left(\ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right) / 2\pi L k_c\right) \right]} \quad (4.3)$$

где је: P - топлотни проток израчунат из напона и јачине струје грејача, ΔT -разлика температура T_i и T_0 , k_c -топлотна проводност бакра, L -дужина цилиндра, r_1 -спољашњи полупречник стаклене цеви, r_2 -унутрашњи полупречник унутрашњег цилиндра, r_3 -спољашњи полупречник унутрашњег цилиндра.

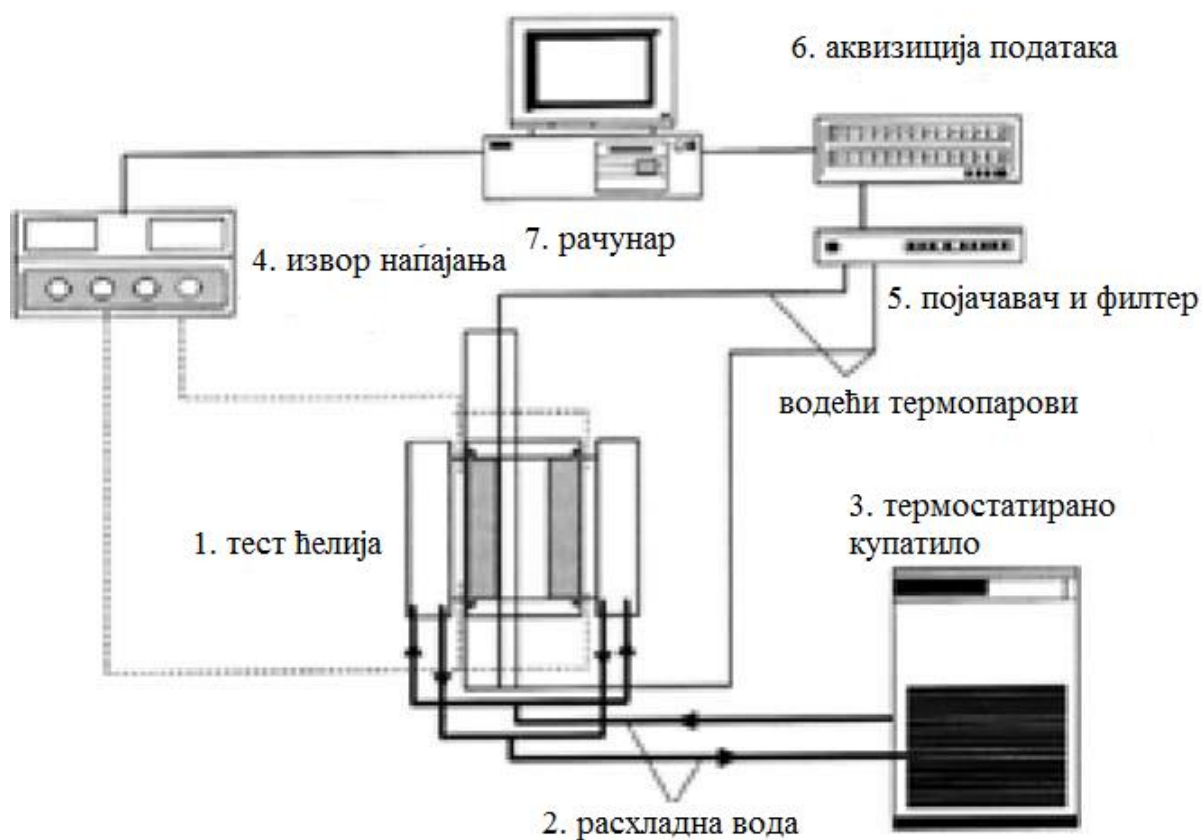


Слика 4.3 - Шема апаратуре за методу са цилиндричном ћелијом [96]

4.2 Периодичне мерне методе

Метода температурних осцилација (*Temperature oscillation technique*) је метода чија је основа праћење промена температуре течности изазваних осцилацијама температуре или топлотног флукса [97]. Измерена промена температуре течности је резултат средње или локалне топлотне проводности течности. Експериментална апаратура захтева посебну мерну ћелију, чија се оба краја одржавају на константној температури протицањем течности из термостатираног купатила. Такође постоји електрична веза, која служи за напајање извора енергије – Пелтијеовог елемента.

Температура се мери у више секција. Сигнали се филтрирају и континуално мере аквизиционим системом и обрађују одговарајућим софтвером. Из принципа мерења евидентно је да се топлотна дифузивност течности може тачно измерити пратећи пригушење амплитуде топлотних осцилација од границе ка центру течности. На слици 4.4 приказана је апаратура за ову методу.



Слика 4.4 - Шема апаратуре методе температурних осцилација [97]

За директна мерења потребно је одредити слабење амплитуде температурних осцилација у референтном материјалу. Приликом мерења иницијално се добија вредност топлотне дифузивности течности a , а на основу познате густине и специфичног топлотног капацитета течности прорачунава се топлотна проводност, помоћу једначине:

$$k = a \rho C_p \quad (4.4)$$

где је: k - топлотна проводност, ρ – густина и C_p - специфични топлотни капацитет.

3 ω метода (*3 ω method*) се углавном користи за мерење топлотне проводности течности код којих се она значајно мења са температуром [98]. Слично методи нестационарне топле жице, метода се заснива на радијалном протоку топлоте од једног електропроводног елемента малих димензија који се истовремено понаша као грејач и као термометар. Синусоидална електрична струја фреквенције ω , протиче кроз метални проводник, периодично га загрева и у околној течности генерише топлотни талас фреквенције 2ω , који се детектује на мерном елементу као пад напона фреквенције 3ω – отуда назив методе.

Решење једначине на удаљености $r = (x^2 - y^2)^{\frac{1}{2}}$ за бесконачно узак линијски извор топлоте на површини полубесконачне запремине је дато једначином:

$$\Delta T = \frac{P}{l \pi k} K_0(q r) \quad (4.5)$$

где је: k - топлотна проводност течности полубесконачне запремине, P/l - амплитуда снаге по јединици дужине генерисане при фреквенцији 2ω линијског извора топлоте, K_0 – модификована Беселова функција нултог реда и $1/q$ – дубина продирања топлотних таласа.

3ω елемент се формира наношењем метала на плочицу од електроизолатора распрскавањем јона (sputtering) кроз металну бленду. Елемент је повезан финим електричним проводницима са мерним системом, потапа се у резервоар течности која се мери (узорак) и потом смешта у купатило прецизно регулисане температуре (термостат или криостат).

Метода термичког компаратора (*Thermal comparator method*) описана је као јединствена техника за мерење топлотне проводности течности [99, 100]. Ова метода мерења захтева само тачкасти контакт са течношћу чија се топлотна проводност мери, а

мерења су скоро тренутна. Техника је погодна за мерење топлотне проводности врло различитих течности и заснована је на добро познатом принципу довођења два материјала различитих температура у контакт преко врло мале површине.

Топлота се увек преноси са топлијег на хладније тело. Последица тога је да се у тачки додира материјала врло брзо достиже средња температура. Контактна температура зависи од топлотне проводности два материјала. Термопарови се користе за мерење напона пропорционалног температурној разлици између врха сонде термопара и референтне тачке унутар загрејане сонде. Користећи узорке са познатом топлотном проводношћу формирају се калибрационе криве. На основу ових кривих могуће је очитати топлотну проводност непознатих узорака.

Апаратура за методу термичког компаратора, која је приказана на слици 4.5, се састоји од бакарне сонде, грејног калема, микроволтметра и стабилисаног извора напајања. Сонда је најважнији део апаратуре, с обзиром да тачност методе зависи од топлотног протока од сонде до испитиваног материјала кроз веома малу површину. Сонда је направљена од бакра, а грејач се налази око сонде и служи да компензује губитке топлоте сонде и одржава константну температурну разлику између сонде и узорка. Главни део топлотног трансфера одиграва се у стационарном стању и постоји директна зависност између топлотне проводности и посматране разлике напона.



Слика 4.5 Шема апаратуре методе термичког компаратора [99]

4.3 Импулсне мерне методе

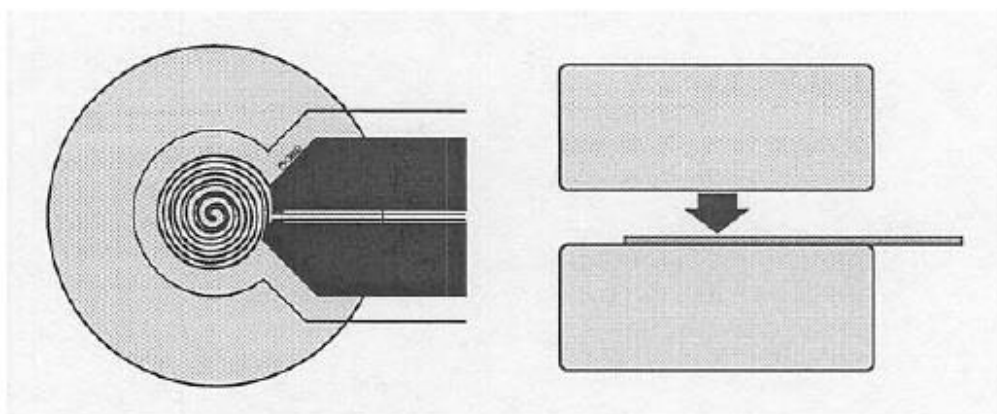
Метода ласерског импулса (*Laser flash method*), развијена за мерење топлотне дифузивности материјала у чврстом стању, применљива је и на течности [101]. Течни узорак је у „сендвичу“ између два врло танка метална диска - носача узорка. Шематски је апаратура приказана на слици 4.6. Када краткотрајни блесак ласерског зрака погоди површину горњег металног диска, диск апсорбује енергију и температура диска брзо порасте за неколико степени Келвина. Ова се топлота затим преноси наниже кроз узорак течности. Када се топлота кроз течност прошири до доњег металног диска он се загреје и то се детектује осетљивим термопаром или детектором инфрацрвеног зрачења. Топлотна дифузивност течности се може израчунати из облика криве пораста температуре доњег диска без коришћења референтних материјала.

Метода ласерског импулса је врло прецизна метода за мерење топлотне дифузивности материјала у чврстом стању, а нешто је мање прецизна за течности. Топлотна дифузивност у близини собне температуре може се мерити овим методом са средњим квадратним одступањем резултата од око 2.6% [101].

Метода ласерског импулса има следеће предности:

- (1) Течни узорак је врло танак слој (1-2 mm) и мале је запремине. Релативно је једноставно контролисање температуре узорка течности и атмосфере и одржавање униформне температуре течности пре мерења.
- (2) Губитак топлоте из узорка у околни гас може се занемарити или релативно лако проценити.
- (3) Апсолутно мерење је могуће за течности ниске топлотне проводности, без директног мерења укупне улазне енергије и дебљине течног узорка.
- (4) Пораст температуре узорка течности је релативно мала, тако да у близини собне температуре губици топлоте зрачењем могу бити занемарени. Чак и при повишеним температурама губици могу бити мали.

Каптон (*Kapton*[®]). Двострука спирала се истовремено користи и као грејач и као сензор температуре, а њен облик приказан је на слици 4.7, на којој се такође види још један проводник кружног облика, концентрично постављен око двоструке спирале који има улогу заштитног грејача, односно да спречава простирање топлоте у равни спирале. Електрична отпорност двоструке спирале од никла омогућава да се она користи као електрични грејач, а познавање променљивости електричног отпора никла са температуром – температурног коефицијента електричне отпорности никла – омогућава мерење температуре прецизним мерењем електричног отпора.



Слика 4.7 Принципијелна шема грејача/сензора температуре и експерименталног поступка за метод транзијентног равног извора: грејач/сензор се поставља између два комада узорка. Топлота произведена струјним импулсом шири се кроз материјал узорка, а временска промена температуре региструје се мерењем отпора сензора.

Приликом мерења топлотне проводности, импулс електричне струје довољан да повећа температуру сензора за између дела степена и неколико степени пропушта се кроз грејач/сензор. Промена пада напона на сензорском елементу се снима истовремено са повећавањем отпора (услед повећања температуре) у функцији времена. Сензор истовремено функционише и као извор топлоте (грејач) и као динамички сензор температуре, што је слично коришћењу праволинијског проводника у методи нестационарне топле жице описаној у наставку.

Једно комерцијално решење практичног мерења топлотне проводљивости течности је модификовани метод транзијентног равног извора, код кога је узорак течности само са једне стране равног грејача [104].

Метода нестационарне топле жице (*Transient Hot Wire*) је највише коришћена нестационарна контактна (*contact transient*) метода мерења топлотне проводности течности. Ово је метода са најширим подручјем примене и најтачнија при мерењу топлотне проводности широког дијапазона течности [35].

Принцип мерне методе је релативно једноставан. Његова практична имплементација захтева погодну експерименталну технику и високу осетљивост инструмената за мерење температуре, аутоматску контролу, прикупљање података и њихову каснију анализу. Услед релативно кратког интервала мерења и великог броја укључених параметара у мерењу, рачунарска контрола мерења је од велике важности.

Најповољнија карактеристика метода нестационарне топле жице у примени на течности јесте могућност елиминисања грешке мерења услед појаве конвекције у течности. Подаци добијени овим мерним поступком су уопштено говорећи поузданији од оних који су добијени неким стационарним мерним методом. Најбоље мерне апаратуре имају мерну несигурност мању од 1% [31]. Мерење топлотне проводности електрично проводних течности могуће је коришћењем електрично изоловане топле жице. Употреба неизоловане топле жице ограничена је на електрично непроводне течности.

За специфичне потребе и услове мерења у употреби су модификоване методе нестационарне топле жице. Метода нестационарне топле жице са течним металима (*Liquid metal transient hot wire*) је у употреби за мерење топлотне проводности електропроводних течности на високим температурама [105]. У течност је уроњена стаклена капилара испуњена живом, која има улогу танког изолованог проводника - стаклена капилара изолује живу („hot wire“) од електропроводне течности.

За мерење топлотне проводности јако корозивних једињења, као што су на пример истопљени карбонати, тешко је одржати узорак истопљеним у великој запремини и на хомогеној температури, што је од велике важности за добијање тачних резултата мерења. Овај недостатак методе превазилази се употребом мањих узорака, дужине до 10 cm. У овим условима примењује се метода кратке нестационарне топле жице (*Transient short hotwire*), која се базира на нумеричком решавању проблема

двострумензионалног провођења топлоте за кратку жицу са истим односом дужине и пречника и граничним условима који се користе у стварним мерењима [106].

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДНОСТИ, ПРИКАЗ АПАРАТУРЕ И ПОСТУПКА МЕРЕЊА

5.1 Метода нестационарне топле жице

Као што је наведено у претходном поглављу, метода нестационарне топле жице је поуздана и прецизна техника за мерење топлотне проводности течности [28]. Теоријски модел методе је дугачак, танак, електрично изоловани проводник („топла жица“), окружен великом количином течности. Мерење топлотне проводности течности у коју је проводник потопљен се заснива на брзини раста температуре топле жице када је изложена загревању струјним импулсом. Течност веће топлотне проводности одузеће више топлоте од жице, што доводи до споријег загревања жице, док течност мање топлотне проводности апсорбује мање топлоте, што доводи до бржег пораста температуре топле жице.

Када се струјним импулсом проводник загрева (Џуловим ефектом), део топлоте генерисане у проводнику преноси се у околну течност. Брзина загревања проводника је обрнуто пропорционална интензитету преноса топлоте околној течности, који зависи од њене топлотне проводности. Тако се, знајући брзину дотока енергије у проводник и праћењем стопе раста температуре проводника, може израчунати топлотна проводност околне течности. Са променом температуре проводника, мења се и њен електрични отпор. Температура проводника се прати преко његовог електричног отпора, аналогно отпорном термометру, тако да дугачак танак проводник у овом експерименту истовремено игра обе улоге - извора топлоте и сензора температуре.

Аналитички модел дугог танког проводника кога загрева електрична струја константне јачине и хлади околна течност бесконачних димензија може се наћи у [27]. Танак праволинијски проводник при протоку електричне струје генерише проток топлоте по јединици дужине q , загрева се и провођењем загрева околну течност топлотне проводности k и топлотне дифузивности a , од почетне температуре T_0 . Претпоставка је да је проводник увек целом својом дужином на истој температури, променљивој у времену, [27, 31]. Диференцијална једначина која описује просторну и временску промену температуре течности, $T(r,t)$, је Фуријеова једначина у цилиндричним координатама:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (5.1)$$

где $T(r,t)=T_0+\Delta T(r,t)$. Гранични услови су: константна количина топлоте генерисана по јединици дужине танког проводника и занемарљива промена температуре у тачкама удаљеним од проводника,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left\{ r * \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} = -\frac{q}{2\pi\lambda_f} \text{ за } r = 0 \text{ и } t = 0 \quad (5.2)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \{ \Delta T(r, t) \} = 0 \text{ за } t \geq 0 \text{ и } r = \infty \quad (5.3)$$

где су ρ_f и c_f , густина и специфични топлотни капацитет течности.

Решење парцијалне диференцијалне једначине (5.1) у облику бесконачног реда, дато у [27], може се апроксимирати са:

$$\Delta T = T(r, t) - T_0 = \frac{q}{4\pi k} \left\{ -\gamma + \ln \left(\frac{4at}{r^2} \right) \right\} \quad (5.4)$$

где је Ојлерова константа $\gamma = 0.5772$. Диференцирањем ове једначине по времену, за произвољну вредност полупречника r , добија се следећи израз:

$$k = \frac{q}{4\pi} \frac{d \ln(t)}{d(\Delta T)} \quad (5.5)$$

Топлотна проводност течности је према овој једначини пропорционална топлотном флуксу по јединици дужине проводника и обрнуто пропорционална логаритамском изводу температуре у функцији времена. Једначина (5.5) важи док је провођење доминантан облик преноса топлоте. Појаву конвекције је лако открити кад ΔT , у функцији $\ln(t)$, одступа од праве линије. Друга одступања од теоријског модела имају знатно мањи утицај на грешку мерења [31].

5.2 Експериментална апаратура за мерење топлотне проводности

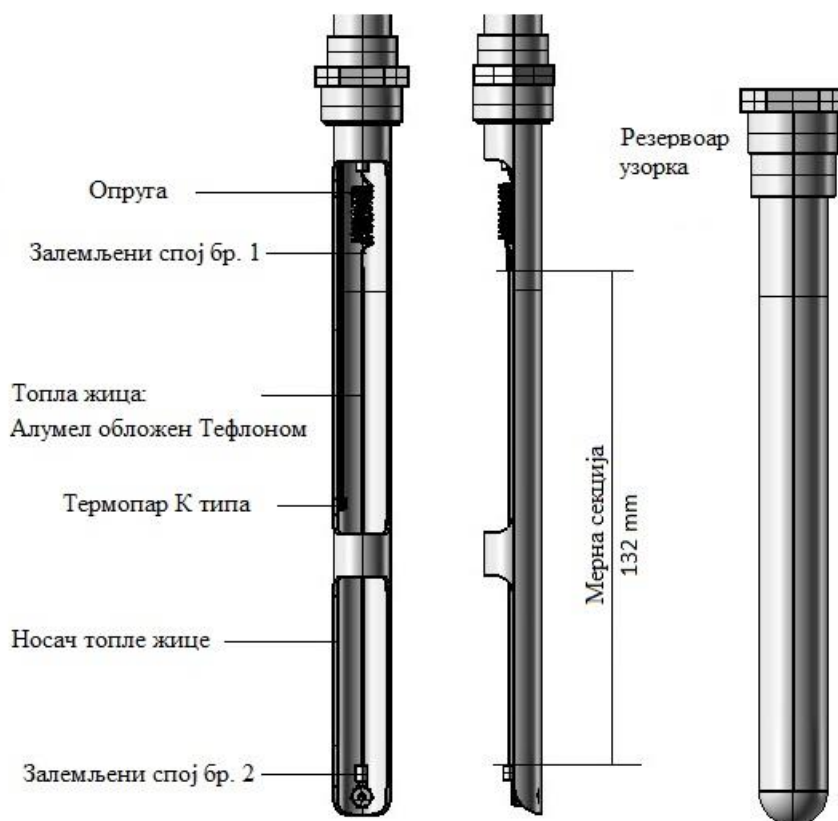
Најважнији део апаратуре за примену методе нестационарне топле жице је ћелија топле жице. Ћелија се састоји од резервоара узорка, стандардне стаклене епрувете, на коју је причвршћен месингани навојни спојни елемент, и носача топле жице, обликованог као шупљи полуцилиндар који се увлачи у резервоар узорка. Када је ћелија склопљена, топла жица је читавом дужином уроњена у течни узорак у епрувети. Изглед ћелије може се видети на слици 5.1.



Слика 5.1 Ћелија топле жице

Носач топле жице је начињен поступком меког лемљења од бакарних цеви и стандардних месинганих навојних елемената за повезивање. Релативно висока цена неких од хемикалија предвиђених за ово испитивање и релативно велики број планираних узорака резултирали су захтевом да запремина узорка буде што је могуће мања, уз задржавање повољних метролошких карактеристика мерне апаратуре (поновљивост мерења, мерна несигурност, сложеност апаратуре и трајање мерног поступка). Лако чишћење ћелије приликом замене узорка који се испитује, као и једноставна замена топле жице у случају њеног оштећења (што није неуобичајено, имајући у виду пречник жице и већи број узорака) био је још један важан фактор о коме је вођено рачуна при пројектовању и изради ћелије. Затегнутост топле жице обезбеђује се спиралном опругом, начињеном од жице од истог материјала као и топла жица и одговарајућег пречника. Приказана конструкција ћелије топле жице обезбеђује

могућност брзе демонтаже, чишћења и склапања, као и повезивање са електронским мерним системом. Склоп ћелије топле жице се може видети у 3-D моделу приказаном на слици 5.2.



Слика 5.2 – Ћелија топле жице (3-D модел)

Изабрани материјал топле жице је хемијски стабилна легура никла алумел (*Alumel*), стандардног састава Ni95%, Al2%, Mn2%, Si1%. Ова легура широко се користи као негативан крај термопара типа К. Алумел има релативно високу вредност температурног коефицијента електричне отпорности, $23.9 \times 10^{-4} 1/^{\circ}\text{C}$, која је блиска вредности температурног коефицијента електричне отпорности најчешће коришћеног материјала за топлу жицу – платине (Pt), $39.2 \times 10^{-4} 1/^{\circ}\text{C}$.

У овом истраживању коришћен је комерцијално расположиви танки, тефлоном изоловани проводник од алумела TFAL-003-50 произвођача OMEGA®. Укупни пречник топле жице је 230 μm , 70 μm је пречник проводника од Алумела, а 80 μm дебљина изолације од тефлона (Teflon®, PTFE). Тефлонски изолациони слој има добре

изолационе (диелектричне) особине, хемијски је стабилан, отпоран на корозију и добро подноси врло ниске и високе температуре без појаве пукотина.

Дужина топле жице је 132 mm. Унутрашњи пречник резервоара узорка је 16 mm, док је унутрашњи пречник носача топле жице, односно приближна вредност пречника ефективног узорка 13 mm. Запремина узорка је око 27 ml.

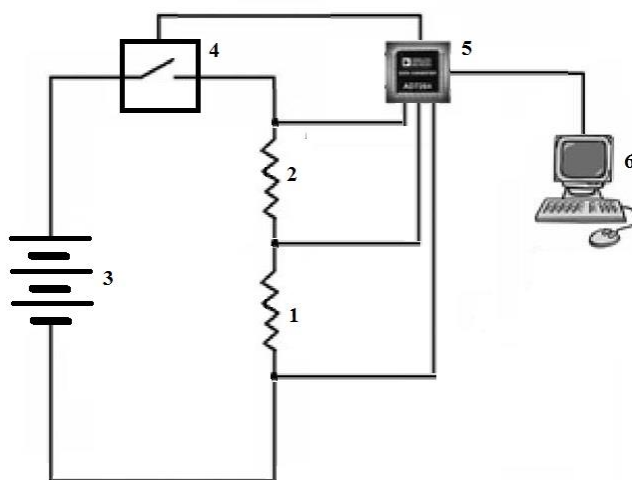
Ћелија топле жице заједно са узорком течности уроњена је у термостатирано водено купатило. Термостатирано купатило се састоји од велике стаклене хемијске чаше запремине 3 l, потопивог електричног грејача снаге 600 W на 220 V, електромоторног миксера за хомогенизацију температурног поља по запремини купатила и дигиталног регулатора температуре са сензором - термопаром типа К (хромел-алумел). Температура воденог купатила је регулисана и стабилна у границама ± 0.1 °C у односу на подешену жељену температуру. Температура узорка течности прати се мерењем сигнала са другог термопара К-типа постављеног унутар ћелије са топлем жицом. Сва мерна електроника - стандардни серијски отпорник, генератор струјног импулса и електронски систем за прикупљање података - смештена је у алуминијумску кутију механички причвршћену за носач топле жице, чиме је дужина проводника између топле жице и мерног система смањена на најмању меру. Овим је на минимум смањен електронски шум и сметње у мерењу електричних сигнала ниског нивоа. Комплетна експериментална апаратура за методу нестационарне топле жице приказана је на слици 5.3.



Слика 5.3 Експериментална апаратура за мерење топлотне проводности течности методом нестационарне топле жице: 1 – термостатирано купатило, 2 – ћелија топле жице, 3 – аквизициони систем, 4 – мешалица, 5 – електрични грејач, 6 – сензор температуре купатила, 7 – терморегулатор, 8 - батерија

5.2.1 Електрично коло и аквизициони систем

Струјни импулс који загрева топлу жицу и посредно узорак течности пролази кроз серијски повезани стандардни отпорник и топлу жицу. Сигнали пада напона преко стандардног отпорника и топле жице се мере компјутерски контролисаним системом за аутоматско прикупљање података *National Instruments®*, модел *NI USB-6009*. Напонски сигнал са термопара у хелији топле жице се мери само између струјних импулса како би се осигурало да се температура узорка течности у хелији стабилизовала пре него што се кроз топлу жицу пропусти наредни струјни импулс. Вредност стандардног отпорника износи 9.60Ω на собној температури, а електрични отпор топле жице је приближно 10Ω . Слика 5.4 приказује електричну шему веза топле жице и стандардног серијског отпорника са батеријским напајањем и аквизиционим системом, а на слици 5.5 приказан је изглед аквизиционог система *NI USB-6009*.

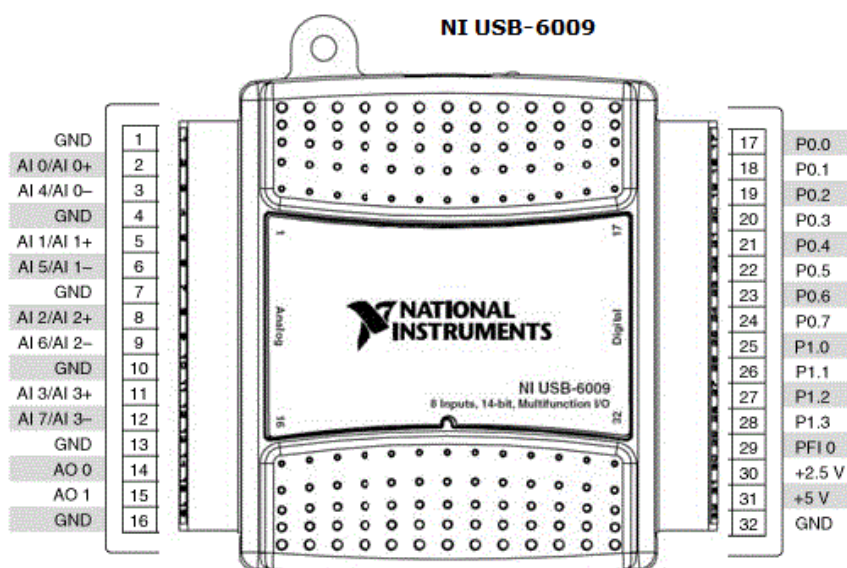


Слика 5.4 Принципијелна шема електричних веза експерименталне апаратуре за методу нестационарне топле жице: 1–топла жица, 2–стандардни отпорник, 3–батерија, 4–електронски прекидач, 5–аквизициони систем, 6–рачунар

Аквизициони систем *NI USB-6009* омогућава повезивање рачунара са 4 аналогна сигнала у диференцијалној или 8 аналогних сигнала у једнополној вези, два аналогна излаза и 12 дигиталних улазно-излазних линија. Одабране карактеристике система су дате у табели 5.1, а изглед аквизиционог система на слици 5.5.

Табела 5.1 Најважније техничке карактеристике аквизиционог система *NI USB-6009*

Аналогни улази	
Број расположивих улаза (Диференцијалних)	4
Резолуција	14 бита
Максимална фреквенција узорковања	48.000 узорака у секунди
Улазни опсези	$\pm 20\text{ V}$, $\pm 10\text{ V}$, $\pm 5\text{ V}$, $\pm 4\text{ V}$, $\pm 2.5\text{ V}$, $\pm 2\text{ V}$, $\pm 1.25\text{ V}$, $\pm 1\text{ V}$
Улазна импеданса	144 k Ω
Системски шум	(на опсегу $\pm 1\text{ V}$) 0.5 mVrms
Апсолутна тачност	(на опсегу $\pm 1\text{ V}$) 1.53 mV (на опсегу $\pm 1.25\text{ V}$) 1.70 mV (на опсегу $\pm 2\text{ V}$) 2.21 mV
Дигитални излази	
	Порт 0: 8 линија Порт 1: 4 линије
Напајање преко USB-порта	
	Уобичајено 80 mA, max 500 mA



Слика 5.5 Аквизициони систем
National Instruments® NI USB-6009

5.2.2 Програм за управљање и аквизицију

Програм за управљање експериментом, прикупљање, иницијалну обраду и чување прикупљених података за експерименталну апаратуру нестационарне топле жице је развијен у *LabView*[®] програмском окружењу. Радом апаратуре управља се преко дигиталних излаза аквизиционог система *NI USB-6009*. Поступак прикупљања података се састоји од генерисања 100 топлотних струјних импулса, који се понављају на 6 температура, у интервалу између 25 и 50 °C са корацима од 5 °C. Сваки струјни импулс траје 2 секунде, након чега се температурно поље у узорку релаксира (хомогенизује) током наредних 58 секунди. Прикупљање података које се програмирано врши за време трајања струјног импулса обезбеђује временски зависне напонске сигнале падова напона на стандардном отпорнику и топлој жици, који омогућавају добијање сигнала температуре топле жице и снаге грејања топле жице за време трајања импулса.

На слици 5.6 приказан је алгоритам рада програма у облику блок-дијаграма. Програмска структура одговара моделу коначног аутомата (енгл. *finite-state automaton*, *finite-state machine*), апстрактне машине која може бити у једном од коначног броја стања. Свако стање дефинише услове под којима машина може прећи у неко друго стање. Коначни аутомат је математички модел који се користи у пројектовању рачунарских програма и кола секвенцијалне логике.

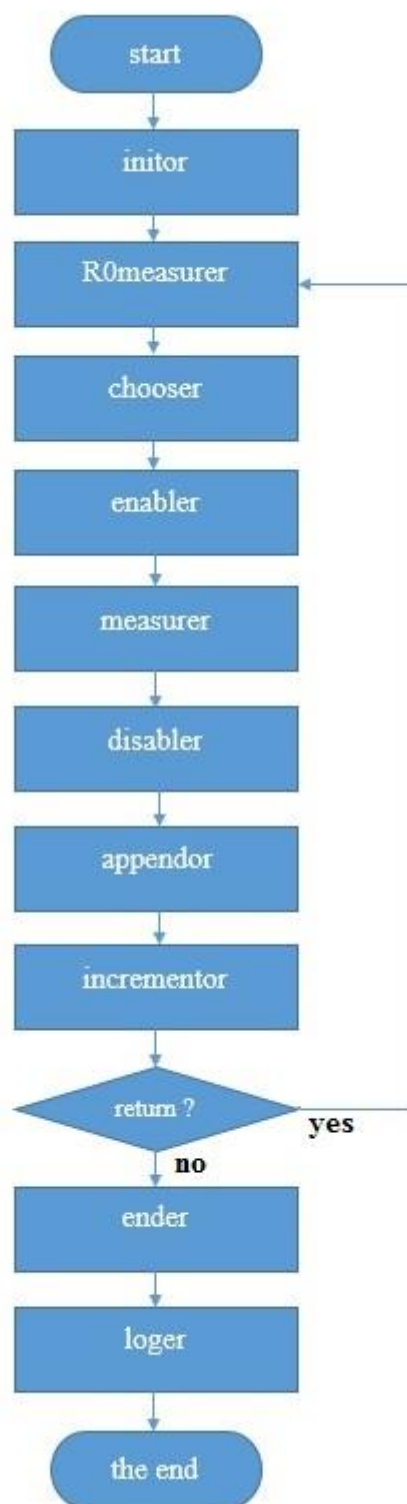
Програм је развијен у *National Instruments*[®] *LabView*[®], развојном програмском окружењу, специјално пројектованом за лабораторијске и метролошке апликације. *LabView* је систем за графичко програмирање, са синтаксом која олакшава визуелизацију, креирање и писање програмског кода инжењерских и метролошких система.

Извршавање програма покреће се (start) када је температура узорка достигнута, односно када се термостатирано купатило стабилизује на жељеној температури мерења и температура узорка течности у ћелији се изједначи са температуром воденог купатила. Параметри које корисник уноси у командни панел програма, нивои јачине струје, број итерација и трајање паузе између импулса, користе се при иницијализацији (initior) скаларних, векторских и матричних променљивих величина у програму. Следи извршавање рутине за мерење почетне вредности отпора топле жице (*R0measurer*), у оквиру које се покрене мерење које траје 0.1s и измери се 100 вредности отпора топле жице фреквенцијом од 1000 узорака у секунди. Ово мерење врши се са минималном

јачином струје и у врло кратком интервалу да би се на најмању меру svelo загревање узорка у односу на температуру термостата. Рачуна се средња вредност отпора топле жице и смешта у матрицу као почетна вредност отпора, што је величина значајна за каснији прорачун топлотне проводности. Следеће стање програма поставља (chooser) вредност дигиталних излаза аквизиционог система према жељеној вредности јачине струје импулса за загревање топле жице. Пре стања за мерење успоставља се (enabler), а након мерења прекида (disabler) ток струје кроз топлу жицу, такође постављањем одговарајућих стања дигиталних излаза. Током мерења (measurer), које траје 2 секунде, фреквенцијом 50 узорака у секунди прикупи се по 100 вредности падова напона на крајевима топле жице и на стандардном отпорнику. Количник вредности напона на топлој жици и стандардном отпорнику помножен вредношћу стандардног отпорника даје вредност електричног отпора топле жице – при сваком струјном импулсу измери се 100 вредности отпора што омогућује одређивање брзине загревања топле жице. Ових 100 вредности програмски се затим уносе у матрицу (appendor) ради чувања и каснијег прорачуна. Трајање овог програмског стања одређено је од корисника, уношењем одговарајућег броја милисекунди на командном панелу програма. Када следеће стање програма повећа за 1 број извршених итерација и евентуално ниво јачине струје импулса (incrementor), проверава се да ли је мерење завршено, тј, да ли је извршен задати број итерација кроз све задате нивое јачине струје грејања (return?).

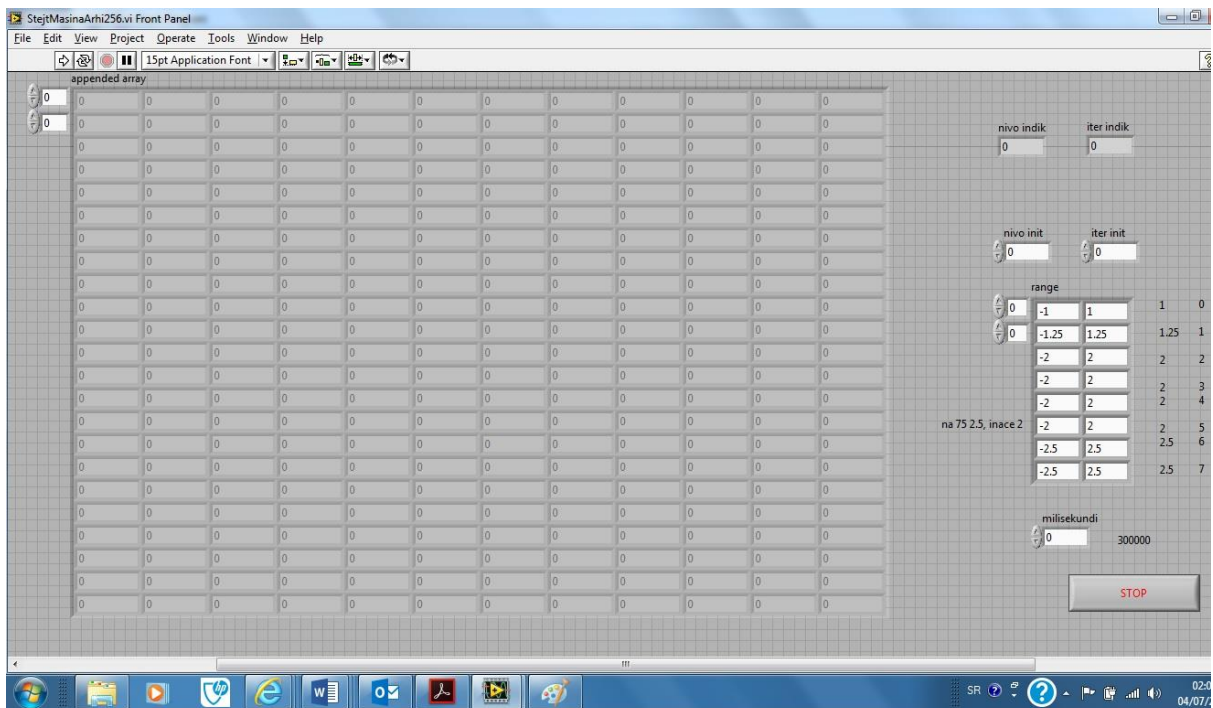
Уколико то није случај, извршавање програма се враћа у рутину за мерење почетног отпора топле жице (R0measurer) и понавља се исти след догађаја. Уколико су извршена сва мерења, вредности дигиталних излаза се постављају на логичке јединице (HIGH), чиме се серија мерења завршава (ender). Сви прикупљени подаци смештени су у једну матрицу, коју последње стање програма смешта у датотеку (logger) чији је назив унапред одређен. Извршавање програма се након тога завршава (the end).

На слици 5.7 је изглед екрана командног панела програма за управљање апаратуром, а на сликама 5.8 – 5.18 приказана су сва стања програма.



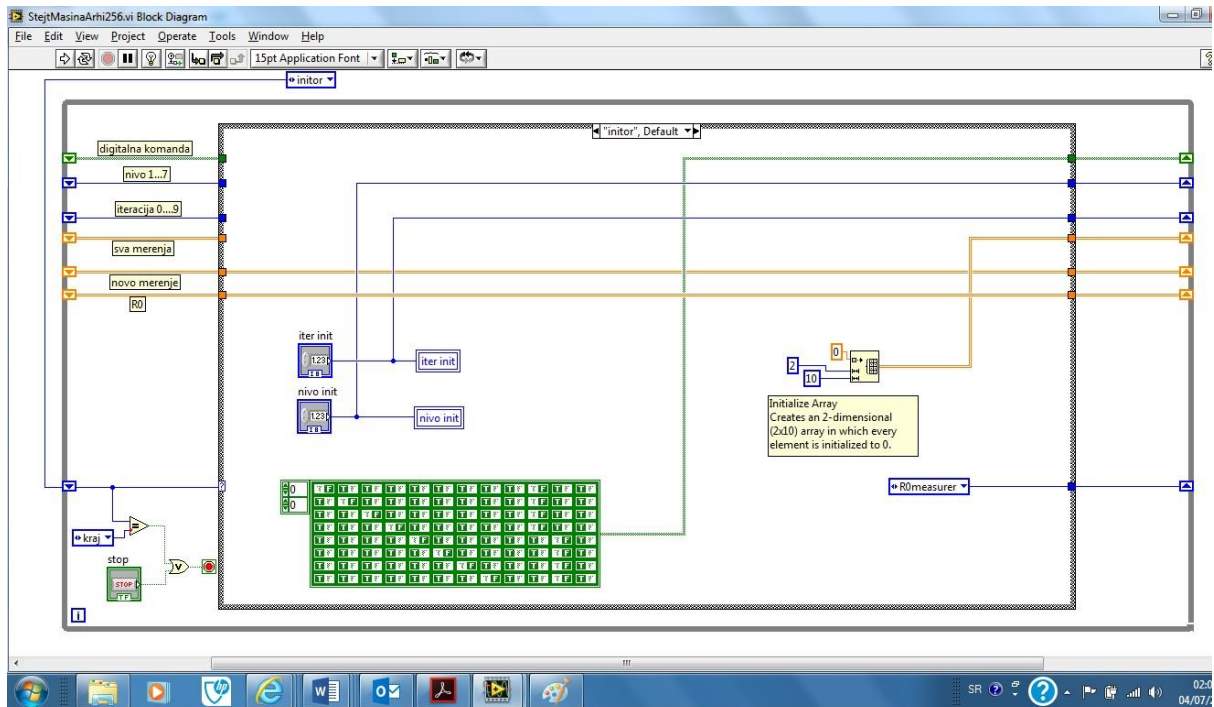
Слика 5.6 Алгоритам рада програма за управљање експерименталном апаратуром, прикупљање, иницијалну обраду и чување података

На командном панелу (слика 5.7) су графички елементи за унос променљивих које утичу на начин извршавања програма односно конфигуришу експеримент: који ниво јачине струје ће бити коришћени при мерењу (nivo init), број итерације (iter init), мерни опсег аквизиционог система на сваком нивоу јачине струје (range) и трајање паузе између струјних импулса (milisekundi). Највећи део командног панела је матрица димензија 12×23 поља, на којој се могу прегледати прикупљени подаци, сигнали пада напона на топлој жици и стандардном отпорнику, већ у току извршавања програма.



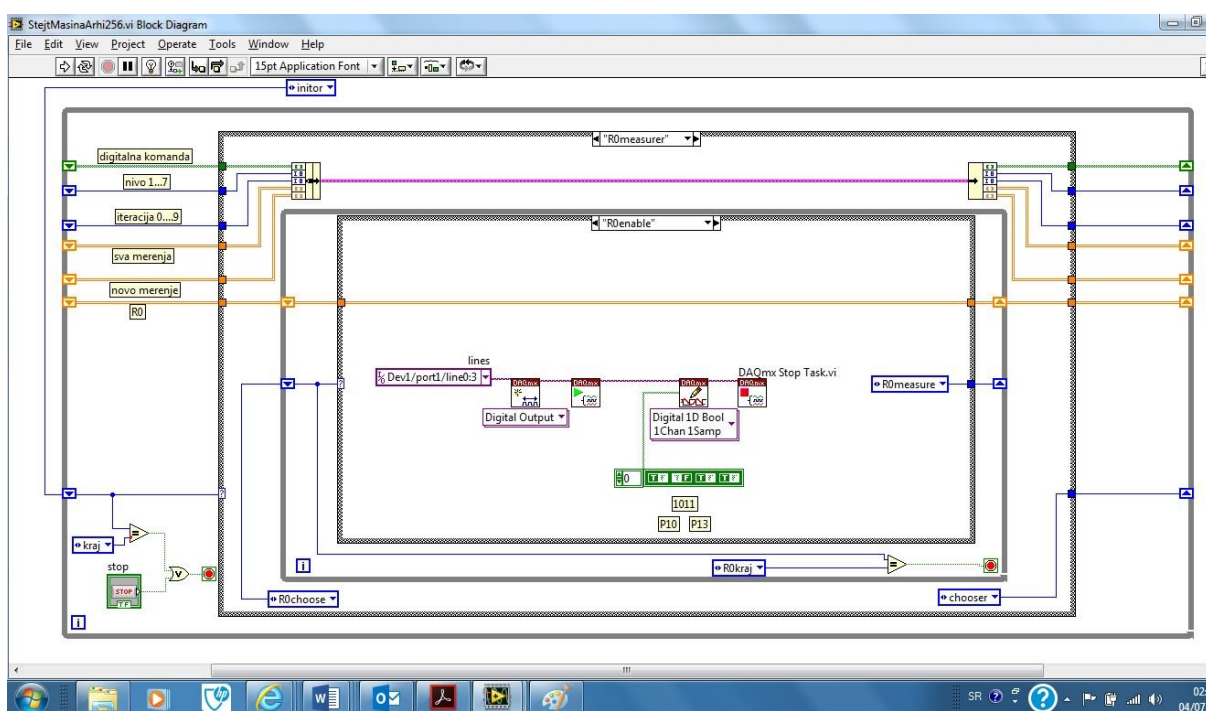
Слика 5.7 Командни панел програма

Параметри програма које корисник уноси у командни панел програма: нивои јачине струје, број итерација, трајање паузе између импулса и други користе се при иницијализацији скаларних и векторских променљивих величина које управљају извршењем програма (слика 5.8).



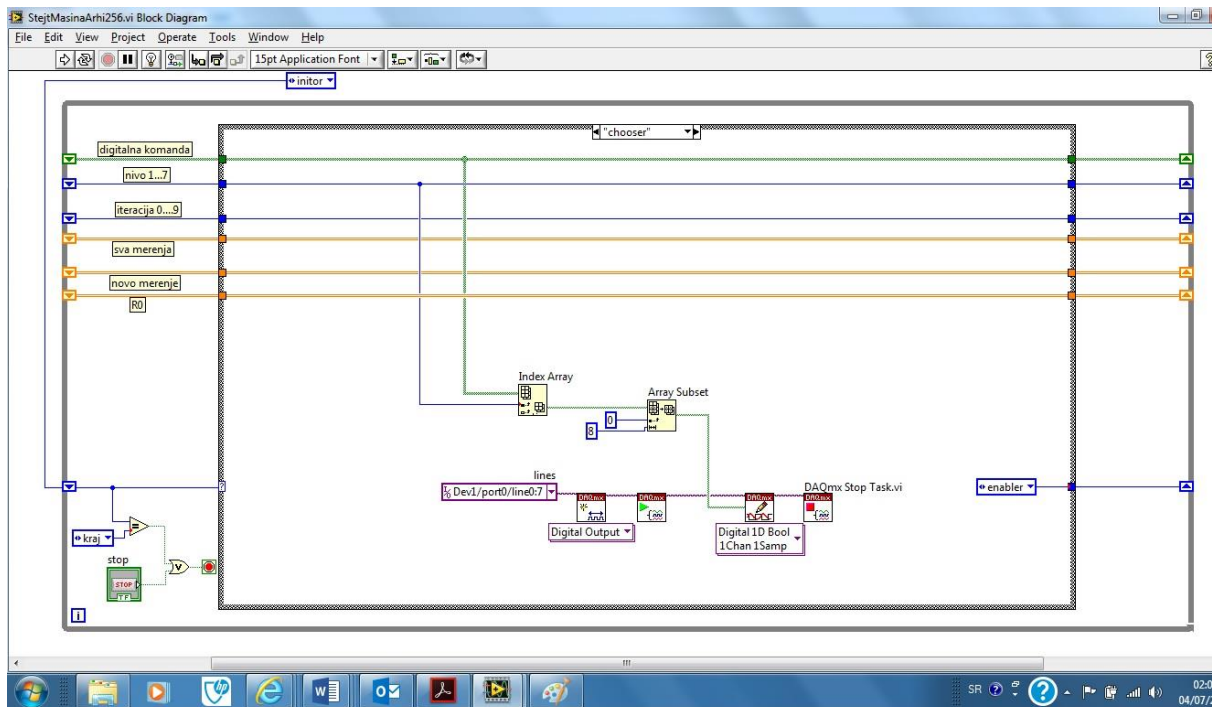
Слика 5.8 Стање *initor* - иницијализација параметара програма

Рутина за мерење почетне вредности отпора топле жице (слика 5.9) покреће мерење које траје 0.1s и измери се 100 вредности отпора топле жице фреквенцијом од 1000 узорака у секунди. Мерење се врши са минималном јачином струје и у врло кратком интервалу, да би се на најмању меру свело загревање узорка течности, чије је температурно поље хомогено, на температури термостата. Рутина израчунава средњу вредност отпора топле жице и смешта је у матрицу као почетну вредност електричног отпора, што је величина значајна у каснијем прорачуну топлотне проводности.



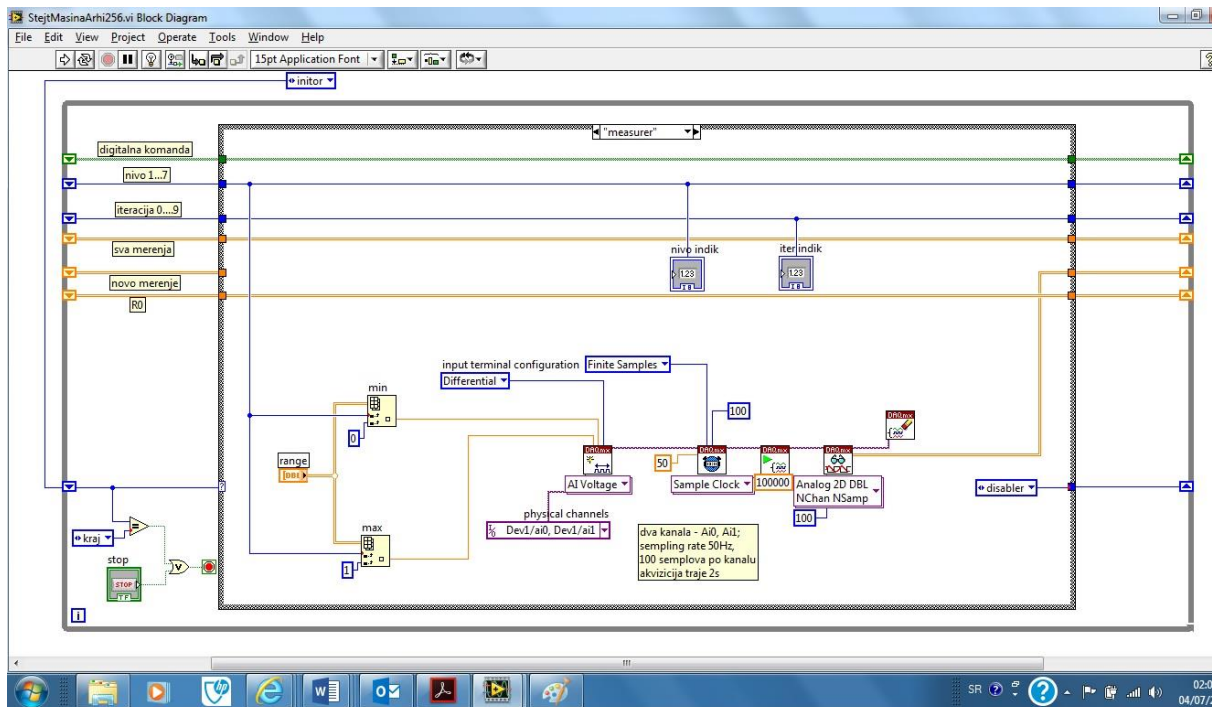
Слика 5.9 Стање *R0measurer* - рутина за мерење почетне вредности отпора топле жице

Постављањем одговарајуће бинарне речи на дигиталне портове аквизиционог система, претходно конфигуриране као дигиталне излазе, одређује се жељена вредност јачине струје импулса за загревање топле жице (слика 5.10).



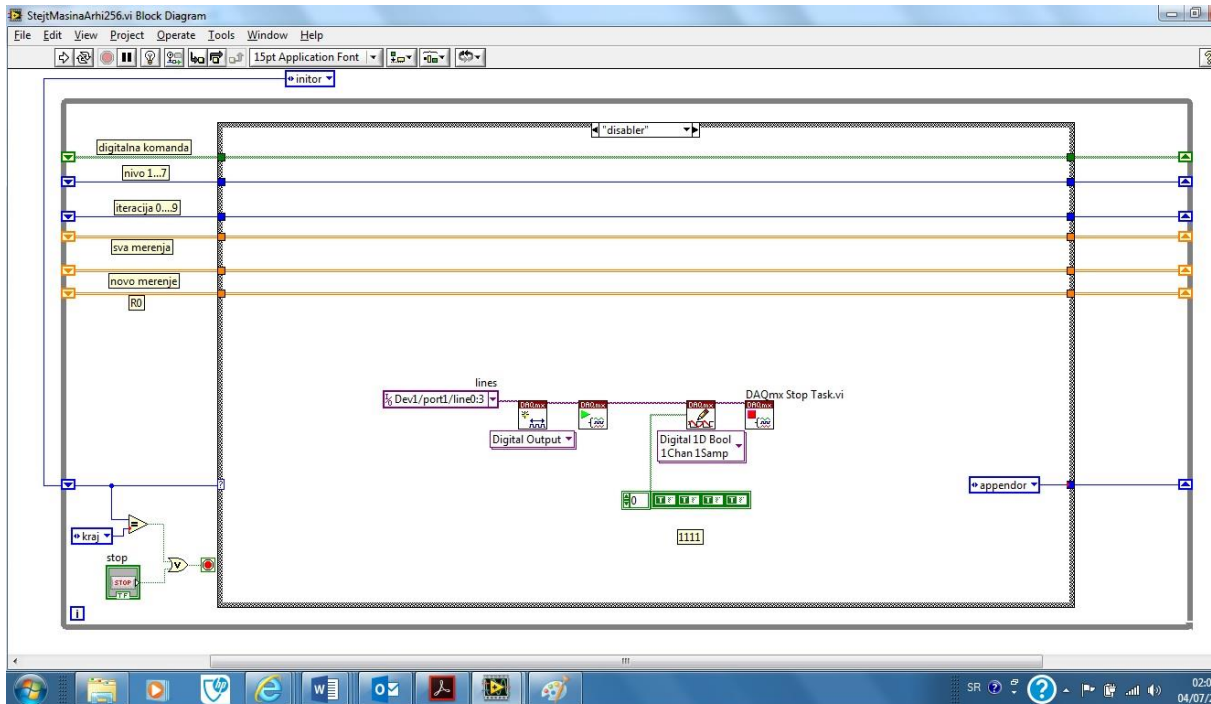
Слика 5.10 Стање *chooser* – бира вредност јачине струје импулса

Током аквизиције података које траје 2 секунде, фреквенцијом од 50 узорака у секунди прикупи се по 100 вредности пада напона на крајевима топле жице и на стандардном отпорнику, на аналогним улазима 0 и 1. Количник вредности напона на топлој жици и стандардном отпорнику помножен вредношћу стандардног отпорника даје вредност електричног отпора топле жице – при сваком струјном импулсу измери се 100 вредности отпора што омогућује одређивање брзине загревања топле жице (слика 5.12).



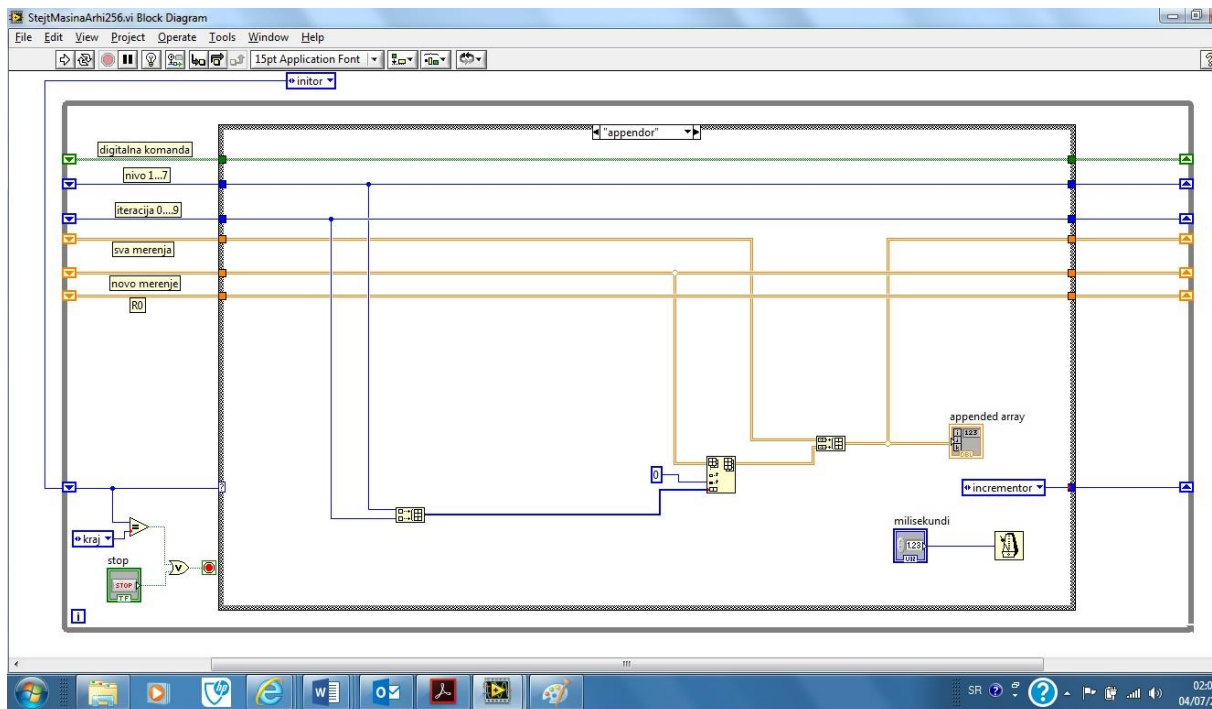
Слика 5.12 Стање *measurer* – програмирана аквизиција података о паду напона на топлој жици и стандардном отпорнику

У стању *disabler* поставља се дигитални излаз који прекида ток струје кроз топлу жицу (слика 5.13).



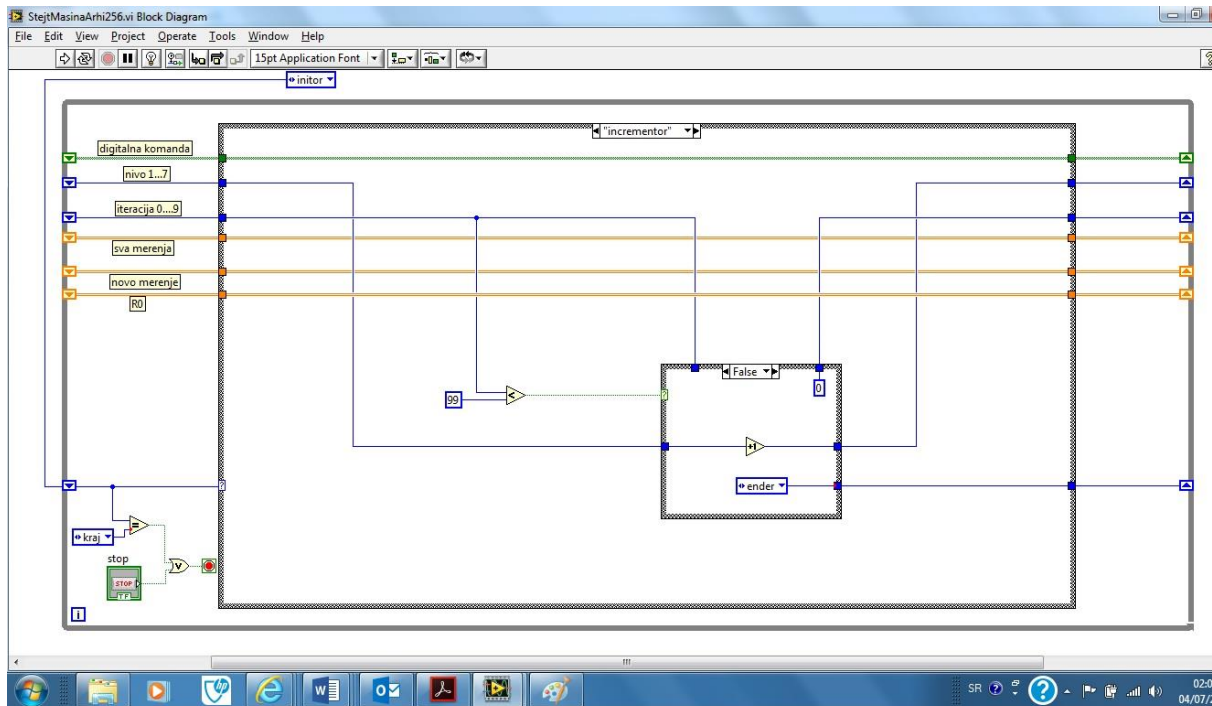
Слика 5.13 Стање *disabler* - крај струјног импулса за загревање топле жице

Две стотине (200) измерених вредности пада напона програмски се уносе у матрицу ради чувања и каснијег прорачуна. Трајање овог програмског стања (слика 5.14) у току којег се не мери, али се температурно поље у узорку хомогенизује и враћа на почетну вредност – температуру термостата, одређено је од стране корисника, уношењем одговарајућег броја милисекунди на командном панелу програма.



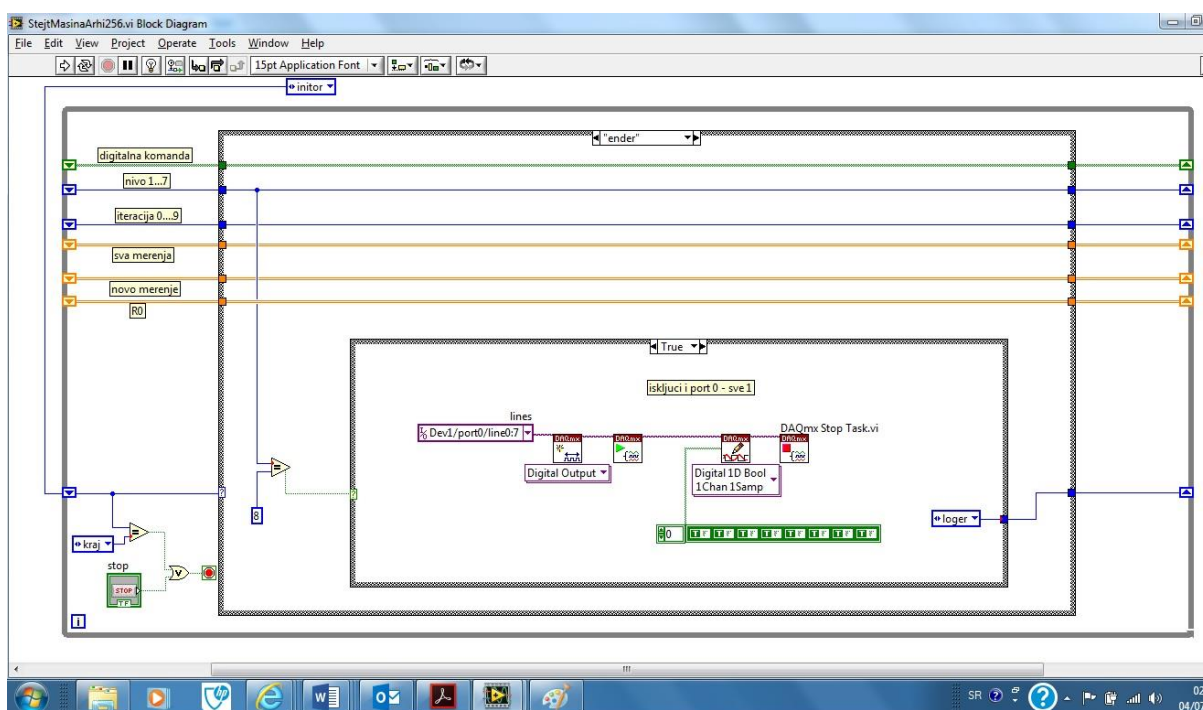
Слика 5.14 Стање *appendor* – новоизмерени подаци уносе се у матрицу која садржи све измерене вредности

Бројачи итерација и нивоа, приказани у горњем десном углу контролног панела на слици 5.7, су неопходни да би програм мерења извршио задати број понављања на задатим нивоима јачине струје грејања. Након инкрементовања броја извршених итерација и евентуално броја нивоа јачине струје импулса, проверава се да ли је мерење завршено, тј, да ли је извршен задати број итерација кроз све задате нивое јачине струје грејања. То је „return?“ тест у алгоритму на слици 5.6, који се налази у стању *incrementor* (слика 5.15).



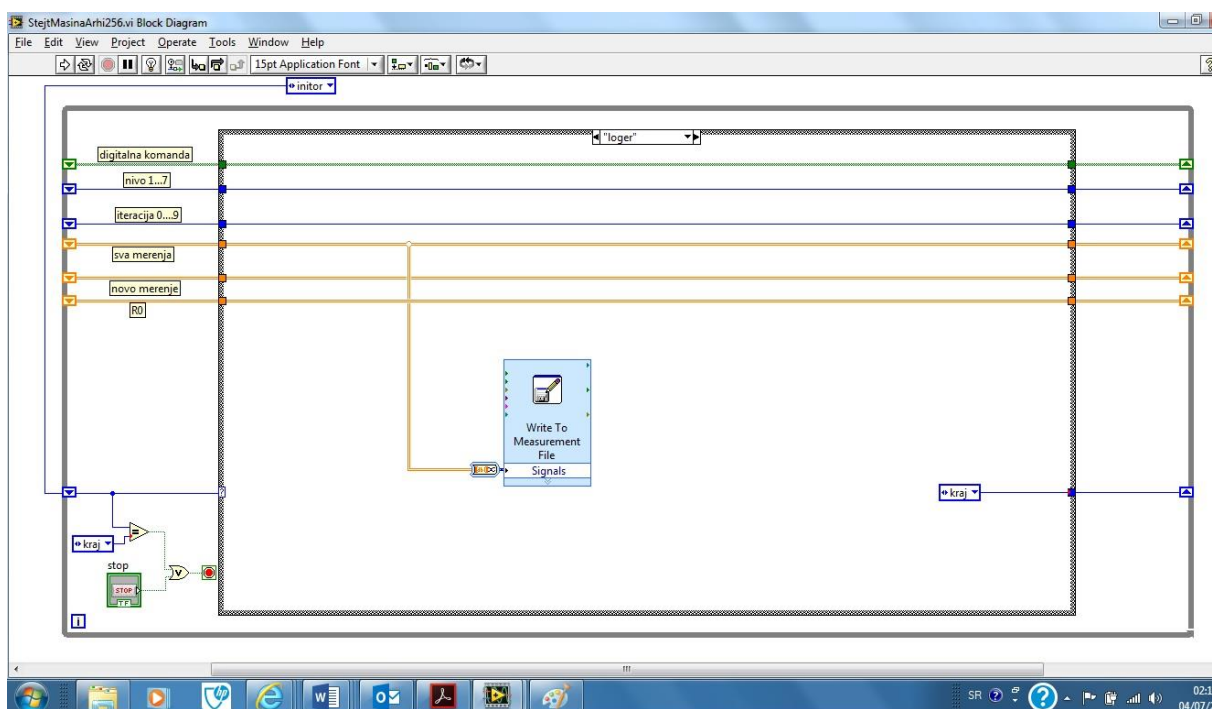
Слика 5.15 Стање *incrementor* – повећава за 1 број итерација и, када програм прође кроз задати број итерација, повећава за 1 број нивоа (јачине струје импулса)

Уколико нису извршена сва мерења, извршавање програма се враћа у рутину за мерење почетног отпора топле жице (*R0measurer*) и понавља се исти след догађаја, односно још један пролаз кроз стања програма. Ако су међутим извршена сва мерења, вредности дигиталних излаза се постављају на логичке јединице (HIGH), чиме се серија мерења завршава (слика 5.16).



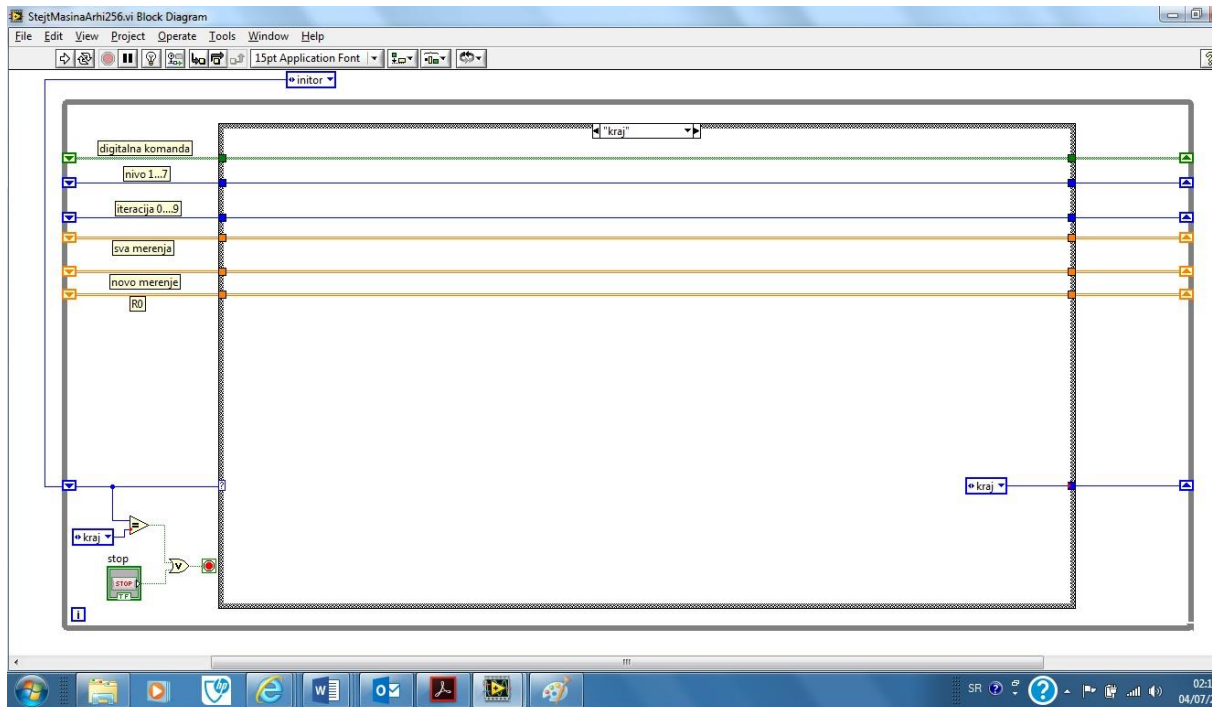
Слика 5.16 Стање *ender* – завршава се циклус мерења, дигитални излаз се поставља у искључено стање тј. искључује се струја грејања.

Сви прикупљени подаци смештени су у једну матрицу, коју последње стање програма смешта у датотеку на чврстом диску, чији је назив унапред одређен (слика 5.17). Датотека се може отворити из програма MS Excel, у коме се врши даља обрада података.



Слика 5.17 Стање *loger* – чување прикупљених података за каснију обраду

Стање *the end* (слика 5.18) означава завршну тачку извршења програма.



Слика 5.18 Стање *the end* - извршавање програма се прекида.

5.2.3 Обрада резултата мерења

На основу података прикупљених на сваком од 6 стабилних нивоа температуре узорка израчунава се по 100 вредности топлотне проводности. За обраду прикупљених података користи се стандардна *Microsoft Office* апликација за табеларне прорачуне – *Excel*.

На почетку се сви подаци прикупљени и генерисани током мерења на једној температури уносе у *Excel* датотеку. За све прорачуне користи се једна образац-датотека (*template*) у коју се током обраде уносе подаци добијени мерењем. Датотека се састоји из четири радне листе (*worksheet*). Прва радна листа садржи сирове податке као архива. Друга радна листа, у коју се подаци копирају, служи само као извор података за даљи прорачун, у њој су подаци идентични као и у првој листи. Трећа листа садржи колоне које су заједничке за све импулсе: редни број узорка, време у секундама, бездимензиона колона природног логаритма времена. Затим се у листи налазе групе података за сваки од 100 (сто) импулса: прво необрађени подаци пада напона на стандардном отпорнику V_s и топлој жици V_w , а затим и следећи израчунати подаци: електрични отпор топле жице

$$R_w = \frac{V_w}{V_s} R_s \quad (5.6)$$

где је $R_s = 9.60 \Omega$ електрични отпор стандардног отпорника; затим промена температуре топле жице током струјног импулса, која се израчунава на основу промене њеног електричног отпора по формули

$$\Delta T = \frac{R_w - R_{w0}}{\sigma R_{w0}} \quad (5.7)$$

где је σ температурни коефицијент електричног отпора, а R_{w0} почетна вредност електричног отпора топле жице и најзад топлотни флуks по јединици дужине

$$q = \frac{V_w^2}{L_w R_{w0}} \quad (5.8)$$

где је L_w дужина топле жице. Затим се на основу ручно унетих граница приближно линеарног дела зависности промене температуре топле жице од логаритамског времена прорачунава нагиб линеарне интерполације, односно нумеричка вредност извода $d\Delta T/d(\ln(t))$ и средња вредност топлотног флукса по јединици дужине за интервал линеарности, а коначно и вредност топлотне проводности течности, као

$$k = \frac{q}{4\pi \frac{d\Delta T}{d\ln(t)}} \quad (5.9)$$

Један узорак течности одржава се на 6 температура: 25, 30, 35, 40, 45 и 50 °C, и на свакој од тих температура горе описаним поступком добија се 100 измерених вредности топлотне проводности.

Резултат мерења топлотне проводности течности у функцији температуре је крива интерполирана кроз ових 600 експериментално измерених вредности у датом интервалу температура.

Мерна несигурност мерења топлотне проводности течности реализованом апаратуром за методу нестационарне топле жице је процењена у складу са упутством за изражавање мерне несигурности (GUM) [107]. Детаљан прорачун компонената мерне несигурности и проширене мерне несигурности експерименталне апаратуре за мерење топлотне проводности течности методом нестационарне топле жице дат је у Прилогу.

5.3 Карактеристике и начин рада вискозиметра *Anton Paar SVM 3000*

Мерења вискозности у оквиру овог рада извршена су коришћењем ротирајућег *Stabinger* вискозиметра *Anton Paar SVM 3000* (слика 5.19). Мерење је на овом вискозиметру засновано на модификованом Couette принципу. Спољни цилиндар је брзо-ротирајући, унутрашњи мерни цилиндар је спорије ротирајући. Вискозиметар *Anton Paar SVM 3000*, уз динамичку вискозност, може да мери и густину, као и кинематску вискозност чистих течности или течних смеша. У Табели 5.2 дате су његове техничке карактеристике.



Слика 5.19 Вискозиметар *Anton Paar SVM 3000*

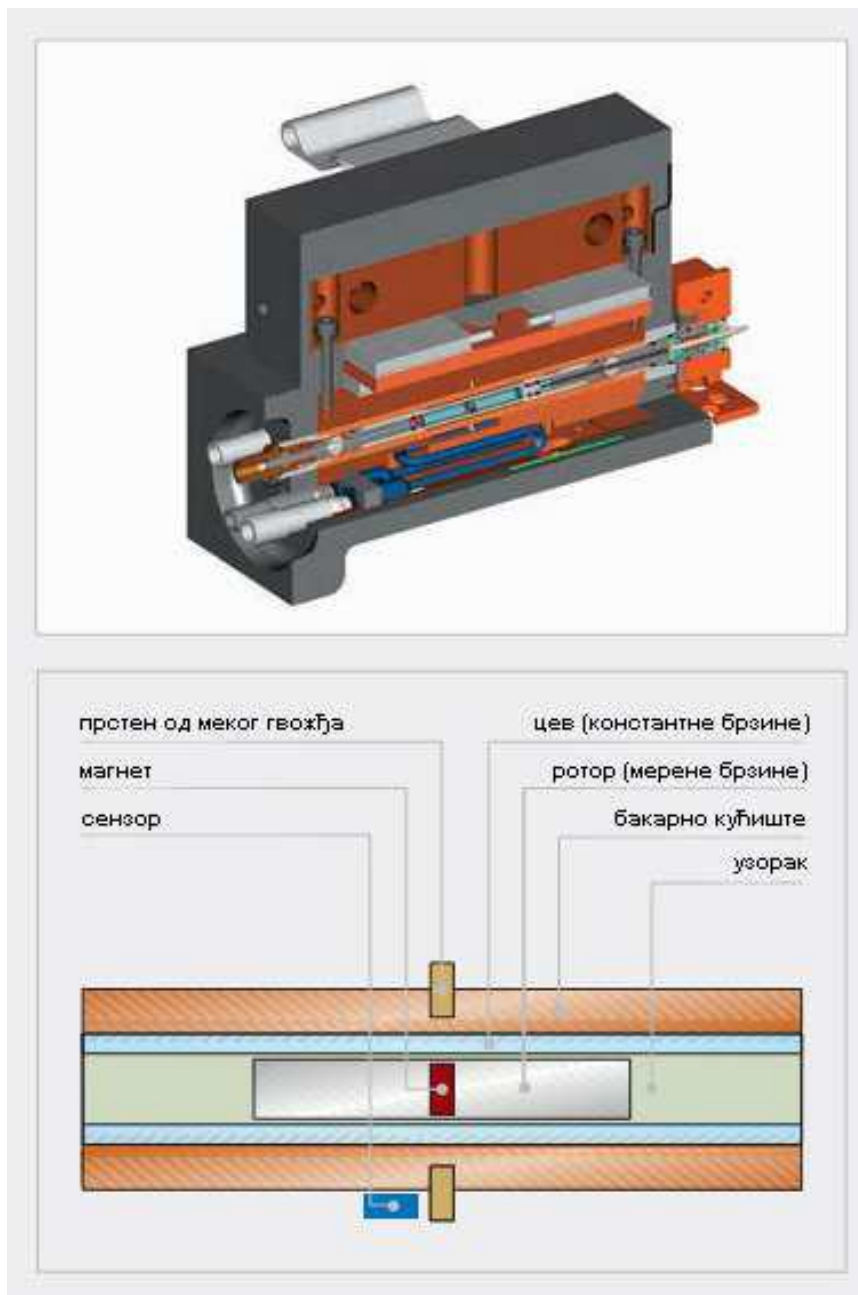
Табела 5.2 Техничке карактеристике вискозиметра *Anton Paar SVM 3000*

Опсег мерних и радних величина	
Динамичка вискозност (mPas)	0.2÷20000
Густина (g/cm ³)	0.65÷3
Температура (°C)	15÷105
Поновљивост	
Динамичка вискозност (%)	0.1
Густина (g/cm ³)	0.0001
Температура (°C)	0.005
Репродуктивност¹	
Динамичка вискозност (%)	0.35
Густина (g/cm ³)	0.0005 g/cm ³ за радни опсег 0.65÷1.5 g/cm ³ ; 0.0020 g/cm ³ изван наведеног опсега.
Температура (°C)	0.02

¹ За радни опсег мерних и радних величина

Мерење динамичке вискозности уређајем *Anton Paar SVM 3000* засновано је на мерењу обртног момента ротирајућег магнета зависног од угаоне брзине ротације. У цеви мерне ћелије испуњене узорком лебди мерни ротор са уграђеним магнетом. Ротирајући магнет веома брзо након почетка мерења достиже константну брзину, при чему се динамичка вискозност израчунава на основу угаоне брзине ротора (слика 5.20). У мерном уређају не постоји фриксиони лежај, што га чини неосетљивим на спољне вибрације.

Брза промена температуре мерења и термостатирање (помоћу *Peltier* термостата) могуће је услед изузетно мале запремине узорка. Интегрисано термоелектрично термостатирање обезбеђује високу прецизност температуре током мерења.



Слика 5.20 Мерна ћелија и принцип рада вискозиметра *Anton Paar SVM 3000*

5.4 Карактеристике и начин рада аутоматске ваге *Mettler Toledo AG 204*

Пре почетка мерења термофизичких карактеристика бинарне смеше неопходно је направити смешу одређеног састава. За справљање смеше коришћена је аутоматска вага *Mettler Toledo AG 204*, прецизности 1×10^{-7} kg, приказана на Слици 5.21. Смеше су прављене у стакленим посудама запремине око 30 cm³. Већи део смеше је коришћен за одређивање топлотне проводности, а мањи, код одређеног броја система, за мерење вискозности смеше. Празна и чиста посуда постави се на тас аналитичке ваге и изврши тарирање. У празан нормалан суд, помоћу шприца се убризга одређена маса прве чисте компоненте. Забележи се маса компоненте број један и поново изврши тарирање. Исти поступак се понавља и за другу компоненту, водећи при томе рачуна о количини коју треба додати за добијање одређеног састава смеше. Након убризгавања чистих компоненти, стаклена посуда се затвара чепом да не би дошло до испаравања компоненти и промене састава смеше и врши благо мешање док се не постигне хомогенизација. За бинарну смешу (бинарни систем) прављене су четири смеше са молским уделитема прве компоненте од 0.2 до 0.8, са кораком 0.2 тако да покривају целокупан концентрациони опсег.



Слика 5.21 Аутоматска вага *Mettler Toledo AG 204*

5.5 Избор чистих супстанци и бинарних система

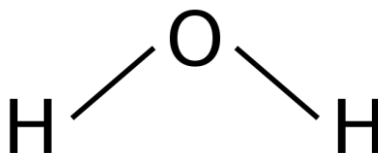
Експериментална мерења топлотне проводности су најпре обухватила тестирање апаратуре супстанцама за које постоје поуздани експериментални подаци, води и толуену, а затим су извршена мерења за 6 чистих супстанци и 5 бинарних смеша. У оквиру ове дисертације одређена је топлотна проводност следећих чистих течности:

- Вода
- Толуен
- Моноетаноламин (МЕА)
- Тетраетилен гликол диметил етар (TEGDME)
- 1-Метил-2-пиролидон (NMP)
- Полиетилен гликол 200 (PEG 200)
- Полиетилен гликол 400 (PEG 400)
- 1-Етил-3-метил-имидазолијум етил сулфат ([EMIM][EtSO₄]).

Истраживање је обухватило одређивање топлотне проводности и у неким случајевима динамичке вискозности следећих бинарних смеша:

- МЕА + TEGDME
- МЕА + PEG 200
- МЕА + PEG 400
- [EMIM][EtSO₄] + PEG 200
- [EMIM][EtSO₄] + PEG 400.

Вода је безбојна течност, без мириса и укуса. Структурна формула воде дата је на слици 5.22.



Слика 5.22 Структурна формула воде

Пошто молекул воде није линеаран и атом кисеоника има већу електронегативност од атома водоника, атом кисеоника носи благи негативан набој, док су атоми водоника незнатно позитивни. Резултат тога је поларни молекул воде са

електричним диполним моментом. Молекул воде такође може да формира необично велики број интермолекуларних водоничних веза (четири) за молекуле његове величине. Ови фактори доводе до јаких привлачних сила између молекула воде, што доводи до високог површинског напона и капиларних сила воде. Вода је добар поларни растварач и често се назива универзални растварач. Супстанце које се растварају у води, нпр соли, шећери, киселине, базе и неки гасови - посебно кисеоник и угљен диоксид (карбонација) - су познати као хидрофилне супстанце, док су оне који се не мешају са водом (нпр. масти и уља), познате као хидрофобне материје. Вода је мешљива са многим течностима, као што је етанол, у свим пропорцијама и формира једну хомогену течност. С друге стране, вода и већина уља су немешљиви и најчешће формирају слојеве са најмање густом течношћу као горњим слојем, а најгушћи слој је на дну.

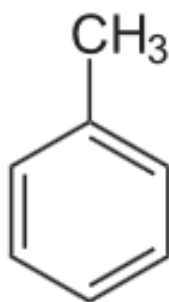
Вода формира азеотроп са многим другим растварачима.

Чиста вода има ниску електричну проводност, која се повећава са растварањем мале количине јонског материјала као што је натријум хлорид.

Вода високе чистоће коришћена је као стандардни референтни материјал – течност са врло прецизно измењеном топлотном проводношћу – за валидацију мерне апаратуре [29].

Толуен [108] је безбојна течност, карактеристичног мириса и немешљива са водом. Толуен је моно-супституисани дериват бензена, који се састоји од метил (CH_3) групе везане са фенил групом. Стога је његов IUPAC системски назив метилбензен. Толуен је ароматични угљоводоник.

Структурна формула толуена приказана је на слици 5.23



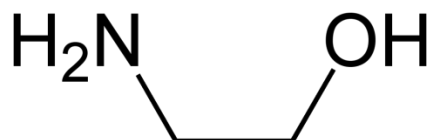
Слика 5.23 Структурна формула толуена

Толуен је у широкој употреби као индустријска сировина и растварач. Продаја толуена на светском нивоу 2013. године достигла је око 24.5 милијарде америчких долара.

Толуен је уобичајени растварач за боје, разређиваче боја, силиконских заптивача, многих хемијских реагенса, гуме, штампарског мастила, лепила, лакова, средстава за штављење коже и за дезинфекцију. Толуен се може користити као октански појачивач у бензинским горивима за моторе са унутрашњим сагоревањем.

Толуен високе чистоће коришћен је као стандардни референтни материјал – течност са врло прецизно измењеном топлотном проводношћу – за валидацију мерне апаратуре [30].

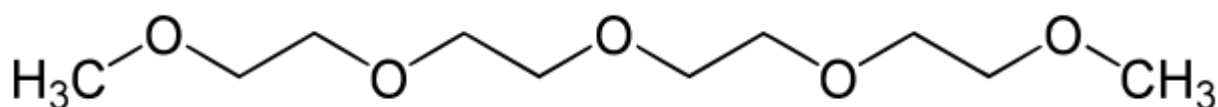
Моноетаноламин (МЕА) [109] безбојна, вискозна течност, непријатног мириса који подсећа на амонијак. Припада групи аминоалкохола тј. истовремено је и примарни амин и примарни алкохол. Структурна формула моноетаноламина приказана је на слици 5.24.



Слика 5.24 Структурна формула моноетаноламина

Главна примена моноетаноламина је у поступцима пречишћавања димних гасова, али се такође користи као сировина при производњи детерџената, инхибитора корозије, емулгатора, као и у фармацеутској индустрији.

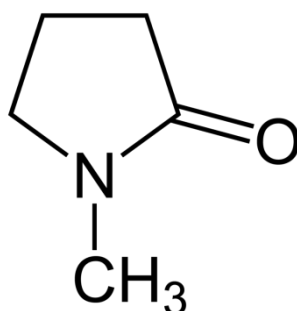
Тетраетилен гликол диметил етар (TEGDME) [110] је термички и хемијски стабилан поларни растварач са високом температуром кључања, који се између осталог користи у производњи литијум-јонских батерија. Користи се у регенеративним поступцима за уклањање SO₂ из димних гасова, иако има ниску селективност за сумпордиоксид у односу на друге гасовите компоненте димног гаса. Структурна формула TEGDME дата је на слици 5.25.



Слика 5.25 Структурна формула тетраетилен гликол диметил етра

1-Метил-2-пиролидон (NMP) [111] има пожељне особине за примену у процесној и петрохемијској индустрији: слабо је испарљив услед високе температуре кључања, није запаљив и релативно је ниске токсичности. Користи се као растварач низа хемикалија, између осталих и полимера. Налази примену у производњи пољопривредних препарата, боја, пластификатора, као и у фармацеутској индустрији.

Има добру особину селективности према SO₂, услед чега се индустријски примењује у процесу *Lurgi Purisol*. Структурна формула NMP приказана је на слици 5.26.

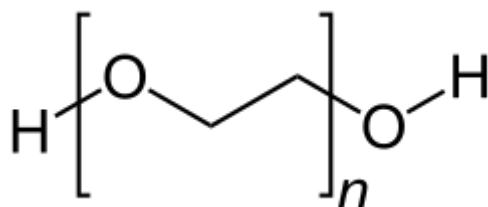


Слика 5.26 Структурна формула 1-метил-2-пиролидона

Полиетилен гликол 200 и полиетилен гликол 400 (PEG 200, PEG 400) [112, 113] спадају у групу биоразградивих и нетоксичних полимера. Молекули полиетилен гликола међусобно и са другим молекулима формирају водоничне везе, с обзиром да су добри протон донори и акцептори. Практична примена полиетилен гликола је врло широка и користе се

- за конзервирање предмета од дрвета
- као састојак производа за личну хигијену, ако што су креме и пасте за зубе,
- као адитиви храни,
- у био-техници и био-медицини и
- у енергетици и индустрији као растварач за пречишћавање димних гасова.

Чисти полиетилен гликоли или у смеши са другим хемијским једињењима могу се користити као апсорбенти у регенеративним поступцима, пошто као главну предност имају задовољавајућу способност апсорпције и десорпције SO₂. Структурна формула полиетилен гликола приказана је на слици 5.27.

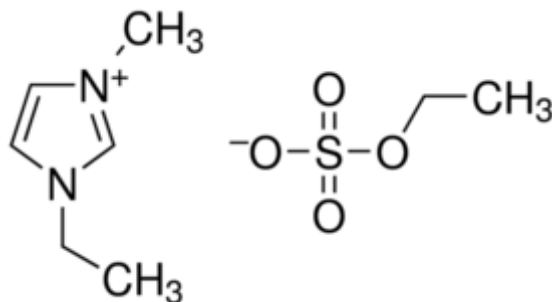


Слика 5.27 Структурна формула полиетилен гликола

1-Етил-3-метил-имидазолијум етил сулфат је јонска течност ([EMIM][EtSO₄]) [114]. Јонске течности су класа хемијских једињења која у последње време закупају све веће интересовање научне и стручне јавности, разлог томе су изузетна својства која омогућавају широку практичну примену. Својства која издвајају јонске течности од других хемијских једињења су:

- ниска температура топљења,
- на собној температури су течности,
- имају низак или занемарљив напон паре,
- термостабилност и
- представљају еколошке раствараче.

Јонске течности су соли, које се састоје од јонских парова (катјона и анјона) различитих физичких својстава и течног агрегатног стања на собној температури. Структурна формула јонске течности [EMIM][EtSO₄] приказана је на слици 5.28.



Слика 5.28 Структурна формула 1-етил-3-метил-имидазолијум етил сулфата

Различитим комбинацијама катјона и анјона може се добити велики број јонских течности са подешеним термофизичким својствима, за одређене практичне индустријске потребе.

Преглед чистих супстанци коришћених у истраживању, укључујући и назив произвођача и специфицирану чистоћу дат је у Табели 5.3, док су њихове основне физичке карактеристике: моларна маса (M), нормална температура кључања (T_b), критична температура (T_c), диполни моменат (μ_D) и фактор ацентричности (ω), приказане у Табели 5.4.

Табела 5.3 Преглед чистих супстанци коришћених у истраживању

Супстанца	Хемијска формула	Произвођач	Чистоћа
Толуен	C_7H_8	Merck	$\geq 99.5\%$
Моноетаноламин	C_2H_7NO	Merck	$\geq 99.5\%$
Тетраетилен гликол диметил етар	$C_8H_{18}O_4$	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$
1-метил-2-пиролidon	C_5H_9NO	Merck	$\geq 99\%$
Полиетилен гликол 200	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	Acros Organics	-
Полиетилен гликол 400	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	Acros Organics	-
1-Етил-3-метилимидазилијум етил сулфат	$C_8H_{16}N_2O_4S$	Merck	$\geq 99\%$

Табела 5.4 Физичке особине чистих супстанци коришћених у истраживању

Супстанца	M , kg/kmol	T_b , К	T_c , К	μ_D , D	ω
Толуен	92.1402	383.75	591.8	0.375	0.2632
Вода	18.015	373.2	647.3	1.8	0.344
NMP	99.1311	475.15	722	4.09	
MEA	61.08	443.2	614	2.37	0.864
TEGDME	222.2787	548.15	705	2.45	0.9652
PEG 200	200.00	565.0	726.6	3.06-3.94	1.1467
PEG 400	400.00	685.7	839.4	3.70-4.96	0.9844
[EMIM][EtSO ₄]	236.2886	712.7	1067.5	-	0.3744

6. РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ МЕРЕЊА

На почетку овог поглавља табеларно су приказани резултати мерења топлотне проводности референтних материјала, дејонизоване дестиловане воде и толуена, у Табели 6.1. Сврха ових мерења је валидација експерименталне мерне апаратуре, софтвера и процедуре, као и провера прецизности резултата мерења на чистим супстанцама чија је топлотна проводност прецизно утврђена и публикована. Одступања измерених вредности од литературних не прелазе 3%, што је конзистентно са вредношћу мерне несигурности мерне апаратуре од 4%, прорачунатом у Прилогу.

Следи табеларни приказ резултата мерења топлотне проводности (Табела 6.1) и вискозности (Табела 6.2) чистих течности: 1-метил-2-пиролидона (NMP), моноетаноламина (MEA), тетраетилен гликол диметил етра (TEGDME), полиетилен гликола (PEG 200), полиетилен гликола (PEG 400) и јонске течности 1-Етил-3-метил-имидазолијум етил сулфата ([EMIM][EtSO₄]).

Табеларно су приказани резултати експерименталног мерења топлотне проводности и вискозности и промене ових величина при мешању за три бинарна система: MEA+TEGDME (Табела 6.3 и Табела 6.8), MEA+PEG 200 (Табела 6.4 и Табела 6.9), MEA+PEG 400 (Табела 6.5 и Табела 6.10), као и резултати експерименталног мерења топлотне проводности и промене топлотне проводности при мешању за два бинарна система [EMIM][EtSO₄]+PEG 200 (Табела 6.6 и Табела 6.11) и [EMIM][EtSO₄]+PEG 400 (Табела 6.7 и Табела 6.12).

На крају поглавља су графички приказане зависности топлотне проводности од молског удела, температуре и промене топлотне проводности од молског удела, а затим зависности вискозности од молског удела, температуре и промене вискозности од молског удела, за све испитиване системе.

Процентуално одступање експериментално утврђених вредности од прорачунатих величина израчунато је формулом:

$$PD(Y) = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}}{Y_{\text{exp}}} \right|_i \quad (6.1)$$

6.1 Резултати мерења топлотне проводности и вискозности референтних и чистих течности

Табела 6.1 Топлотна проводност чистих супстанци у испитиваном температурном опсегу

Супстанца	T , К	$\lambda_{lit}/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\lambda_{exp}/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	PD , %
Толуен	298.15	0.1310 [30]	0.135	3.0
	308.15	0.1280 [30]	0.130	2.4
	318.15	0.1250 [30]	0.127	2.9
Дејонизована, дестилована вода	298.15	0.6064 [29]	0.616	2.8
	308.15	0.6225 [29]	0.633	3.0
	318.15	0.6363 [29]	0.649	2.2
NMP	298.15	-	0.1629	-
	303.15	-	0.1634	-
	308.15	-	0.1639	-
	313.15	-	0.1644	-
	318.15	-	0.1649	-
	323.15	-	0.1654	-
MEA	298.15	0.2399* [115]	0.2349	2.1
TEGDME	298.15	0.1615 [116]	0.1649	2.1
	323.15	0.1557 [116]	0.1596	2.4
PEG 200	303.15	0.199 [117]	0.2017	1.3
	313.15	0.202 [117]	0.2010	0.5
	323.15	0.206 [117]	0.2003	2.8
PEG 400	303.15	0.197 [117]	0.1936	1.8
	313.15	0.200 [117]	0.1946	2.8

	323.15	0.204 [117]	0.1956	4.3
[EMIM][EtSO ₄]	303.15	0.1872 [118]	0.1808	3.5
		0.185 [119]		2.3
		0.181** [120]		0.1
	313.15	0.1840 [118]	0.1795	2.5
		0.185 [119]		3.1
		0.181** [120]		0.8
	323.15	0.1833 [118]	0.178	3.0
		0.179** [120]		0.6

* вредност израчуната из препорученог полинома

** вредности на 293 K, 303 K и 313 K

Табела 6.2 Вискозности чистих супстанци у испитиваном температурном опсегу

Супстанца	T , K	η_{lit} /mPa·s	η_{exp} /mPa·s	PD , %
МЕА	298.15	18.95 [121]	18.883	0.4
	303.15	14.05 [121]	14.945	6.0
		15.1940 [122]		1.7
		15.1088 [123]		1.1
	313.15	9.95 [121]	9.8552	1.0
		10.0283 [122]		1.8
		10.0209 [123]		1.7
	323.15	6.9463 [122]	6.8946	0.7
		6.9715 [123]		1.1
	TEGDME	298.15	3.313 [124, 125]	3.3316
3.394 [126]				1.9
303.15		2.9478 [127]	2.9650	0.6

Mr Andrej Stanimirović – Докторска дисертација

	308.15	2.731 [125]	2.6570	2.8
	318.15	2.217 [125]	2.1791	1.7
	323.15	2.0037 [128]	1.9902	0.7
PEG 200	298.15	48.157 [129]	51.872	7.2
	303.15	37.682 [130]	40.557	7.1
		42.0 [117]		3.6
	313.15	28.4 [117]	26.045	9.0
	323.15	19.7 [117]	17.922	9.9
PEG 400	298.15	92.797 [129]	90.308	2.8
		94.4 [130]		4.5
		89.73 [131]		0.6
		84.71 [132]		6.2
	303.15	71.776 [129]	69.851	2.8
		69.1 [130]		1.1
		69.89 [131]		0.1
	308.15	55.6 [130]	55.160	0.8
		49.54 [131]		10.2
		51.66 [132]		6.3
	313.15	44.4 [130]	44.267	0.3
		44.77 [131]		1.1
	318.15	34.2 [130]	36.168	5.4
		39.90 [131]		10.3
		33.81 [132]		6.5
	323.15	25.7 [130]	30.027	14.4
		29.82 [131]		0.7

6.2 Резултати мерења топлотне проводности и вискозности бинарних система

Експериментално измерени подаци о топлотној проводности λ и вискозности η , као и израчунате вредности промене топлотне проводности $\Delta\lambda$ и вискозности $\Delta\eta$ при мешању за испитиване бинарне системе, на шест температура, $T = (298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15, 323.15)$ К и на атмосферском притиску, дати су у табелама 6.3 – 6.7.

Функције промене при мешању израчунате су на основу једначине:

$$\Delta Y = Y - \sum_{i=1}^2 x_i Y_i \quad (6.2)$$

у којој ΔY означава промену топлотне проводности $\Delta\lambda$ или вискозности $\Delta\eta$ при мешању, Y је особина мешавине, топлотна проводност или вискозност, док је Y_i топлотна проводност λ_i или вискозност η_i чисте компоненте.

Табела 6.3 Топлотна проводност, вискозност и одговарајућа промена при мешању за систем MEA+TEGDME у испитиваном температурном опсегу

x_1	$\lambda /$ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta\lambda /$ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\eta /$ mPa·s	$\Delta\eta /$ mPa·s
MEA(1) + TEGDME (2)				
298.15 K				
0.0000	0.1649	--	3.3316	--
0.2000	0.1736	-0.0053	3.5839	-2.8580
0.4000	0.1836	-0.0093	4.2943	-5.2579
0.6000	0.1895	-0.0175	5.8373	-6.8251
0.8000	0.1994	-0.0216	9.4298	-6.3429
1.0000	0.2349	--	18.883	--
303.15 K				
0.0000	0.1637	--	2.9650	--
0.2000	0.1723	-0.055	3.1636	-2.1974
0.4000	0.1825	-0.0096	3.7356	-4.0214
0.6000	0.1884	-0.0178	4.9658	-5.1872
0.8000	0.1983	-0.0221	7.7422	-4.8068
1.0000	0.2346	--	14.945	--
308.15 K				
0.0000	0.1627	--	2.6570	--
0.2000	0.1714	-0.0057	2.8153	-1.7293
0.4000	0.1812	-0.0101	3.2794	-3.1528
0.6000	0.1870	-0.0187	4.2697	-4.0501
0.8000	0.1972	-0.0226	6.4989	-3.7085
1.0000	0.2343	--	12.095	--
313.15 K				
0.0000	0.1617	--	2.4004	--
0.2000	0.1704	-0.0058	2.5233	-1.3681
0.4000	0.1801	-0.0104	2.8889	-2.4934
0.6000	0.1857	-0.0194	3.6801	-3.1932
0.8000	0.1962	-0.0232	5.4547	-2.9095
1.0000	0.2339	--	9.8552	--

Mr Andrej Stanimirović – Докторска дисертација

318.15 K				
0.0000	0.1606	--	2.1791	--
0.2000	0.1693	-0.0059	2.2786	-1.1085
0.4000	0.1790	-0.0109	2.5890	-2.0061
0.6000	0.1847	-0.0198	3.2522	-2.5509
0.8000	0.1953	-0.0237	4.7004	-2.3107
1.0000	0.2336	--	8.2191	--
323.15 K				
0.0000	0.1596	--	1.9902	--
0.2000	0.1682	-0.0061	2.0878	-0.8833
0.4000	0.1777	-0.0114	2.3461	-1.6059
0.6000	0.1833	-0.0204	2.9029	-2.0299
0.8000	0.1943	-0.0242	4.0929	-1.8208
1.0000	0.2332	--	6.8946	--

Табела 6.4 Топлотна проводност, вискозност и одговарајућа промена при мешању за систем MEA+PEG 200 у испитиваном температурном опсегу

x_1	$\lambda /$ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta\lambda /$ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\eta /$ mPa·s	$\Delta\eta /$ mPa·s
MEA (1) + PEG200 (2)				
298.15 K				
0.0000	0.2021	--	51.872	--
0.2001	0.1880	-0.0206	55.320	10.049
0.4001	0.1893	-0.0259	57.425	18.752
0.6000	0.1922	-0.0296	54.650	22.571
0.8000	0.1990	-0.0293	41.403	15.922
1.0000	0.2349	--	18.883	--
303.15 K				
0.0000	0.2017	--	40.557	--
0.2001	0.1875	-0.0208	42.894	7.4620
0.4001	0.1888	-0.0261	44.137	13.827
0.6000	0.1916	-0.0298	41.744	16.554
0.8000	0.1985	-0.0295	31.824	11.757
1.0000	0.2346	--	14.945	--
308.15 K				
0.0000	0.2014	--	32.284	--
0.2001	0.1870	-0.0210	33.885	5.6408
0.4001	0.1883	-0.0262	34.581	10.375
0.6000	0.1908	-0.0303	32.525	12.354
0.8000	0.1980	-0.0297	24.925	8.7922
1.0000	0.2343	--	12.095	--
313.15 K				
0.0000	0.2010	--	26.045	--
0.2001	0.1862	-0.0214	27.147	4.3416
0.4001	0.1875	-0.0267	27.496	7.9285
0.6000	0.1903	-0.0304	25.715	9.3839
0.8000	0.1974	-0.0299	19.786	6.6928
1.0000	0.2339	--	9.8552	--

Mr Andrej Stanimirović – Докторска дисертација

318.15 K				
0.0000	0.2007	--	21.429	--
0.2001	0.1856	-0.0216	22.182	3.3963
0.4001	0.1870	-0.0269	22.307	6.1633
0.6000	0.1898	-0.0306	20.760	7.2569
0.8000	0.1969	-0.0301	16.055	5.1939
1.0000	0.2336	--	8.2191	--
323.15 K				
0.0000	0.2003	--	17.922	--
0.2001	0.1851	-0.0218	18.424	2.7086
0.4001	0.1864	-0.0271	18.400	4.8901
0.6000	0.1892	-0.0308	17.045	5.7394
0.8000	0.1964	-0.0302	13.239	4.1389
1.0000	0.2332	--	6.8946	--

Табела 6.5 Топлотна проводност, вискозност и одговарајућа промена при мешању за систем MEA+PEG 400 у испитиваном температурном опсегу

x_1	$\lambda /$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta\lambda /$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\eta /$ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\Delta\eta /$ $\text{mPa}\cdot\text{s}$
MEA (1) + PEG400 (2)				
298.15 K				
0.0000	0.1931	--	90.308	--
0.2002	0.1580	-0.0434	92.209	16.200
0.4000	0.1578	-0.0520	92.680	30.942
0.6000	0.1647	-0.0535	87.670	40.217
0.8000	0.1766	-0.0500	67.143	33.975
1.0000	0.2349	--	18.883	--
303.15 K				
0.0000	0.1936	--	69.851	--
0.2002	0.1577	-0.0441	70.941	12.082
0.4000	0.1566	-0.0534	70.737	22.848
0.6000	0.1628	-0.0554	66.545	29.638
0.8000	0.1736	-0.0528	50.999	25.073
1.0000	0.2346	--	14.945	--
308.15 K				
0.0000	0.1941	--	55.160	--
0.2002	0.1574	-0.0448	55.743	9.2046
0.4000	0.1555	-0.0547	55.219	17.285
0.6000	0.1612	-0.0582	51.592	22.271
0.8000	0.1706	-0.0556	39.587	18.879
1.0000	0.2343	--	12.095	--
313.15 K				
0.0000	0.1946	--	44.267	--
0.2002	0.1570	-0.0454	44.487	7.1092
0.4000	0.1542	-0.0561	43.802	13.300
0.6000	0.1599	-0.0614	40.660	17.040
0.8000	0.1676	-0.0584	31.214	14.476
1.0000	0.2339	--	9.8552	--

Mr Andrej Stanimirović – Докторска дисертација

318.15 K				
0.0000	0.1951	--	36.168	--
0.2002	0.1567	-0.0461	36.166	5.5934
0.4000	0.1531	-0.0574	35.400	10.412
0.6000	0.1588	-0.0653	32.699	13.300
0.8000	0.1646	-0.0613	25.127	11.318
1.0000	0.2336	--	8.2191	--
323.15 K				
0.0000	0.1956	--	30.027	--
0.2002	0.1563	-0.0468	29.884	4.4881
0.4000	0.1519	-0.0587	29.098	8.3240
0.6000	0.1576	-0.0690	26.756	10.608
0.8000	0.1616	-0.0641	20.564	9.0429
1.0000	0.2332	--	6.8946	--

Табела 6.6 Топлотна проводност и промена топлотне проводности при мешању за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200 у испитиваном температурном опсегу

x_1	$\lambda /$ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta\lambda /$ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG200 (2)		
298.15 K		
0.0000	0.2021	--
0.2000	0.1976	-0.0004
0.4000	0.1934	-0.0005
0.6000	0.1891	-0.0007
0.8000	0.1847	-0.0010
1.0000	0.1816	--
303.15 K		
0.0000	0.2017	--
0.2000	0.1970	-0.0005
0.4000	0.1927	-0.0006
0.6000	0.1833	-0.0009
0.8000	0.1838	-0.0012
1.0000	0.1808	--
308.15 K		
0.0000	0.2014	--
0.2000	0.1965	-0.0006
0.4000	0.1920	-0.0008
0.6000	0.1873	-0.0012
0.8000	0.1828	-0.0015
1.0000	0.1800	--
313.15 K		
0.0000	0.2010	--
0.2000	0.1960	-0.0007
0.4000	0.1914	-0.0010
0.6000	0.1867	-0.0014
0.8000	0.1820	-0.0018
1.0000	0.1795	--

318.15 K		
0.0000	0.2007	--
0.2000	0.1955	-0.0008
0.4000	0.1907	-0.0012
0.6000	0.1858	-0.0017
0.8000	0.1810	-0.0021
1.0000	0.1787	--

323.15 K		
0.0000	0.2003	--
0.2000	0.1950	-0.0009
0.4000	0.1900	-0.0014
0.6000	0.1848	-0.0021
0.8000	0.1800	-0.0025
1.0000	0.1780	--

Табела 6.7 Топлотна проводност и промена топлотне проводности при мешању за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 400 у испитиваном температурном опсегу

x_1	$\lambda /$ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta\lambda /$ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG400 (2)		
298.15 K		
0.0000	0.1913	--
0.2002	0.1907	0.0013
0.4000	0.1880	0.0006
0.6004	0.1853	-0.0002
0.8001	0.1830	-0.0005
1.0000	0.1816	--
303.15 K		
0.0000	0.1936	--
0.2002	0.1906	-0.0004
0.4000	0.1877	-0.0008
0.6004	0.1850	-0.0009
0.8001	0.1828	-0.0005
1.0000	0.1808	--
308.15 K		
0.0000	0.1941	--
0.2002	0.1904	-0.0009
0.4000	0.1872	-0.0013
0.6004	0.1846	-0.0010
0.8001	0.1823	-0.0006
1.0000	0.1800	--
313.15 K		
0.0000	0.1946	--
0.2002	0.1901	-0.0015
0.4000	0.1868	-0.0018
0.6004	0.1841	-0.0014
0.8001	0.1819	-0.0006
1.0000	0.1795	--

318.15 K		
0.0000	0.1951	--
0.2002	0.1898	-0.0020
0.4000	0.1863	-0.0022
0.6004	0.1837	-0.0016
0.8001	0.1813	-0.0007
1.0000	0.1787	--

323.15 K		
0.0000	0.1956	--
0.2002	0.1894	-0.0027
0.4000	0.1861	-0.0025
0.6004	0.1832	-0.0018
0.8001	0.1807	-0.0008
1.0000	0.1780	--

Функције промене при мешању $\Delta\lambda$ и $\Delta\eta$ су затим корелисане Redlich-Kister (RK) једначином [133]:

$$Z = x_i x_j \sum_{p=0}^k A_p (2x_i - 1)^p \quad (6.3)$$

у којој Z означава $\Delta\lambda$ или $\Delta\eta$, док су A_p и $k+1$ параметри интерполације, оптимизовани Ф-тестом и њиховим бројем. Квалитет корелације вреднован је средњим квадратним одступањем (rmsd) σ , које је дефинисано једначином:

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^m (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}})^2 / (m - k) \right)^{1/2} \quad (6.4)$$

у којој је m број експерименталних података (тачака).

Параметри Redlich – Kister полинома за испитиване бинарне системе дати су у табелама 6.8 – 6.12.

Табела 6.8 Параметри Redlich – Kister полинома за систем MEA+TEGDME

Промена при мешању	T/K	A_0	A_1	A_2	σ
MEA (1) + TEGDME (2)					
$\Delta\lambda$	298.15	-0.0523	-0.0850	-0.0879	0.00002
	303.15	-0.0533	-0.0862	-0.0914	0.00004
	308.15	-0.0563	-0.0888	-0.0902	0.00004
	313.15	-0.0585	-0.0912	-0.0891	0.00010
	318.15	-0.0599	-0.0927	-0.0901	0.00002
	323.15	-0.0627	-0.0942	-0.0885	0.00002
$\Delta\eta$	298.15	-24.318	-18.149	-12.317	0.0872
	303.15	-18.569	-13.588	-9.2141	0.0646
	308.15	-14.543	-10.308	-6.8071	0.0460
	313.15	-11.822	-8.0272	-4.2941	0.0353
	318.15	-9.3238	-6.2606	-3.7805	0.0201
	323.15	-7.4475	-4.8825	-2.7852	0.0160

Табела 6.9 Параметри Redlich – Kister полинома за систем МЕА+РЕГ 200

Промена при мешању	T/K	A_0	A_1	A_2	σ
МЕА (1) + РЕГ200 (2)					
$\Delta\lambda$	298.15	-0.1106	-0.0440	-0.1259	0.0004
	303.15	-0.1114	-0.0440	-0.1272	0.0006
	308.15	-0.1126	-0.0448	-0.1272	0.0008
	313.15	-0.1137	-0.0431	-0.1292	0.0007
	318.15	-0.1146	-0.0431	-0.1305	0.0009
	323.15	-0.1153	-0.0431	-0.1318	0.0016
$\Delta\eta$	298.15	84.641	30.622	-9.7250	0.4403
	303.15	65.047	22.396	-13.892	0.2892
	308.15	48.558	16.436	-9.6139	0.2000
	313.15	36.669	12.268	-6.0824	0.1161
	318.15	27.641	9.3751	-2.2290	0.0973
	323.15	22.549	7.4573	-3.2107	0.0669

Табела 6.10 Параметри Redlich – Kister полинома за систем МЕА+РЕГ 400

Промена при мешању	T/K	A_0	A_1	A_2	σ
МЕА (1) + РЕГ 400 (2)					
$\Delta\lambda$	298.15	-0.2108	-0.0306	-0.2252	0.0006
	303.15	-0.2171	-0.0405	-0.2378	0.0007
	308.15	-0.2254	-0.0525	-0.2450	0.0006
	313.15	-0.2348	-0.0651	-0.2489	0.0004
	318.15	-0.2456	-0.0800	-0.2499	0.0001
	323.15	-0.2560	-0.0937	-0.2512	0.0005
$\Delta\eta$	298.15	148.06	92.667	24.129	0.18778
	303.15	107.83	67.726	22.888	0.14392
	308.15	81.822	50.435	16.420	0.05239
	313.15	62.557	38.404	13.542	0.02645
	318.15	49.021	29.847	10.587	0.01098
	323.15	39.094	23.745	8.8250	0.00185

Табела 6.11 Параметри Redlich – Kister полинома за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200

Промена при мешању	T/K	A ₀	A ₁	A ₂	σ
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG200 (2)					
Δλ	298.15	-0.0023	-0.0030	-0.0053	0.00004
	303.15	-0.0029	-0.0032	-0.0064	0.00004
	308.15	-0.0038	-0.0046	-0.0075	0.00004
	313.15	-0.0046	-0.0053	-0.0088	0.00004
	318.15	-0.0056	-0.0066	-0.0093	0.00004
	323.15	-0.0072	-0.0080	-0.0087	0.00004

Табела 6.12 Параметри Redlich – Kister полинома за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 400

Промена при мешању	T/K	A ₀	A ₁	A ₂	σ
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG400 (2)					
Δλ	298.15	0.0006	-0.0092	0.0056	0.00005
	303.15	-0.0037	-0.0006	0.0021	0.00003
	308.15	-0.0049	0.0018	0.0012	0.00002
	313.15	-0.0067	0.0043	0.0006	0.00004
	318.15	-0.0081	0.0070	-0.0004	0.00005
	323.15	-0.0090	0.0093	-0.0046	0.00011

6.2.1 Систем MEA+TEGDME

Поређење топлотних проводности λ у зависности од молског удела MEA, за систем MEA+TEGDME, приказано је на слици 6.1. Топлотне проводности смеша су између вредности за чисте компоненте, за све температуре у мерном опсегу. Топлотна проводност, како за смеше тако и за чисте компоненте, смањује се са порастом температуре.

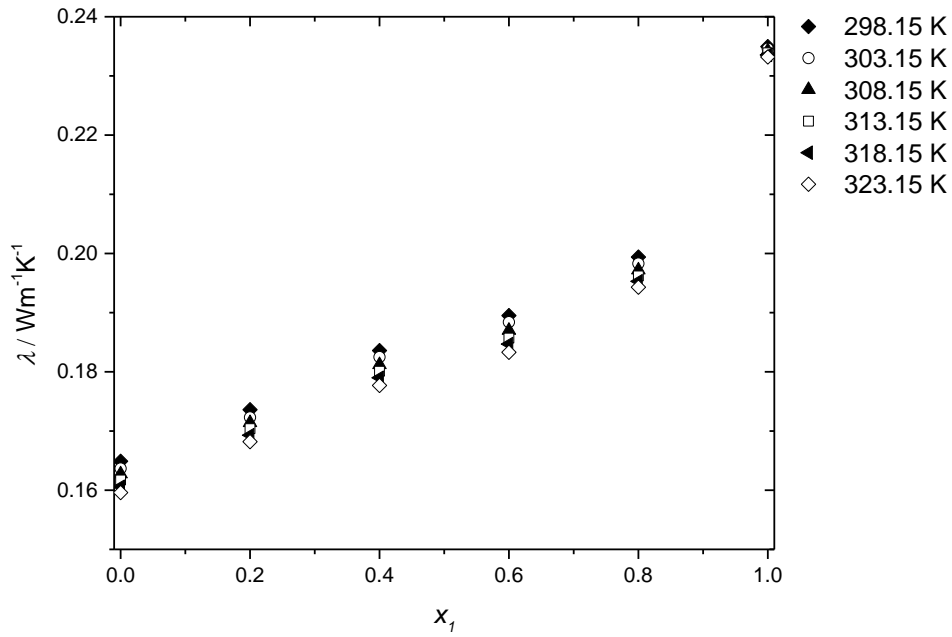
Поређење топлотних проводности λ у зависности од температуре приказано је на слици 6.2. Литературне вредности показују сличне температурне зависности као експериментални подаци са максималним одступањем око 2% за MEA и 2.5% за TEGDME. Експериментални подаци се смањују са порастом температуре, као и литературне вредности.

Поређење промена топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$ приказано је на слици 6.3. Промене при мешању топлотне проводности бинарног система су негативне на свим температурама и за све саставе смеше као што је дато у табели 6.3 и приказано на слици 6.3. Криве су асиметричне и померене ка вишем моларном уделу MEA.

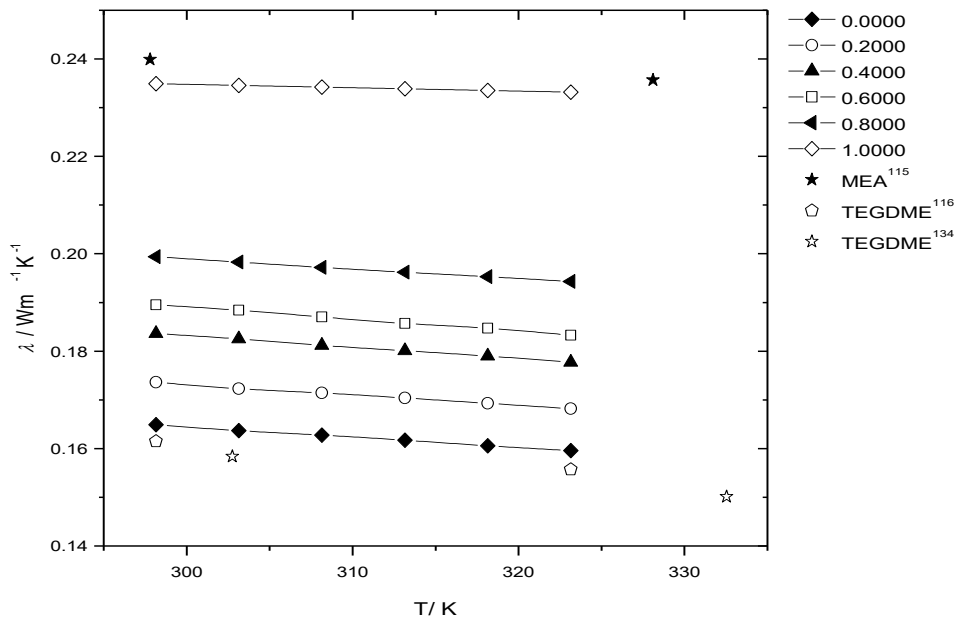
Експериментални подаци за вискозности η и израчунате промене вискозности при мешању $\Delta\eta$ су графички приказане на сликама 6.4, 6.5. и 6.6. Слично топлотној проводности, за систем MEA+TEGDME вискозности смеша су између вредности за чисте компоненте, као што се може видети на слици 6.4. Вискозности, како за смеше тако и за чисте компоненте, се смањују са порастом температуре.

Литературне вредности вискозности за чисте MEA и TEGDME су укључене у слику 6.5. Слагање између експерименталних података и литературних вредности за чисте супстанце је веома добро, највише до 2% одступања.

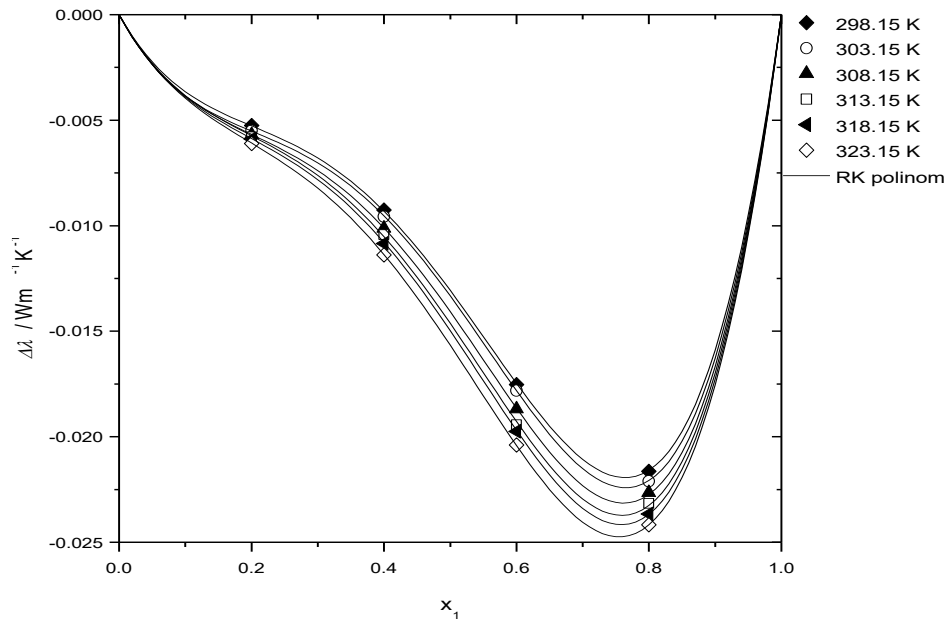
Промене вискозности при мешању $\Delta\eta$ су негативне за систем MEA+TEGDME, на свим температурама и за све саставе смеша, као што се може видети на слици 6.6. Криве за овај систем су асиметричне и померене ка вишем моларном уделу MEA. Апсолутне вредности промене при мешању $\Delta\eta$ се смањују са порастом температуре.



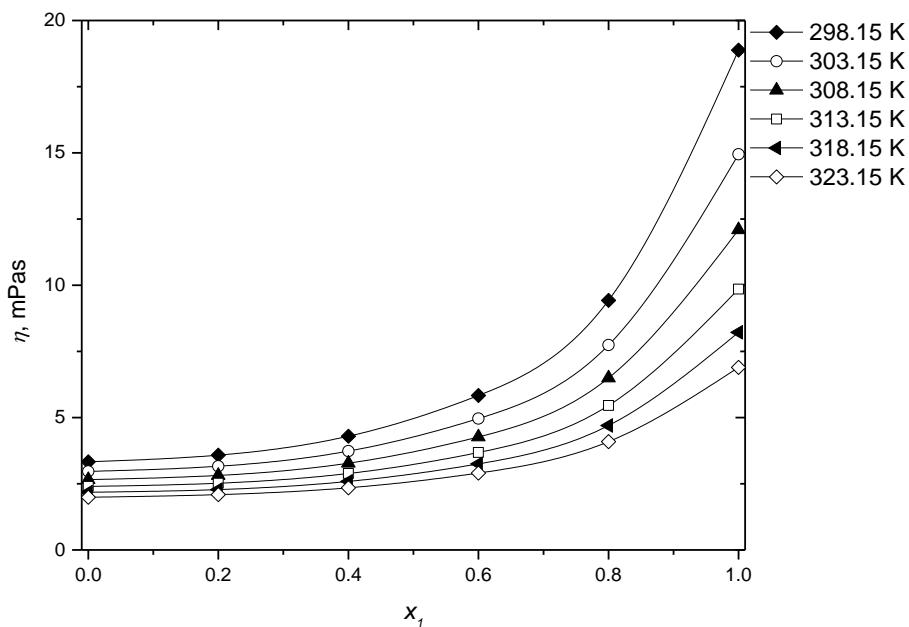
Слика 6.1 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+ТЕГДМЕ, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К



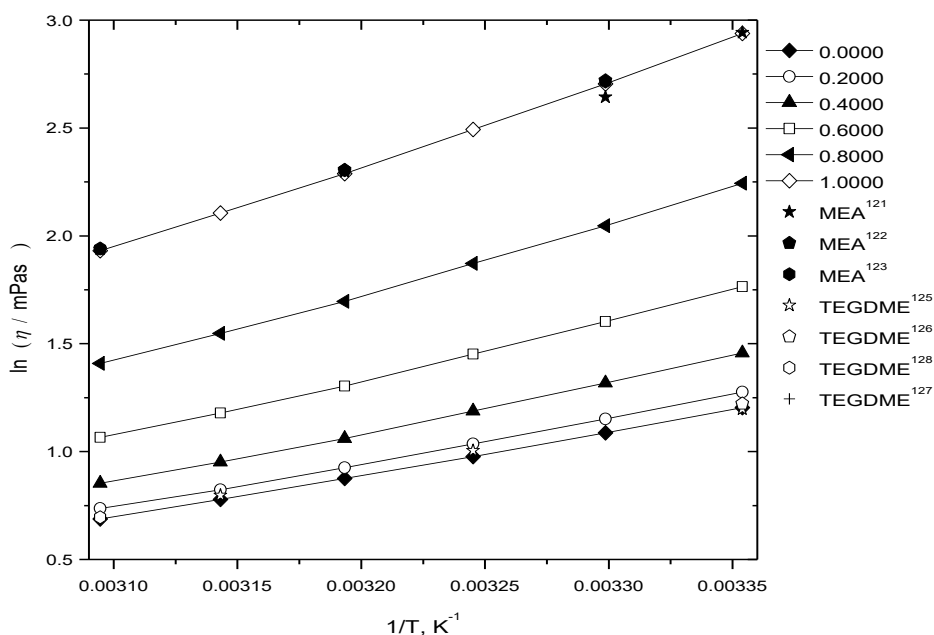
Слика 6.2 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од температуре за систем МЕА+ТЕГДМЕ, у интервалу молског удела МЕА x_1 од 0 до 1. Праве су фитоване на експерименталне тачке.



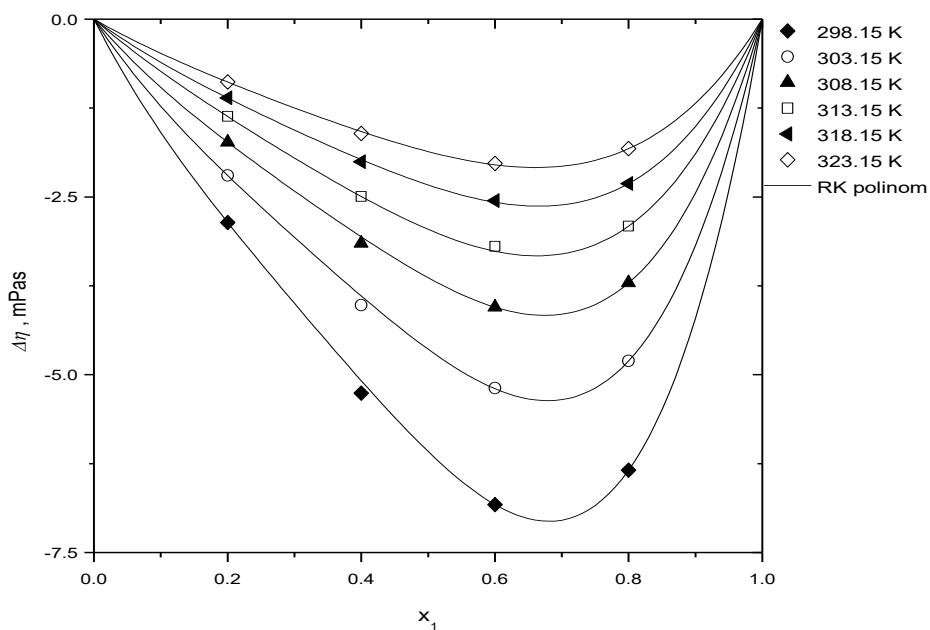
Слика 6.3 – Експерименталне вредности промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$, у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+ТЕГДМЕ, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су израчунате из РК полинома [133].



Слика 6.4 Експерименталне вредности вискозности η , у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+ТЕГДМЕ, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су фитоване на експерименталне тачке.



Слика 6.5 Експерименталне вредности вискозности η , у зависности од температуре за систем МЕА+ТЕГДМЕ, у интервалу молског удела МЕА x_1 од 0 до 1. Криве су фитоване на експерименталне тачке.



Слика 6.6 Експерименталне вредности промене вискозности при мешању $\Delta\eta$, у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+ТЕГДМЕ, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су израчунате из РК полинома [133].

6.2.2 Систем МЕА+РЕГ 200

Поређење топлотних проводности λ у зависности од молског удела МЕА, за систем МЕА+РЕГ 200, приказано је на слици 5.7. Топлотне проводности смеша су ниже од вредности за чисте компоненте, за све температуре у мерном опсегу. Топлотна проводност, како за смеше тако и за чисте компоненте, смањује се са порастом температуре.

Поређење топлотних проводности λ у зависности од температуре приказано је на слици 6.8. Литературне вредности показују сличне, благо опадајуће температурне зависности као и експериментални подаци са максималним одступањем око 2% за МЕА. За РЕГ 200 литературне вредности одступају око 2.8% од експерименталних података, а уз то литературне вредности благо расту са порастом температуре, док експериментални подаци опадају. Као литературне вредности за РЕГ 200 била су доступна само мерења једног од произвођача ове хемикалије, за која нису дати подаци о мерној несигурности, па чак ни о методи мерења.

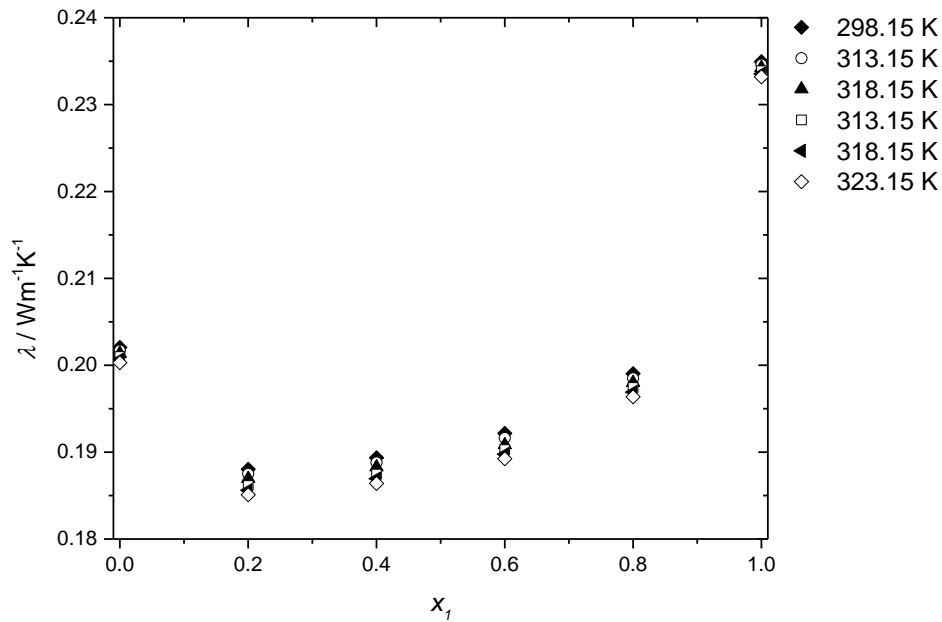
Поређење промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$ приказано је на слици 6.9. Промене при мешању топлотне проводности бинарног система су негативне на свим температурама и за све саставе смеше као што је дато у табели 6.4 и приказано на слици 6.9. Криве су асиметричне и померене ка вишем моларном уделу МЕА. Промене при мешању се по апсолутној вредности увећавају са порастом температуре.

Експериментални подаци за вискозности η и израчунате промене вискозности при мешању $\Delta\eta$ су графички приказани на сликама 6.10, 6.11 и 6.12. Различито од топлотне проводности, за систем МЕА+РЕГ 200 вискозности мешавина су углавном више од вредности за чисте компоненте, као што се може видети на слици 6.10. Вискозности, како за смеше тако и за чисте компоненте, се смањују са порастом температуре.

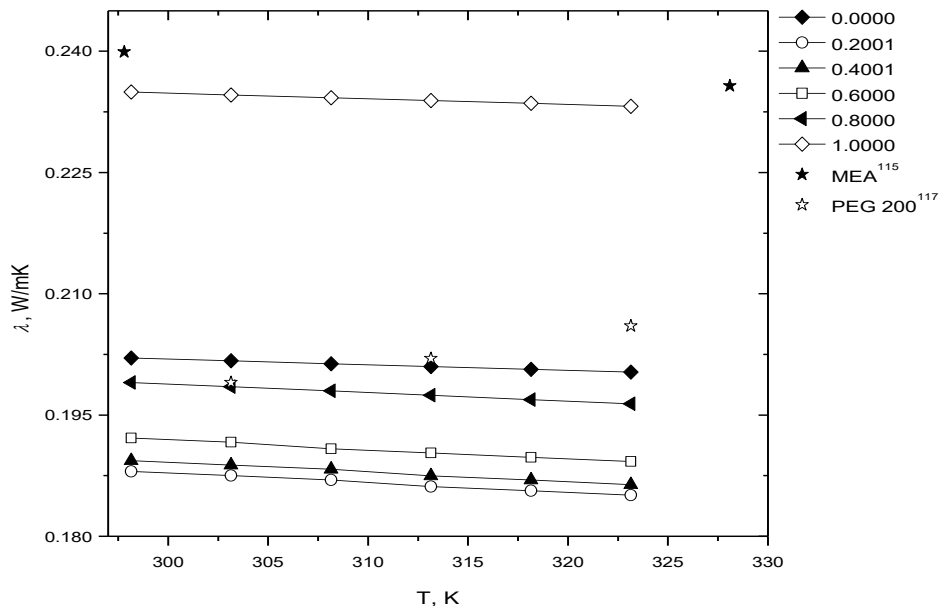
Литературне вредности вискозности за чисте МЕА и РЕГ 200 су укључене у слику 6.11. Слагање између експерименталних података и литературних вредности за МЕА је веома добро, разликују се највише до 2% одступања. Нешто су веће разлике између експерименталних података и литературних вредности за РЕГ 200 – до 10%.

Промене вискозности при мешању $\Delta\eta$ су позитивне за систем МЕА+РЕГ 200, на свим температурама и за све саставе смеша, као што се може видети на слици 6.12. Криве

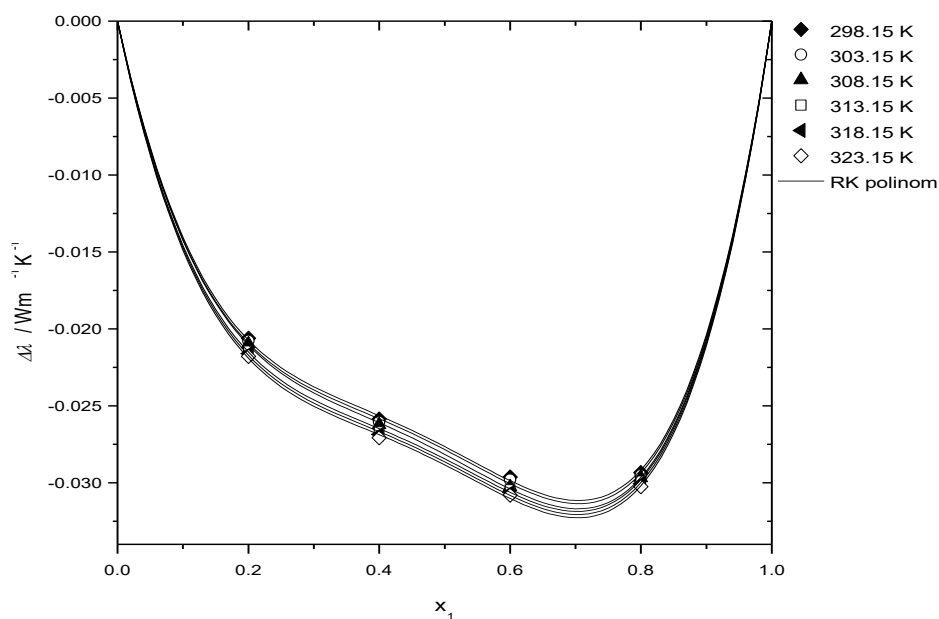
за овај систем су благо асиметричне и померене ка вишем моларном уделу МЕА. Апсолутне вредности промене при мешању $\Delta\eta$ се смањују са порастом температуре.



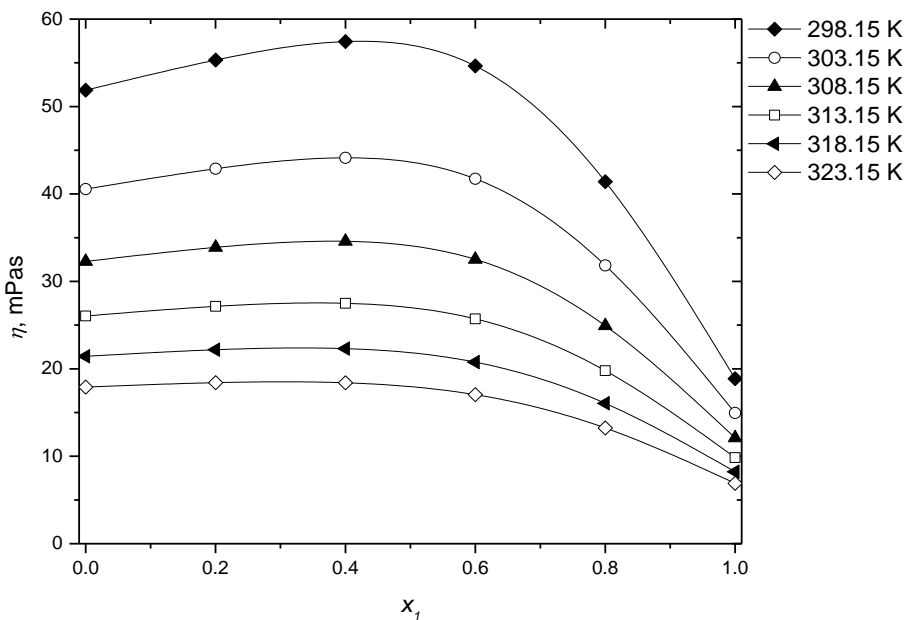
Слика 6.7 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 200, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К



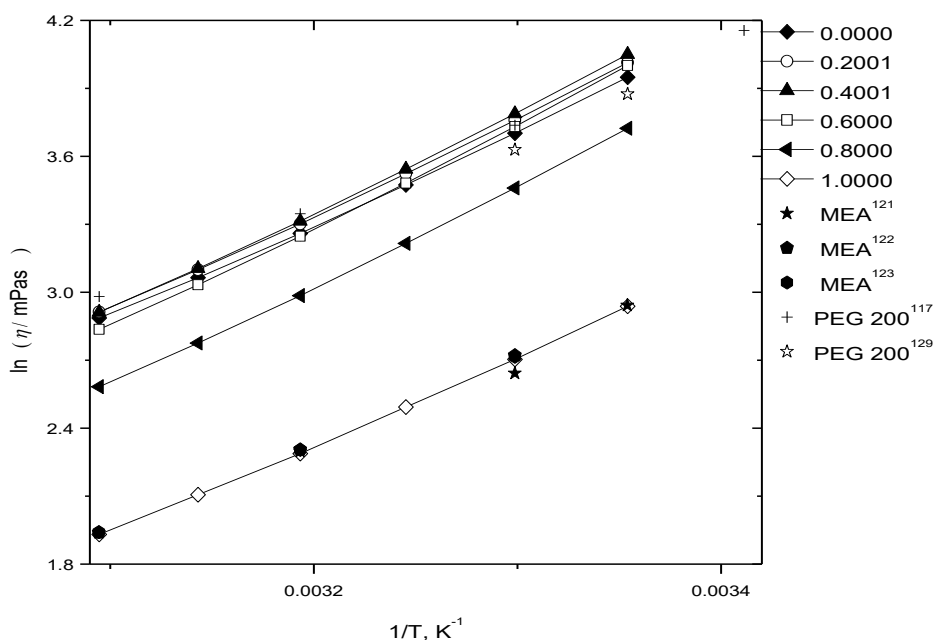
Слика 6.8 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од температуре за систем МЕА+РЕГ 200, у интервалу молског удела МЕА x_1 од 0 до 1. Праве су фитоване на експерименталне тачке.



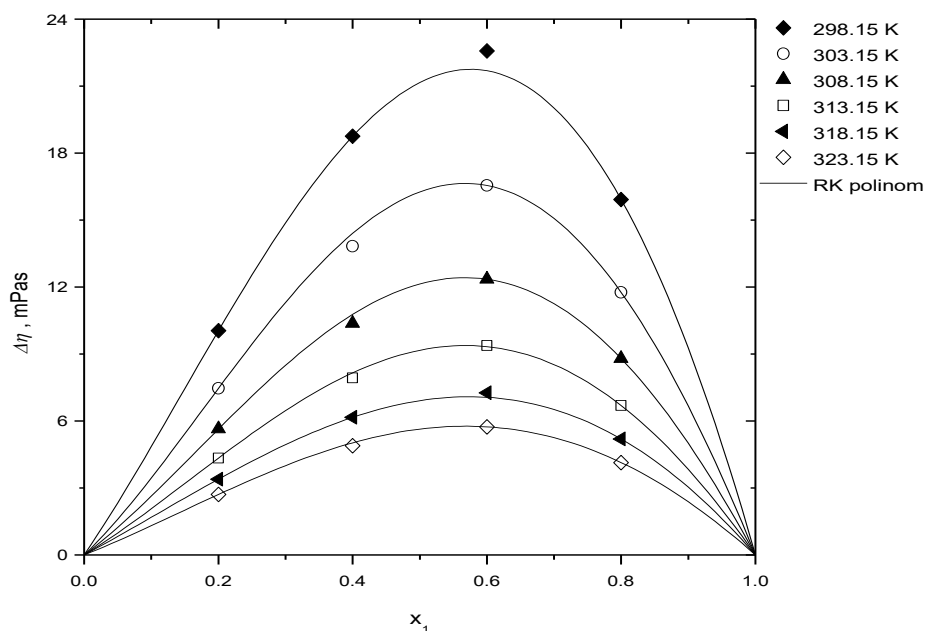
Слика 6.9 Експерименталне вредности промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$, у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 200, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су израчунате из РК полинома [133].



Слика 6.10 Експерименталне вредности вискозности η , у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 200, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су фитоване на експерименталне тачке.



Слика 6.11 Експерименталне вредности вискозности η , у зависности од температуре за систем МЕА+РЕГ 200, у интервалу молског удела МЕА x_1 од 0 до 1. Криве су фитоване на експерименталне тачке.



Слика 6.12 Експерименталне вредности промене вискозности при мешању $\Delta\eta$, у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 200, у температурном интервалу од 298,15 К до 323,15 К. Криве су израчунате из РК полинома.

6.2.3 Систем MEA+PEG 400

Поређење топлотних проводности λ у зависности од молског удела MEA, за систем MEA+PEG 400, приказано је на слици 6.13. Топлотне проводности смеша су ниже од вредности за чисте компоненте, за све температуре у мерном опсегу. Топлотна проводност смањује се са порастом температуре за све смеше и за чист MEA, а расте за чист PEG 400.

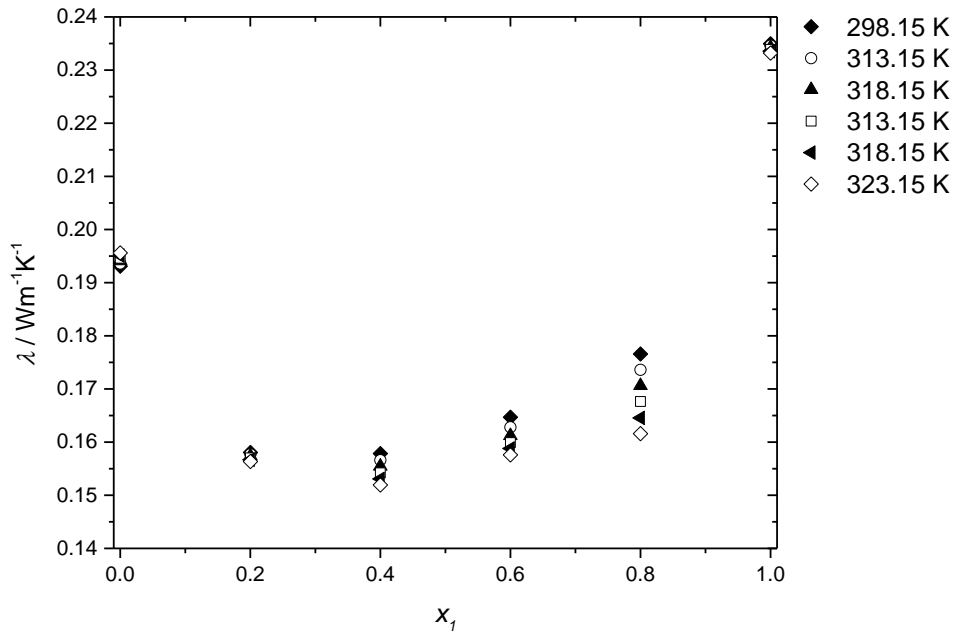
Поређење топлотних проводности λ у зависности од температуре приказано је на слици 6.14. За MEA литературне вредности имају благо опадајућу температурну зависност као и експериментални подаци са максималним одступањем око 2%. За PEG 400 литературне вредности одступају до око 4% од експерименталних података. Литературне вредности за PEG 400 нешто брже расту са порастом температуре, од експерименталних података. Као литературне вредности за PEG 400 била су доступна само мерења једног од произвођача ове хемикалије, за која нису дати подаци о мерној несигурности, па чак ни о методи мерења.

Поређење промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$ приказано је на слици 6.15. Промене при мешању топлотне проводности бинарног система су негативне на свим температурама и за све саставе смеше, као што је дато у табели 6.5 и приказано на слици 6.15. Криве су асиметричне и померене ка вишем моларном уделу MEA. Промене при мешању се по апсолутној вредности увећавају са порастом температуре.

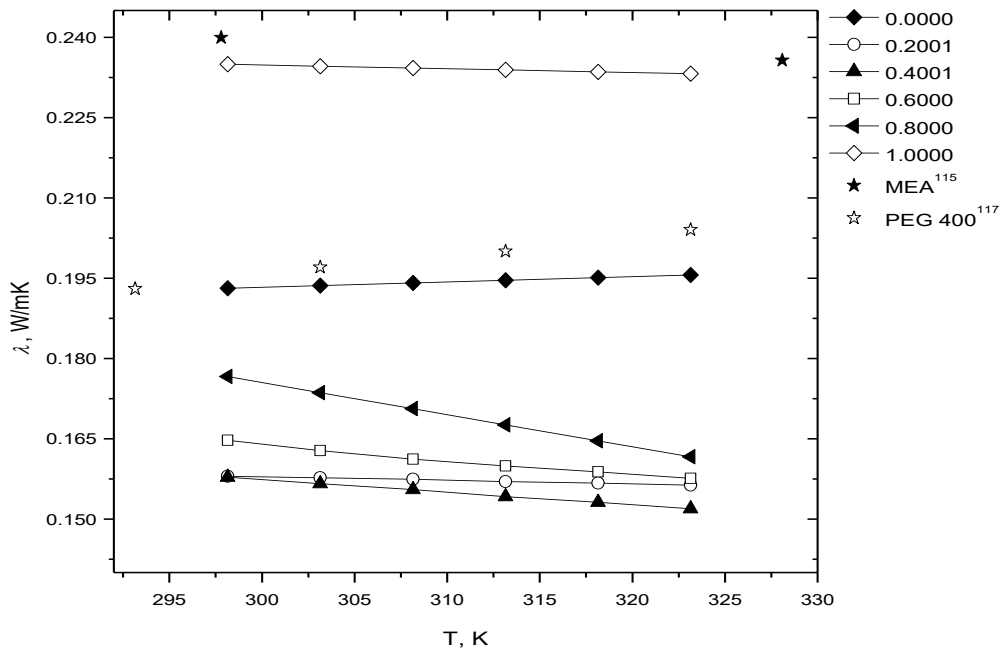
Експериментални подаци за вискозности η и израчунате промене вискозности при мешању $\Delta\eta$ су графички приказани на сликама 6.16, 6.17 и 6.18. Различито од топлотне проводности, за систем MEA+PEG 400 вискозности смеша су углавном више од вредности за чисте компоненте, као што се може видети на слици 6.16. Вискозности, како за смеше тако и за чисте компоненте, се смањују са порастом температуре.

Литературне вредности вискозности за чисте MEA и PEG 400 су укључене у слику 6.17.

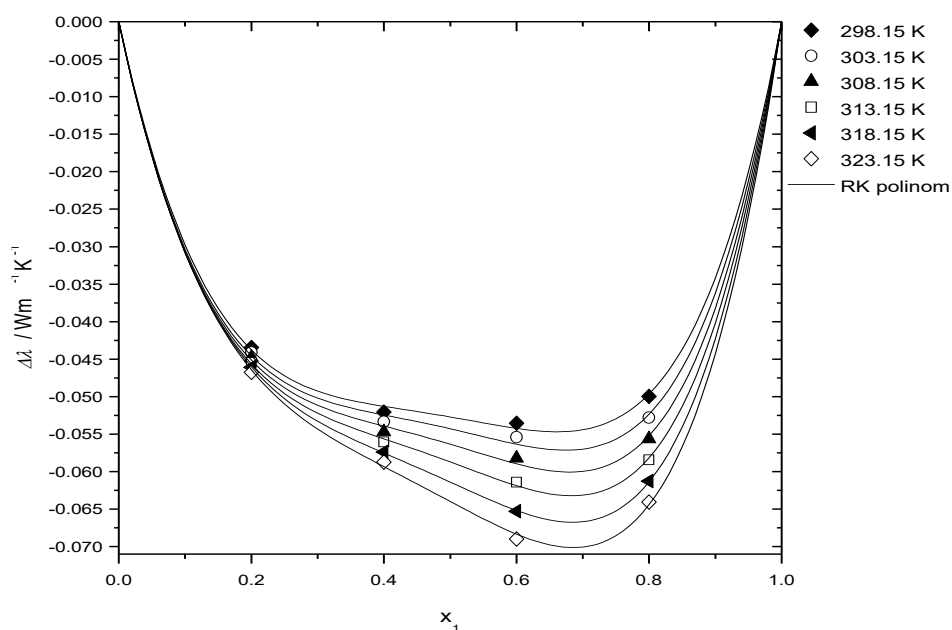
Промене вискозности при мешању $\Delta\eta$ су позитивне за систем MEA+PEG 400, на свим температурама и за све саставе смеша, као што се може видети на слици 6.18. Криве за овај систем су благо асиметричне и померене ка вишем моларном уделу MEA. Апсолутне вредности промене при мешању $\Delta\eta$ се смањују са порастом температуре.



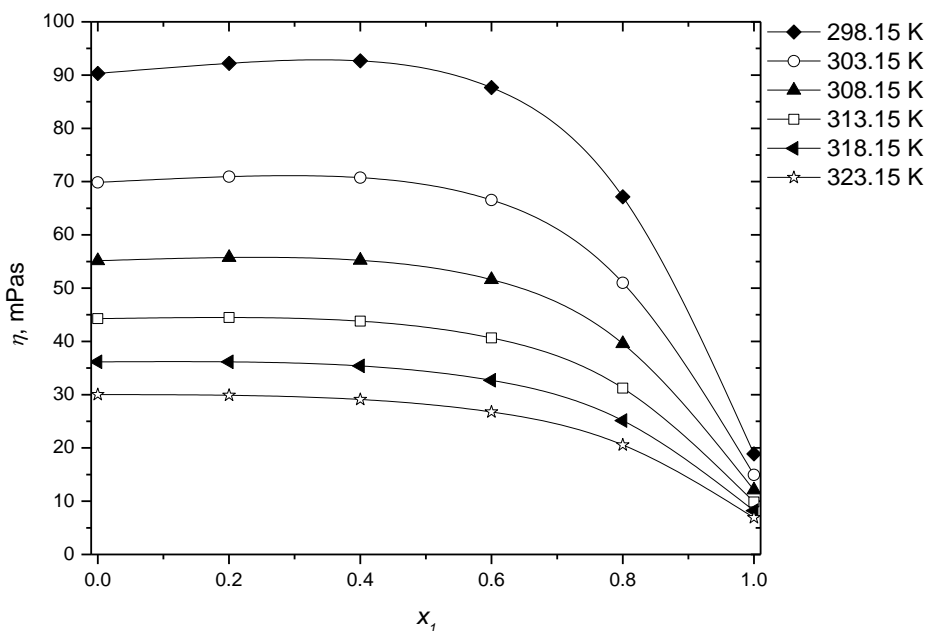
Слика 6.13 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 400, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К



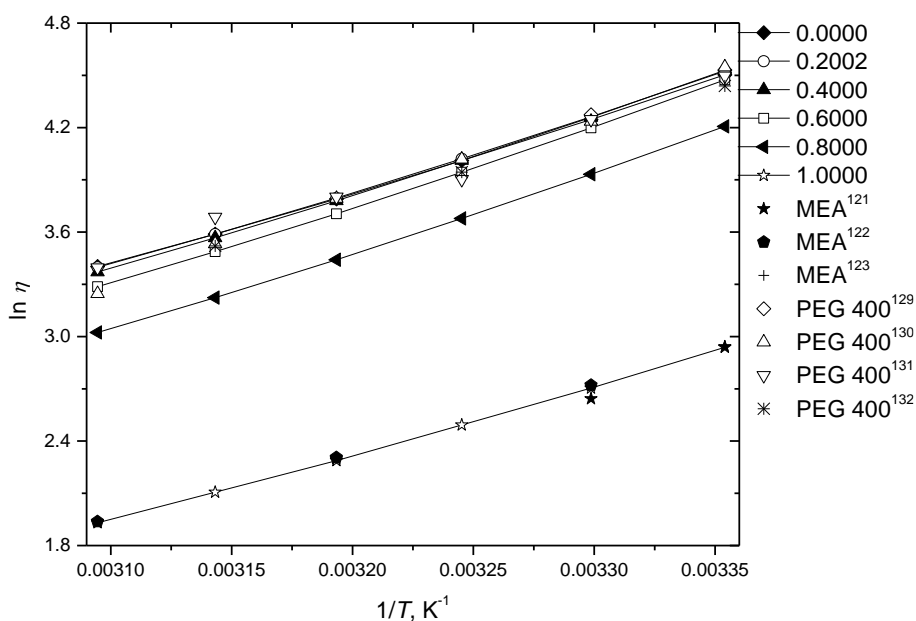
Слика 6.14 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од температуре за систем МЕА+РЕГ 400, у интервалу молског удела МЕА x_1 од 0 до 1. Праве су фитоване на експерименталне тачке.



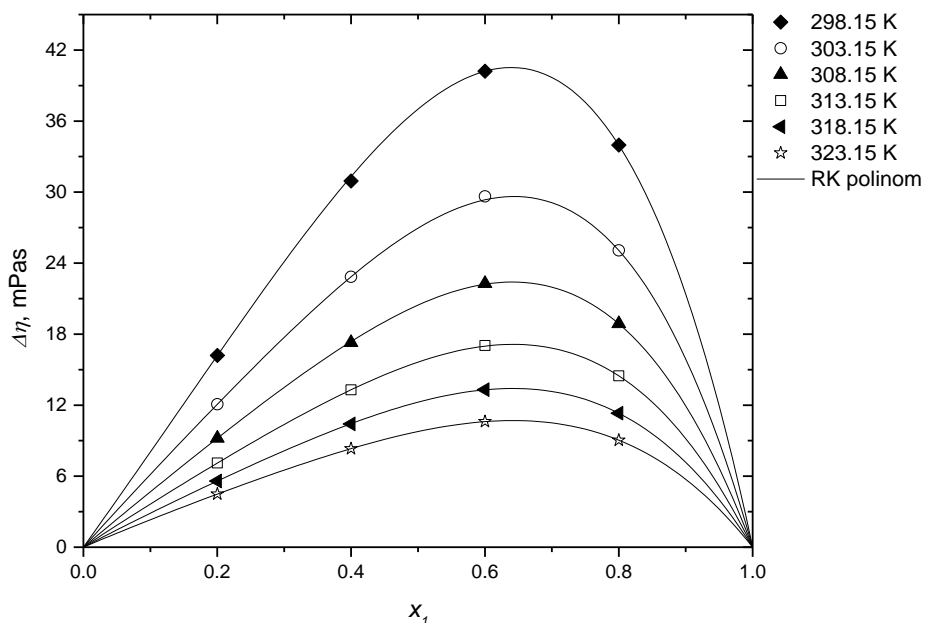
Слика 6.15 Експерименталне вредности промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$, у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 400, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су израчунате из РК полинома [133].



Слика 6.16 Експерименталне вредности вискозности η , у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 400, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су фитоване на експерименталне тачке.



Слика 6.17 Експерименталне вредности вискозности η , у зависности од температуре за систем МЕА+РЕГ 400, у интервалу молског удела МЕА x_1 од 0 до 1. Криве су фитоване на експерименталне тачке.



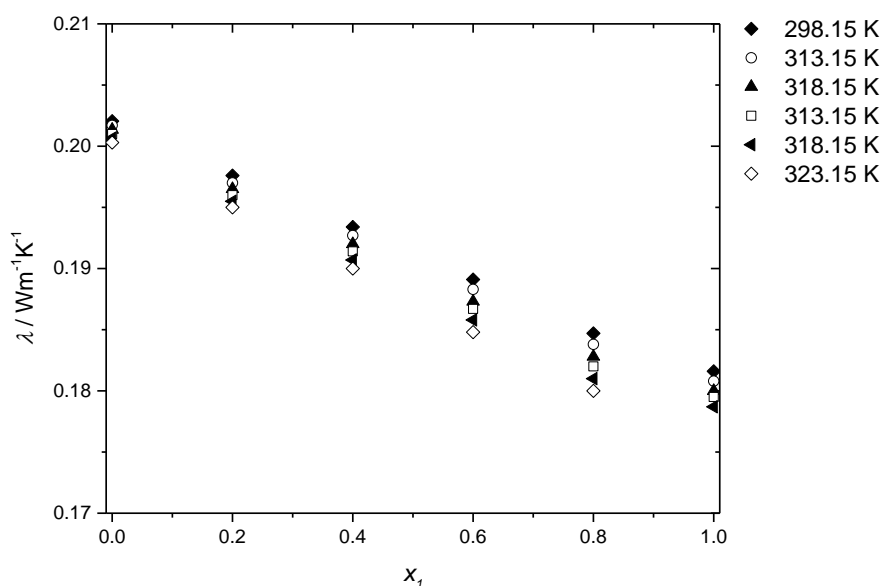
Слика 6.18 Експерименталне вредности промене вискозности при мешању $\Delta\eta$, у зависности од молског удела МЕА x_1 за систем МЕА+РЕГ 400, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су израчунате из РК полинома.

6.2.4 Систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200

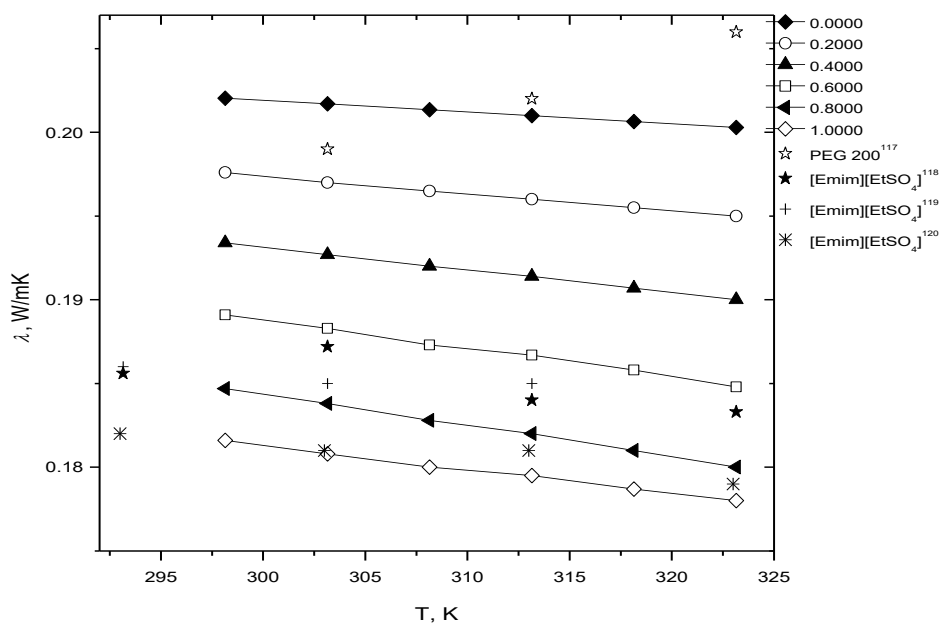
Поређење топлотних проводности λ у зависности од молског удела [EMIM][EtSO₄], за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200, приказано је на слици 6.19. Топлотне проводности смеша су између вредности за чисте компоненте, за све температуре у мерном опсегу. Топлотна проводност, како за смеше тако и за чисте компоненте, смањује се са порастом температуре.

Поређење топлотних проводности λ у зависности од температуре приказано је на слици 6.20. Литературне вредности показују сличне, благо опадајуће температурне зависности као експериментални подаци, с тим да се [121] најбоље слаже са експерименталним подацима, са максималним одступањем око 0.5% за [EMIM][EtSO₄]. За PEG 200 литературне вредности одступају око 2.8% од експерименталних података, а уз то литературне вредности расту са порастом температуре, док експерименталне благо опадају.

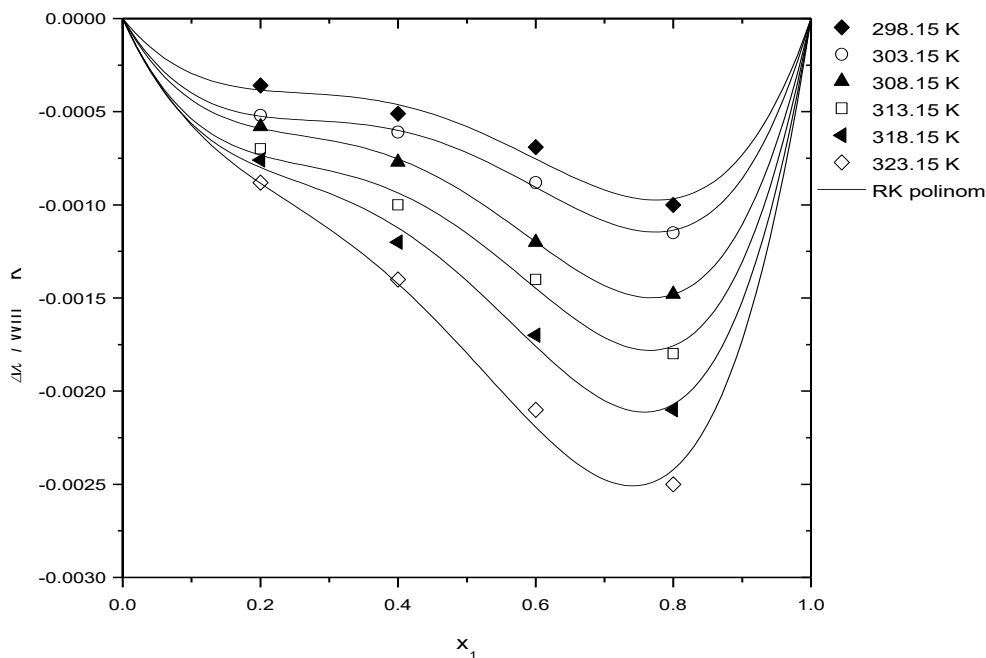
Поређење промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$ приказано је на слици 6.21. Промене при мешању топлотне проводности бинарног система су негативне на свим температурама и за све саставе смеше, као што је дато у табели 6.6 и приказано на слици 6.21. Криве су асиметричне и померене ка вишем моларном уделу [EMIM][EtSO₄]. Промене при мешању се по апсолутној вредности увећавају са порастом температуре.



Слика 6.19 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од молског удела [EMIM][EtSO₄] x_1 за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К



Слика 6.20 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од температуре за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200, у интервалу молског удела [EMIM][EtSO₄] x_1 од 0 до 1. Праве су фитоване на експерименталне тачке.



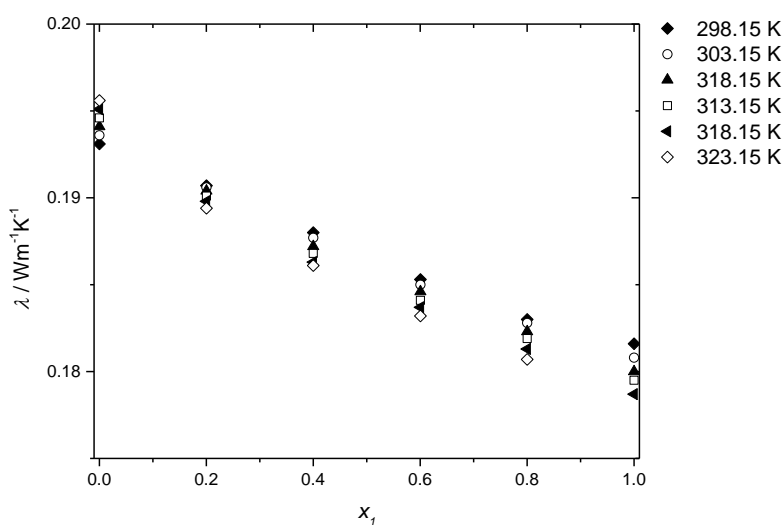
Слика 6.21 Експерименталне вредности промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$, у зависности од молског удела [EMIM][EtSO₄] x_1 за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200, у температурном интервалу од 298.15 K до 323.15 K. Криве су израчунате из RK полинома [133].

6.2.5 Систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 400

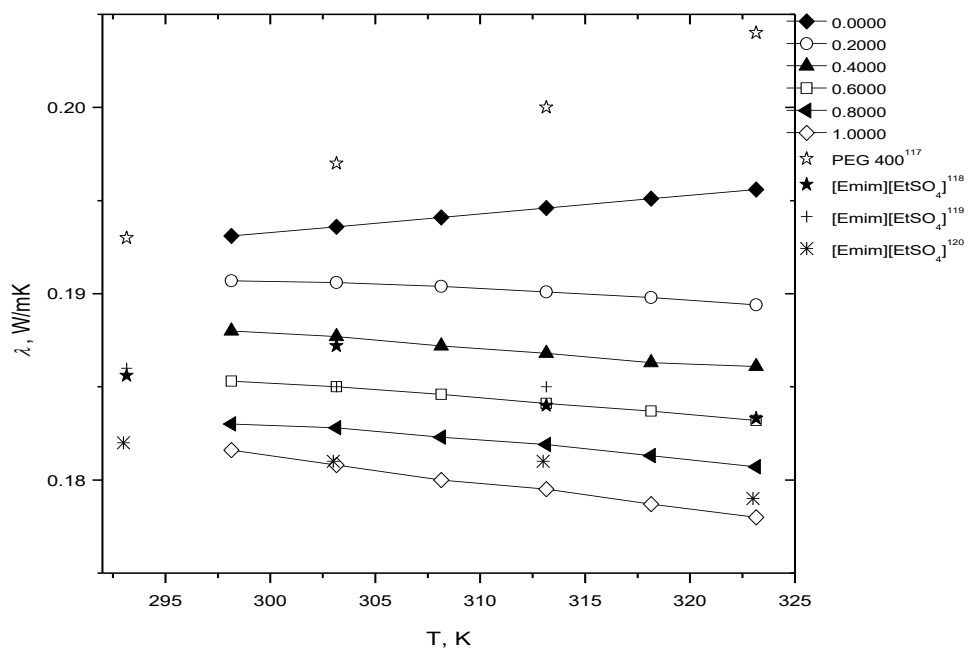
Поређење топлотних проводности λ у зависности од молског удела [EMIM][EtSO₄], за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 400, приказано је на слици 6.22. Топлотне проводности смеша су између вредности за чисте компоненте, за све температуре у мерном опсегу и смањују се са порастом температуре, и за смеше и за чисте компоненте.

Поређење топлотних проводности λ у зависности од температуре приказано је на слици 6.23. Литературне вредности показују сличне, благо опадајуће температурне зависности као експериментални подаци, с тим да се [121] најбоље слаже са експерименталним подацима, са максималним одступањем око 0.5% за [EMIM][EtSO₄]. За PEG 400 литературне вредности одступају до око 4% од експерименталних података. Литературне вредности за PEG 400 расту нешто брже са порастом температуре, од експерименталних података.

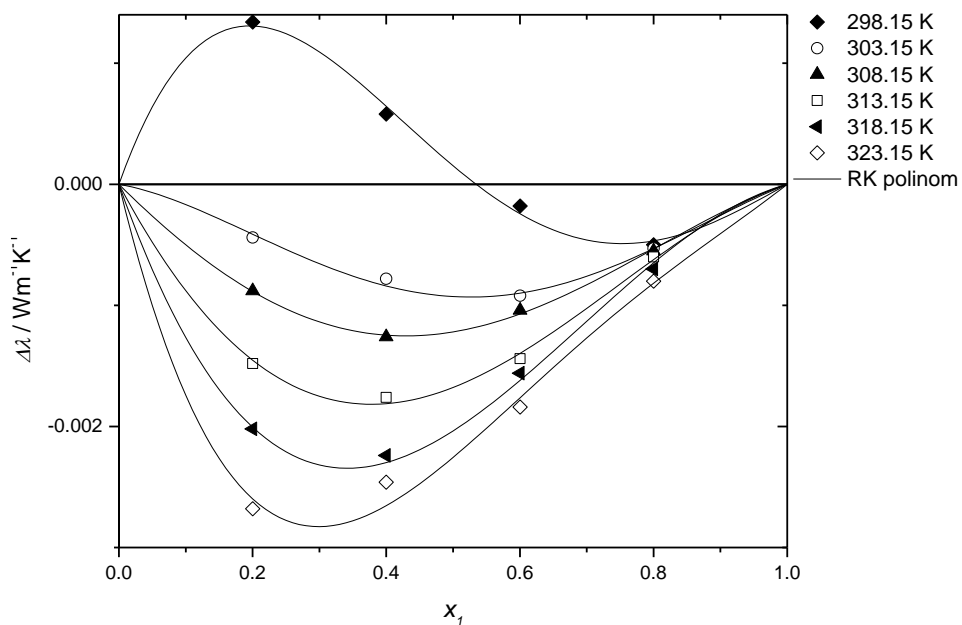
Поређење промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$ приказано је на слици 6.24. Промене при мешању топлотне проводности бинарног система су негативна на свим температурама и за све саставе смеше, изузев на температури 298.15 K (25 °C) на којој има облик „S“ криве, као што је дато и у табели 6.7. Криве су асиметричне и померене ка мањем моларном уделу [EMIM][EtSO₄]. Промене при мешању се по апсолутној вредности увећавају са порастом температуре, изузев на већ поменутој температури 298.15 K (25 °C).



Слика 6.22 Експерименталне вредности топлотне проводности λ за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 400 у зависности од удела x_1 [EMIM][EtSO₄], у температурном интервалу од 298.15 K до 323.15 K



Слика 6.23 Експерименталне вредности топлотне проводности λ , у зависности од температуре за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 400, у интервалу молског удела [EMIM][EtSO₄] x_1 од 0 до 1. Праве су фитоване на експерименталне тачке.



Слика 6.24 Експерименталне вредности промене топлотне проводности при мешању $\Delta\lambda$, у зависности од молског удела [EMIM][EtSO₄] x_1 за систем [EMIM][EtSO₄]+PEG 200, у температурном интервалу од 298.15 К до 323.15 К. Криве су израчунате из RK полинома [133].

7. МОДЕЛОВАЊЕ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДНОСТИ

7.1 Предвиђање топлотне проводности чистих течности

Топлотне проводности чистих течних супстанци се могу одредити коришћењем Latini [45] или Sastri [46] метода. Обе методе су предиктивног карактера и не захтевају познавање експерименталних података. Према Latini [45] методи топлотна проводност течности се може одредити из израза:

$$\lambda = \frac{A (1 - T_r)^{0.38}}{T_r^{1/6}} \quad (7.1)$$

где је λ_l ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) топлотна проводност течности, $T_r = T/T_c$ је редукована температура, а T_c (K) је критична температура. Параметар A се може израчунати из једначине:

$$A = \frac{A^* T_b^\alpha}{M^\beta T_c^\gamma} \quad (7.2)$$

у којој је T_b (K) нормална температура кључања, M (g/mol) моларна маса супстанце а параметри A^* , α , β и γ за различите класе органских супстанци се могу одредити из Табеле 7.1.

Sastri [46] метод је заснован на једначинама:

$$\lambda_l = \lambda_b a^m \quad (7.3)$$

$$m = 1 - \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n \quad (7.4)$$

при чему се λ_b , топлотна проводност на нормалној температури кључања, може одредити на основу доприноса група датих у табели 7.2, $T_{br} = T_b/T_c$ је редукована температура кључања а a и n су параметри модела. За алкоhole и феноле вредности ових параметара су: $a = 0.856$ и $n = 1.23$, док за остала једињења параметри имају вредности: $a = 0.16$ и $n = 0.2$.

Табела 7.1 – Параметри Latini [45] методе за различите органске супстанце

Супстанца	A^*	α	β	γ
Засићени угљоводоници	0.00350	1.2	0.5	0.167
Олефини	0.0361	1.2	1.0	0.167
Циклични угљоводоници	0.0310	1.2	1.0	0.167
Ароматски угљоводоници	0.0346	1.2	1.0	0.167
Алкохоли	0.00339	1.2	0.5	0.167
Органске киселине	0.00319	1.2	0.5	0.167
Кетони	0.00383	1.2	0.5	0.167
Естри	0.0415	1.2	1.0	0.167
Етри	0.0385	1.2	1.0	0.167
R20, R21, R22, R23	0.562	0.0	0.5	-0.167
Остали	0.494	0.0	0.5	-0.167

Табела 7.2 – Доприноси група у Sastri [46] методу

Угљоводоничне групе	Допринос λ_b	Неугљоводоничне групе	Допринос λ_b
-CH ₃	0.0545	-COOH	0.0650
-CH ₂ -	-0.0008	-NH ₂	0.0880
>CH-	-0.0600	-NH-	0.0065
>C<	-0.1230	-NH- (прстен)	0.0450
=CH ₂	0.0545	>N-	-0.0605
=CH-	0.0020	N (прстен)	0.0135
=C<	-0.0630	-CN	0.0645
=C=	0.1200	-NO ₂	0.0700
Прстен ¹	0.1130	S	0.0100
		-F ⁴	0.0568
Неугљоводоничне групе		-F ⁵	0.0510
-O-	0.0100	-Cl	0.0550
-OH ²	0.0830	-Br	0.0415
-OH ³	0.0680	-I	0.0245
>CO (кетони)	0.0175	-H ⁶	0.0675
>CHO (алдехиди)	0.0730	-трочлани прстен	0.1500
-COO-(естри)	0.0070	прстен (остало) ⁷	0.1100

¹У полицикличним супстанцама, сваки прстен се посебно рачуна.

²У алифатичним примарним алкохолима и фенолима, без рачвастог низа.

³У свим осталим алкохолима.

⁴У перфлуороугљеницима.

⁵ У свим случајевима изузев⁴.

⁶Овај допринос важи за метан, метанску (мрављу киселину) и метаноате.

⁷ У полицикличним неугљоводоничним компонентама сви прстенови се посматрају као неугљоводонични.

Приликом рачунања вредности λ_b преко доприноса група потребно је, у извесним случајевима додати корекције дефинисане у табели 7.3.

Табела 7.3 – Корекције за λ_b у Sastri [46] методу

	Корекција
Угљоводоници код којих је број С атома мањи од 5	0.0150
Компоненте са једном CH_3 групом, без других угљоводоничних група и са неугљоводоничним групама различитим од COOH , Br и I (нпр. CH_3Br)	0.0600
Компоненте са две угљоводоничне групе (2CH_3 , CH_3CH_2 или $\text{CH}_2=\text{CH}$) и са неугљоводоничним групама различитим од COOH , Br и I (нпр. CH_3Br)	0.0285
Незасићене алифатичне компоненте са 3 угљоводоничне групе	0.0285
Посебне групе $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	0.0350
Компоненте са више од једне неугљоводоничне и бар једном угљоводоничном групом (нпр. пропил-метаноат)	0.0095
Компоненте са само неугљоводоничним групама (нпр. метанска киселина)	0.1165

7.2 Предвиђање топлотне проводности бинарних и вишекомпонентних течних смеша

За предвиђање топлотне проводности смеше у литератури се може наћи већи број корелација, углавном корелативног карактера. За израчунавање топлотне проводности бинарних течних смеша Filippon [47] је предложио следећу једначину:

$$\lambda_m = w_1\lambda_1 + w_2\lambda_2 - 0.72w_1w_2(\lambda_2 - \lambda_1) \quad (7.5)$$

у којој су w_1 и w_2 масени удели компонената у смеси а λ_1 и λ_2 њихове топлотне проводности, при чему мора бити задовољен услов ($\lambda_2 \geq \lambda_1$). Једначина (7.5) се може користити и уколико нема доступних експерименталних података. Бољи резултати корелисања постижу се заменом константе 0.72 променљивим параметром f одређеним из експерименталних података.

Топлотна проводност бинарних течних смеша се према методи коју је предложио Jamieson [49] израчунава из једначине:

$$\lambda_m = w_1\lambda_1 + w_2\lambda_2 - \alpha(\lambda_2 - \lambda_1)[1 - w_2^{0.5}]w_2 \quad (7.6)$$

у којој је α параметар добијен оптимизацијом из експерименталних података.

Baroncini [50] је проширио примену Latini [45] метода на бинарне смеше. Основна једначина модела има следећи облик:

$$\lambda_m = \left[x_1^2 A_1 + x_2^2 + 2.2 \left(\frac{A_1^3}{A_2} \right)^{0.5} x_1 x_2 \right] \frac{(1 - T_m)^{0.38}}{T_m^{1/6}} \quad (7.7)$$

где су x_1 и x_2 моларни удели компонената а A_1 и A_2 параметри модела одређени из једначине (7.2), при чему мора бити задовољен услов ($A_2 \geq A_1$).

Бездимензиона (редукована) температура смеше се налази из једначине:

$$T_m = T / T_{cm} \quad (7.8)$$

док је критична температура смеше дефинисана једначином:

$$T_{cm} = x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2} \quad (7.9)$$

Константа 2.2 у једначини (7.7) се може заменити променљивим параметром b добијеним оптимизацијом, из експерименталних података.

Rowley [51] је развио модел за топлотну проводност вишеккомпонентне смеше заснован на једначини:

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n w_i \sum_{j=1}^n w_{ji} \lambda_{ji} \quad (7.10)$$

у којој су λ_m топлотна проводност смеше, w_i масени удео компоненте i , w_{ji} локални масени удео компоненте j у односу на централни молекул компоненте i , а λ_{ji} карактеристични интеракциони параметар компонената i и j .

Израз за одређивање локалног масеног удела компоненте w_{ji} је изведен уз коришћење NRTL модела [135] тако да се у коначној форми основна једначина Rowley [51] модела може написати у облику:

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n w_i \frac{\sum_{j=1}^n w_j G_{ji} \lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^n w_k G_{ki}} \quad (7.11)$$

где су G_{ij} , G_{ji} (тј. G_{ki}) исти NRTL параметри предложени за одређивање коефицијента активности [135]. Да би се одредили интеракциони параметри λ_{ji} усвојене су претпоставке:

$$\lambda_{ii} = \lambda_i, \lambda_{ij} = \lambda_{ji} \quad (7.12)$$

тако да у коначној форми једначина за предвиђање топлотне проводности има облик:

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n w_i \lambda_i + \sum_{i=1}^n w_i \frac{\sum_{j=1}^n w_j G_{ji} (\lambda_{ji} - \lambda_i)}{\sum_{k=1}^n w_k G_{ki}} \quad (7.13)$$

Интеракциони параметар λ_{ji} се одређује из следеће једначине:

$$\lambda_{ij} = \frac{(w_i^*)^2 (w_j^* + w_i^* G_{ij}) \lambda_i + (w_j^*)^2 (w_i^* + w_j^* G_{ji}) \lambda_j}{(w_i^*)^2 (w_j^* + w_i^* G_{ij}) + (w_j^*)^2 (w_i^* + w_j^* G_{ji})} \quad (7.14)$$

при чему су w_i^* и w_j^* дефинисани изразима:

$$w_i^* = \frac{M_i G_{ji}^{0.5}}{M_i G_{ji}^{0.5} + M_j G_{ij}^{0.5}} \quad (7.15)$$

$$w_j^* = 1 - w_i^* \quad (7.16)$$

За бинарне смеше које не садрже воду једначина (7.14) је касније замењена следећим обликом у коме фигурише и моларна маса компонената:

$$\lambda_{12} = \frac{M_i (w_i^*)^2 (w_j^* + w_i^* G_{ij}) \lambda_i + M_j (w_j^*)^2 (w_i^* + w_j^* G_{ji}) \lambda_j}{M_i (w_i^*)^2 (w_j^* + w_i^* G_{ij}) + M_j (w_j^*)^2 (w_i^* + w_j^* G_{ji})} \quad (7.17)$$

За бинарну смешу једначина (7.17) се своди на облик:

$$\lambda_m = w_1 \lambda_1 + w_2 \lambda_2 + w_1 w_2 \left[\frac{G_{21} (\lambda_{12} - \lambda_1)}{w_1 + w_2 G_{21}} + \frac{G_{12} (\lambda_{12} - \lambda_2)}{w_2 + w_1 G_{12}} \right] \quad (7.18)$$

Параметар λ_{12} , за системе које не садрже воду, се може одредити из израза:

$$\lambda_{12} = \frac{M_1 (w_1^*)^2 (w_2^* + w_1^* G_{12}) \lambda_1 + M_2 (w_2^*)^2 (w_1^* + w_2^* G_{21}) \lambda_2}{M_1 (w_1^*)^2 (w_2^* + w_1^* G_{12}) + M_2 (w_2^*)^2 (w_1^* + w_2^* G_{21})} \quad (7.19)$$

док су w_1^* и w_2^* дефинисани једначинама:

$$w_1^* = \frac{M_1 G_{21}^{0.5}}{M_1 G_{21}^{0.5} + M_2 G_{12}^{0.5}} \quad (7.20)$$

$$w_2^* = 1 - w_1^* \quad (7.21)$$

Модел омогућава повезивање две транспортне особине, топлотне проводности и вискозности и може се користити као предиктиван, уколико се параметри модела најпре одреде из Rowley [51] експерименталних података за вискозност, коришћењем Eyring – NRTL [136] модела.

Eyring-NRTL [136] модел је заснован на Eyring-овој теорији о апсолутној брзини реакције. Примењен на бинарну смешу, модел се математички може представити једначином:

$$\begin{aligned} \ln(\eta_m V_m) = & x_1 \ln(\eta_1 V_1) + x_2 \ln(\eta_2 V_2) + \\ & + x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} \exp(-\alpha \tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha \tau_{21})} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha \tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha \tau_{12})} \right] \end{aligned} \quad (7.22)$$

у којој су η_m , η_1 и η_2 динамичка вискозност смеше и чистих компонената; V_m , V_1 и V_2 су моларне запремине смеше и компонената, x_1 и x_2 су моларни удели компонената а α , τ_{12} и τ_{21} параметри модела.

Параметар α је мера неидалности система и обично има константну вредност. За идеалан систем важило би $\alpha=0$, док је код неидеалних система обично $\alpha=0.3$ или $\alpha=0.47$. Параметри τ_{ij} ($i=1,2$; $j=2,1$) су дефинисани изразом:

$$\tau_{ij} = \frac{G_{ij} - G_{ji}}{RT} = \frac{\Delta G_{ij}}{RT} \quad (7.23)$$

у коме су G_{ij} и G_{ji} бинарни интеракциони параметри добијени оптимизацијом из експерименталних података.

Параметри свих модела одређени су коришћењем Marquardt [137] оптимизационе методе, засноване на минимизацији функције циља дефинисане једначином:

$$OF = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}}{Y_{\text{exp}}} \right)_i^2 \rightarrow \min \quad (7.24)$$

где Y_{exp} и Y_{cal} представљају експерименталне и израчунате вредности топлотне проводности или вискозности, а m је број експерименталних тачака.

7.3 Резултати моделовања топлотне проводности

Предвиђање топлотне проводности испитиваних чистих супстанци извршено је методама Latini [45] и Sastri [46]. У методи Latini [45] фигуришу четири параметра чије су вредности, у зависности од класе којој припада испитивана чиста супстанца, очитаване из Табеле 7.1. У методи Sastri [46], поред два параметра, a и n , фигурише топлотна проводност на нормалној температури кључања λ_b , чија се вредност израчунава на бази доприноса група датих у Табели 7.2. Доприноси појединих група у испитиваним чистим супстанцама наведени су у Табели 7.4.

Резултати моделовања топлотне проводности чистих компонената применом метода Latini [45] и Sastri [46], приказани су у Табели 7.5. Квалитет модела процењен је одређивањем процентуалног одступања (PD) дефинисаног једначином:

$$PD(Y) = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}}{Y_{\text{exp}}} \right|_i \quad (7.25)$$

Резултати су дати за цео температурни опсег јер се вредности процентуалног одступања не разликују много за поједине температуре.

Табела 7.4 – Доприноси група у испитиваним чистим супстанцама.

Група	вода	толуол	MEA	TEGDME	NMP	PEG 200	PEG 400	[EMIM] [EtSO ₄]
-CH ₃		1		2	1			3
-CH ₂ -			2	8	3	8	18	3
>CH-		5						
=C<		1			1			
Прстен угљовод.		1						
-O-				5	1	3	8	4
-OH	1		1			2	2	
-NH ₂			1					
>N-								2
N (прстен)					1			
S								1
-H	1							
Прстен неугљовод.					1			1

Табела 7.5 – Предсказивање топлотне проводности чистих супстанци

$T/(K)$	$PD / \%$	
	Latini	Sastri
Тоулен		
298.15-323.15	5.28	1.45
Дестилована, дејонизована вода		
298.15-323.15	51.96	54.27
МЕА		
298.15-323.15	18.50	9.55
TEGDME		
298.15-323.15	36.35	36.65
NMP		
298.15-323.15	7.34	9.05
PEG200		
298.15-323.15	25.83	16.17
PEG400		
298.15-323.15	28.98	73.38
[EMIM][EtSO ₄]		
298.15-323.15	27.34	16.17

На основу приказаних резултата се може закључити да предиктивни Latini [45] и Sastri [46] модели дају задовољавајуће резултате само у случају толуола. Прихватљив резултат са мање од 10% одступања од експерименталних вредности, колико су и пријавили аутори модела на основу сопствених испитивања, добијају се још једино у случају МЕА за Sastri [46] модел. Latini [45] је установио да коришћење једноставне једначине (7.2) за израчунавање параметра A , даје значајна одступања од литературних вредности за супстанце чија се моларна маса не налази у интервалу $50 < M < 250$. Највећа одступања добијена су за воду, што је и разумљиво обзиром да су модели првенствено успостављени за органске супстанце.

Резултати корелисања топлотне проводности испитиваних бинарних смеша применом метода Filippov [47], Jamieson [49], Baroncini [50] и Rowley [51] приказани су у Табели 7.6. Корелисање је и у овом случају извршено са истим параметрима за

целокупан испитивани температурни интервал. У случају Rowley [51] модела за параметар α усвојена је вредност 0.3 док су параметри τ_{12} и τ_{21} (односно G_{12} и G_{21}) одређени оптимизацијом.

Табела 7.6 – Квалитет модела за корелисање топлотне проводности смеша

T/ K	PD/ %			
	Filippov	Jamieson	Baroncini	Rowley
MEA (1) + TEGDME (2)				
298.15-323.15	2.05	1.97	5.19	2.43
MEA (1) + PEG200 (2)				
298.15-323.15	2.56	1.88	2.98	7.11
MEA (1) + PEG 400 (2)				
298.15-323.15	11.49	9.88	3.99	22.0
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG 200 (2)				
298.15-323.15	0.47	0.48	4.53	0.19
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG 400 (2)				
298.15-323.15	1.18	1.19	5.06	1.03

На основу приказаних резултата можемо закључити да модели Filippov [47] и Jamieson [49] дају задовољавајуће резултате код већине испитиваних система. Baroncini [50] модел је дао нешто слабије резултате, са вредностима процентуалног одступања од експерименталних података и до 5%, мада је код система MEA+ PEG 400, код кога су резултати моделовања у принципу незадовољавајући, овај модел дао најбоље резултате. Резултати добијени корелативним Rowley [51] моделом зависе од испитиваног система; добри резултати су добијени код MEA + TEGDME, [EMIM][EtSO₄] + PEG 200 и [EMIM][EtSO₄] + PEG 400 бинарних смеша, а знатно лошији код система MEA + PEG 200 и посебно MEA + PEG 400. Вредности параметара модела добијених оптимизацијом, преко једначине (7.24) приказани су у Табели 7.7.

Табела 7.7 – Корелисање топлотне проводности смеша - интеракциони параметри

T/(K)	параметри				
	Filippov f	Jamieson α	Baroncini b	Rowley τ_{ij} τ_{ij}	
MEA (1) + TEGDME (2)					
298.15-323.15	-0.14	-0.25	6.52	-0.05	35.58
MEA (1) + PEG200 (2)					
298.15-323.15	2.94	4.83	3.50	0.10	0.10
MEA (1) + PEG 400 (2)					
298.15-323.15	6.18	8.85	2.93	0.10	0.10
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG 200 (2)					
298.15-323.15	1.60	0.19	2.60	4.44	0.42
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG 400 (2)					
298.15-323.15	0.05	0.06	3.26	3.36	7.79

Као што је већ поменуто, Rowley [51] модел се може користити и као предиктиван, у комбинацији са Eyring – NRTL [136] моделом за предвиђање динамичке вискозности смеше. Примењена процедура у првом кораку подразумева одређивање NRTL параметара τ_{12} и τ_{21} из експерименталних података за вискозност, да би се затим применом истих параметара израчунала топлотна проводност смеше. За параметар α као и у свим осталим случајевима усвојна је вредност 0.3. Добијени резултати приказани су у Табели 7.8.

Осим за систем MEA+PEG 400 код кога се незадовољавајући резултати добијају како при истовременом тако и при појединчаном моделовању топлотне проводности и вискозности, код свих осталих система добијене су задовољавајуће вредности предсказивања топлотне проводности на основу параметара добијених корелисањем динамичке вискозности преко Eyring–NRTL [136] модела. Вредности процентуалног одступања од експерименталних резултата при корелисању вискозности крећу се од 0.83% до 6.61% док су за предсказивање топлотне проводности добијене незнатно веће вредности него у случају корелисања, од 0.42% до 7.96%. Треба напоменути да су параметри одређени као јединствени за цео температурни опсег, што је можда узрок

лошијих резултата добијених за систем MEA+PEG 400. Вредности топлотне проводности и вискозности за ову смешу показују велику температурну промену тако да би моделовање на појединачним температурама, уз одређивање одговарајућих параметара за сваку од температура, вероватно дало боље резултате.

Табела 7.8 – Резултати истовременог одређивања топлотне проводности и вискозности применом Rowley и Eyring – NRTL модела

$T/(K)$	τ_{ij}	τ_{ij}	$PD(\lambda) / \%$	$PD(\eta) / \%$
MEA (1) + TEGDME (2)				
298.15-323.15	-0.810	35.57	2.44	0.83
MEA (1) + PEG200 (2)				
298.15-323.15	5.845	0.976	7.96	3.71
MEA (1) + PEG 400 (2)				
298.15-323.15	5.00	3.132	23.35	20.88
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG 200 (2)				
298.15-323.15	0.745	0.845	0.42	1.98
[EMIM][EtSO ₄] (1) + PEG 400 (2)				
298.15-323.15	-1.99	1.56	1.25	6.61

8. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове дисертације одређивана је топлотна проводност органских растварача примењених или са могућом применом у постројењима за пречишћавање димних гасова термоелектрана. Одабрани су следећи органски растварачи: моноетаноламин (МЕА), тетраетилен гликол диметил етар (TEGDME), 1-метил-2-пиролидон (NMP), полиетилен гликол 200 (PEG 200), полиетилен гликол 400 (PEG 400) и јонска течност 1-етил-3-метил имидазолијум етил сулфат ([EMIM][EtSO₄]). Проучавани су наведени органски растварачи у чистом стању, као и следеће бинарне смеше: МЕА + TEGDME, МЕА + PEG 200, МЕА + PEG 400, [EMIM][EtSO₄] + PEG 200 и [EMIM][EtSO₄] + PEG 400.

Транспортне особине ових течности, топлотна проводност и вискозност, су проучене експерименталним мерењем и корелацијом уз употребу више модела. Овим је стечен бољи увид у ове њихове особине у чистом стању и у течним смешама. Испитана је применљивост различитих модела на проучаване бинарне системе.

Док је за мерење вискозности коришћен комерцијални дигитални вискозиметар *Anton Paar SVM 3000/G2*, за мерење топлотне проводности течности успостављена је експериментална мерна апаратура заснована на нестационарној методи топле жице.

Нова апаратура задовољила је захтеве који су постављени на почетку: запремина узорка је релативно мала (25 ml) уз мерну несигурност $\pm 4\%$, апаратура је лако преносива и применљива како на електроизолационе, тако и на електропроводне течности. Реализована мерна апаратура заснива се на аквизиционом систему *National Instruments® NI USB-6009* 14-битне резолуције и шума на нивоу 2.5 mV на опсегу мерења ± 2.5 V. Комплетна мерна процедура је аутоматизована и захтева минимум ангажовања корисника током мерења. Обрада података је интерактивна, јер је неопходна процена граница линеарне зависности пораста температуре током времена трајања струјног импулса, што је немогуће аутоматизовати и захтева визуелизацију података током обраде. Апаратура је тестирана, а процедура мерења и обраде података валидована мерењем топлотне проводности дестиловане дејонизоване воде и толуена, за које постоје поуздани подаци у релативно широком опсегу температура.

Поред развијене и реализоване апаратуре за одређивање топлотне проводности, допринос ове дисертације је и у обезбеђењу података о топлотној проводности и вискозности за бинарне системе МЕА + TEGDME, МЕА + PEG 200, МЕА + PEG 400,

као и података о топлотној проводности за системе [EMIM][EtSO₄] + PEG 200 и [EMIM][EtSO₄] + PEG 400, на 6 температура - 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 и 323.15 K и на атмосферском притиску.

На основу ових података, израчунате су промене топлотне проводности и вискозности при мешању и корелисане Redlich–Kister једначином. Топлотне проводности чистих компонената предсказиване су моделима Latini и Sastri, док су за смеше коришћени корелативни модели Filippov, Jamieson, Baroncini и Rowley. Предиктивни модели за чисте компоненте, базирани на доприносима група, су дали доста лоше резултате, изузев за толуен. Корелативни модели Filippov и Jamieson су дали одличне резултате, изузев код система MEA+PEG 400 где ниједан од примењених модела није био задовољавајући. Показало се да се Baroncini модел не може користити као предиктиван и да се знатно бољи резултати добијају заменом константе овог модела одговарајућим интеракционим параметром, одређеним из експерименталних података. Испитивање је такође показало да се Rowley модел, у спрези са подацима за вискозност, може користити као предиктиван, уз незнатно лошије резултате у односу на вредности добијене корелативним приступом. Сви модели су такође применљиви и на смеше са јонском течностима.

Као општи резултат рада на овој дисертацији може се навести да је приказаним истраживањем развијена мерна техника и аналитичка процедура за одређивање топлотне проводности и утврђивање валидности постојећих математичких модела, који су неопходна компонента симулационих студија у развоју нових регенеративних поступака и постројења за пречишћавање димних гасова.

Пажња је посвећена и могућности адекватног комбиновања растварача у циљу истовременог уклањања више компоненти димног гаса (SO₂, CO₂), што је једна од тенденција присутних у научној и стручној литератури.

9. ЛИТЕРАТУРА

- [1] G.H. Gleason, N.J. Montclair, A.C. Loonam: Recovery of Sulphur Dioxide, U.S. Patent No. 21.106.453, 1940.
- [2] S. Bhattacharya, B. K. Dutta, M. Shyamal, R. K. Basu, Absorption of sulfur dioxide in aqueous dispersions of dimethyl aniline, *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 339-346.
- [3] M. Heisel, A. Bellani, Options available in the Solinox vent gas purification process, *Gas Sep. Pur.* 5 (1991) 111-113.
- [4] M. H. H. van Dam, A. S. Lamine, D. Roizard, P. Lochon, C. Roizard, Selective Sulfur Dioxide Removal Using Organic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4628-4637.
- [5] F. Han, J. Zhang, G. Chen, X. Wei, Density, Viscosity, and Excess Properties for Aqueous Poly(ethylene glycol) Solutions from (298.15 to 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2598-2601.
- [6] J. Zhang, F. Han, P. Zhang, G. Chen, X. Wei, Gas-Liquid Equilibrium Data for the Mixture Gas of Sulfur Dioxide + Nitrogen with Poly(ethylene glycol) Aqueous Solutions at 298.15 K and 122.61 kPa, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 959–961.
- [7] Z. He, J. Liu, N. Zhang, Solubility of Dilute Sulfur Dioxide in Aqueous Poly-Ethylene Glycol 1000 Solutions at 298.15 K and 123.15 kPa, *Asian Journal of Chemistry* 25 (2013) 8614-8616.
- [8] J. L. Anderson, J. K. Dixon, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, Measurement of SO₂ Solubility in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15059-15062.
- [9] X. L. Yuan, S. J. Zhang, X. M. Lu, Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties and Solubility of SO₂, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 596-599.
- [10] K. Y. Lee, G. T. Gong, K. H. Song, H. Kim, K. D. Jung, C. S. Kim, Use of ionic liquids as absorbents to separate SO₂ in SO₂/O₂ in thermochemical processes to produce hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6031-6036.
- [11] M. B. Shiflett, A. Yokozeki, Chemical Absorption of Sulfur Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1370-1377.
- [12] L. Zhai, Q. Zhong, C. He, J. Wang, L. Zhai, Q. Zhong, C. He, J. Wang, Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 807-813.

- [13] M. Shiflett, A. Yokozeki, Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide using room-temperature ionic liquid [bmim][MeSO₄], *Energy Fuels* 24 (2010) 1001-1008.
- [14] P. Luis, A. Garea, A. Irabien, Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, *J. Membrane Sci.* 330 (2009) 80-89.
- [15] J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids, *Chem. Commun.*, 38 (2006) 4027-4029.
- [16] A. Aroonwilas, A. Veawab, Characterization and Comparison of the CO₂ Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2228-2237.
- [17] H. Herzog, *An Introduction to CO₂ Separation and Capture Technologies*. Energy Laboratory Working Paper. Massachusetts Institute of Technology: Cambridge, MA, 1999; 1-8.
- [18] E. F. da Silva, H. F. Svendsen, Ab Initio Study of the Reaction of Carbamate Formation from CO₂ and Alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3413-3418.
- [19] J. G. Shim, J. H. Kim, Y. H. Jhon, J. Kim, K. H. Cho, DFT Calculations on the Role of Base in the Reaction between CO₂ and Monoethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2172-2178.
- [20] B. R. Strazisar, R. R. Anderson, C. M. White, Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO₂ Capture Facility, *Energy and Fuels* 17 (2003) 1034-1039.
- [21] J. K. Carson, O.N. Marsh, A.V.E. Mather, Experimental Study of Carbon Dioxide Capture from Synthetic Industrial Incinerator Flue Gas with a Pilot and Laboratory Measurements, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 1285-1296.
- [22] J. G. Shim, Y. H. Jhon, J. H. Kim, K. R. Jang, J. Kim, Computational Studies on the Sulfur Dioxide Absorption by Organic Lewis Bases, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 1609-1612.
- [23] Y. S. Yu, , Y. Li, Q. Li, J. Jiang, Z. X. Zhang, An innovative process for simultaneous removal of CO₂ and SO₂ from flue gas of a power plant by energy integration, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 2885–2892.
- [24] K. P. Resnik, J. T. Yeh, H. W. Pennline, Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x, *Int. J. Env. Tech. and Mgmt*, 4 (2004) 89-104.

- [25] M. J. Assael, K. D. Antoniadis, W. A. Wakeham, Historical Evolution of the Transient Hot-Wire Technique, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 1051-1072.
- [26] J. J. Healy, J. J. deGroot, J. Kestin, The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity, *Physica* 82C (1976) 392-408.
- [27] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd edition. Oxford: Clarendon Press, 1959.
- [28] C. A. Nieto de Castro, S. F. Y. Li, A. Nagashima, R. D. Trengove, W. A. Wakeham, Standard reference data for the thermal conductivity of liquids, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (1986) 1073-1086.
- [29] M. L. V. Ramires, C. A. Nieto de Castro, Y. Nagasaka, A. Nagashima, M. J. Assael, W. A. Wakeham, Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24 (1995) 1377-1381.
- [30] M. L. V. Ramires, C.A. Nieto de Castro, R. A. Perkins, Y. Nagasaka, A. Nagashima, M. J. Assael, W. A. Wakeham, Reference data for the thermal conductivity of saturated liquid toluene over a wide range of temperatures, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29 (2000) 133-139.
- [31] Kostic, M., Simham, K. C., Computerized, Transient Hot-Wire Thermal Conductivity (HWTC) Apparatus for Nanofluids, *Proc. 6th WSEAS Int. Conf. on HEAT and MASS TRANSFER (HMT'09)*, Ningbo, China, 2009, pp. 71-78.
- [32] C. Codreanu, N. I. Codreanu, V. Obreja, Experimental set-up for the measurement of the thermal conductivity of liquids, *Romanian Jour of Information Sci and Tech* 10 (2007) 215-231.
- [33] B. Merckx, P. Dudoignon, J. P. Garnier, D. Marchand, *Advances in Civil Engineering*, 2012, Article ID 625395.
- [34] C. Vélez, M. Khayet, J.M. Ortiz de Zárate, Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane, *Applied Energy* 143 (2015) 383–394.
- [35] Y. Nagasaka, A. Nagashima, Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hot-wire method, *J Phys E: Sci Instrum.* 14 (1981) 1435-1440.
- [36] C. S. Jwo , T. P. Teng, C. J. Hung, Y. T. Guo, *Journal of Physics: Conference Series* 13 (2005) 55–58.

- [37] G. Paul, M. Chopkar, I. Manna, P. K. Das, Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1913–1924.
- [38] Perkins, R. A., Measurement of the Thermal Properties of Electrically Conducting Fluids using Coated Transient Hot Wires, 12th Symposium on Energy Engineering Sciences, Dept. of Energy, CONF-9404137, 1994, 90-97.
- [39] J. R. Vázquez Peñas, J. M. Ortiz de Zárate, M. Khayet, Measurement of the thermal conductivity of nanofluids by the multicurrent hot-wire method, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 044314-1-044314-8.
- [40] M. Khayet and J. M. Ortiz de Zarate, Application of the Multi-Current Transient Hot-Wire Technique for Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Glycols, *Int. J. Thermophys.* 26 (2005) 637-646.
- [41] J. M. Ortiz de Zárate, J. L. Hita, M. Khayet, J. L. Legido, Measurement of the thermal conductivity of clays used in pelotherapy by the multi-current hot-wire technique, *Applied Clay Science* 50 (2010) 423–426.
- [42] A. L. Kohl, R. B. Nielsen, *Gas Purification*, 5th edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, United States (1997).
- [43] J. Sporer, The Linde Solinox Process: Gypsum-free flue-gas desulphurization, *Gas Sep. Pur.* 6 (1992) 133-140.
- [44] M. Schütz, M. Daun, P.-M. Weinspach, M. Krumbeck, K. R. G. Hein, Study on the CO₂-Recovery from an ICGCC-Plant. *En. Conv. Manag.* 33 (1992) 357-363.
- [45] G. Latini, M. Pacetti, The Thermal Conductivity of Liquids – A Critical Survey, *Therm. Conduct.* 15 (1977) 245-253.
- [46] S. R. S. Sastri, y B.E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, United States, 2001.
- [47] L.P. Filippov, N. S. Novoselova, Thermal conductivity of normal liquid solutions, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. Fiz. Mat. Estestv. Nauk.*, (3) 10(2) (1955) 37-40; *Chem. Abstr.* 49 (1955) 11366.
- [48] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, United States, 2001.
- [49] D. T. Jamieson, J. B. Irving, J. S. Tudhope, *Liquid Thermal Conductivity. A Data Survey to 1973*, H. M. Stationary Office, Edinburgh, United Kingdom, 1975.

- [50] C. Baroncini, P. DiFilippo, G. Latini, M. Pacetti, Organic liquid thermal conductivity: A prediction method in the reduced temperature range 0.3 to 0.8, Thermal Conductivity, 17th edition, Plenum Pub. Co., New York, United States, 1983.
- [51] R. L. Rowley, G. L. White, M. Chiu, Ternary Liquid Mixture Thermal Conductivities, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 361-371.
- [52] Christian Hey, EU Environmental Policies: A short history of the policy strategies, <http://www.eeb.org/publication/chapter-3.pdf> (29.08.2016).
- [53] The Sixth Community Environment Action Programme, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=URISERV%3A128027> (29.08.2016).
- [54] The Seventh Community Environment Action Programme, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32013D1386> (29.08.2016).
- [55] S. Solomon, D. Qun, M. Manning, R. B. Alley, T. Berntsen, N. L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J. M. Gregory, G. C. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B.J. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, T. Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, G. Raga, V. Ramaswamy, J. Ren, M. Rusticucci, R. Somerville, T. F. Stocker, P. Whetton, R. A. Wood, D. Wratt, Technical Summary. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, United States, 2007.
- [56] Sulphur dioxide (SO₂) emissions, <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-sulphur-dioxide-so2-emissions-1/assessment-3/> (15.05.2016).
- [57] Council Directive 93/12/EEC of 23. March 1993 relating to the sulphur content of certain liquid fuels.
- [58] Council Directive 96/61/EC of 24. September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC).
- [59] Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels.
- [60] Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels.
- [61] Directive 1999/32/EC of the European Parliament and of the Council of 26 April 1999 amending Directive 93/12/EEC relating to the sulphur content of certain liquid fuels.
- [62] Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste.

- [63] Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants.
- [64] Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on National Emission Ceilings for certain pollutants.
- [65] Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- [66] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and the Council of 24 November 2010 on industrial emissions.
- [67] Initial National Communication of the Republic of Serbia under the United Nations framework convention on climate change, Ministry of Environment and Spatial Planning, Belgrade, November 2010., <http://unfccc.int/resource/docs/natc/srbnc1.pdf> (15.05.2016).
- [68] Годишњи извештај о стању квалитета ваздуха у Републици Србији 2011 године, Министарство пољопривреде и заштите животне средине, Агенција за заштиту животне средине, Београд, Република Србија (2011), www.sepa.gov.rs/download/VAZDUH2011.pdf (29.08.2016).
- [69] Годишњи извештај о стању квалитета ваздуха у Републици Србији 2012 године, Министарство пољопривреде и заштите животне средине, Агенција за заштиту животне средине, Београд, Република Србија (2012), www.sepa.gov.rs/download/VAZDUH2012.pdf (29.08.2016).
- [70] Годишњи извештај о стању квалитета ваздуха у Републици Србији 2013 године, Министарство пољопривреде и заштите животне средине, Агенција за заштиту животне средине, Београд, Република Србија (2013), www.sepa.gov.rs/download/VAZDUH2013.pdf (29.08.2016).
- [71] Godišnji izveštaj o stanju kvaliteta vazduha u Republici Srbiji 2014 godine, Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine, Agencija za zaštitu životne sredine, Beograd, Republika Srbija (2014), <http://www.sepa.gov.rs/download/VAZDUH2014.pdf> (29.08.2016).
- [72] Зелена књига Електропривреде Србије, Београд, Јун 2009., www.eps.rs/SiteCollectionDocuments/Зелена%20књига.pdf (29.08.2016).
- [73] Потрошња угља у Србији и емисија CO₂ настала његовим сагоревањем, В. Милисављевић, В. Чокорило, Д. Златановић, Ј. Миленковић, 14. СИМПОЗИЈУМ

- ТЕРМИЧАРА СРБИЈЕ, 13 - 16. октобар 2009, Сокобања
http://simterm.masfak.ni.ac.rs/proceedings/14-2009/PAPERS_AND_SESSIONS/1-ENERGY_SOURCES_AND_POTENTIALS/I.1.MilisavljevicV.pdf (29.08.2016).
- [74] Стратегија примене механизма чистог развоја у енергетском сектору Републике Србије, Министарство рударства и енергетике Републике Србије, Београд, 2009.
- [75] The CANSOLV SO₂ Scrubbing System, A Shell Company, Cansolv – Gas Absorption Solutions, <http://www.shell.com/global/products-services/solutions-forbusinesses/globalsolutions/shell-cansolv/shell-cansolv-solutions/so2-capture.html> (15.05.2016).
- [76] N. V. Živković, S. P. Šerbanović, E. M. Živković, M. Lj. Kijevčanin, P. Lj. Stefanović, Wet Flue Gas Desulphurisation Procedures And Relevant Solvent Thermophysical Properties Determination, Chemical Industry 68 (2014) 491-500.
- [77] K. G. Christensen, W. J. Stupin, Merits of Acid Gas Removal Processes, Hydro. Process. 57 (1978) 125-130.
- [78] R. R. Bottoms, Method of Extracting Acid-Reacting Gases From Gaseous Mixtures, U.S. Patent No. 1.783.901, 1930, Reissued as 18,958 in 1933.
- [79] R. R. Bottoms, Organic Bases for Gas Purification, Ind. Eng. Chem. 25 (1931) 501-504.
- [80] A. P. Bally, Auswaschung von schwefelwasserstoff und carbynylsulfid nach dem shell - adip verfahren, Erdol und Kohle 14 (1961) 921-923.
- [81] J. P. Klein, Developments in Sulfinol and Adip processes increases uses, Oil and Gas Int. 10 (1970) 109-112.
- [82] F. S. Manning, R. E. Thompson, Oilfield Processing of Petroleum, Volume One: Natural Gas, Pennwell Publishing Co., Tulsa, OK, US (1991).
- [83] R. H. Niswander, D. J. Edwards, M. S. DuPart, J. P. Tse, A More Energy Efficient Product for Carbon Dioxide Separation, Proceedings of the 42nd Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, Norman, OK, March 2-4, 1992.
- [84] J. C. Polasek, S. T. Donnelly, J. A. Bullin, The Use of MDEA and Mixtures of Amines for Bulk CO₂ Removal, presented at the AIChE National Meeting, Orlando, FL, 1990.
- [85] D. J. Vickery, S. W. Campbell, R. H. Weiland, Gas Treating with Promoted Amines, Proceedings of the 38th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, Norman, OK. March 7-9, 1988.
- [86] Dow Chemical USA, GAS/SPEC FT-1 Technology, Technical Bulletin, 1983.

- [87] K. F. Butwell, E. N. Hawkes, E. F. Mago, Corrosion Control in CO₂ Removal Systems, Chem. Eng. Prog. 69 (1973) 57-61.
- [88] T. Supap, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, C. Saiwan, Kinetics of sulphur dioxide- and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO₂ absorption from power plant flue gas streams. Int. J. Greenhouse Gas Cont. 3 (2009) 133-142.
- [89] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, T. Foo, Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 16654–16663.
- [90] G. Puxtya, S. C.-C. Weia, P. Feron, E. Meulemanb, Y. Beyadc, R. Burnsc, M. Maeder, A novel process concept for the capture of CO₂ and SO₂ using a single solvent and column, Energy Procedia 63 (2014) 703 – 714.
- [91] X. Li, L. Zhang, Y. Zheng, C. Zheng, Effect of SO₂ on CO₂ Absorption in Flue Gas by Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate, Ind. Eng. Chem. Res 54 (2015) 8569-8578.
- [92] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, Separation of Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide Gases Using Room-Temperature Ionic Liquid [hmim][Tf₂N], Energy Fuels 23 (2009) 4701–4708.
- [93] Cezairliyan, A. et. al., Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, Volume 1: Survey of Measurement Techniques, Springer-Verlag Inc., New York, USA, 1984.
- [94] Драган Митровић, Развој апаратуре за одређивање топлотне проводности течних флуида, Мастер рад, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 2015.
- [95] Challoner A. R., Powell R. W., Thermal conductivity of liquids: new determinations for seven liquids and appraisal of existing values. Proc R Soc Lond Ser A, 238-1212 (1956) 90–106.
- [96] Kurt H, Kayfeci M. Prediction of thermal conductivity of ethylene glycol–watersolutions by using artificial neural networks. Appl Energy 86 (2009) 2244–2248.
- [97] Czarnetzki W, Roetzel W., Temperature oscillation techniques for simultaneous measurement of thermal diffusivity and conductivity, Int J Thermophys, 16-2 (1995) 413–22.

- [98] Cahill D.G., Thermal conductivity measurement from 30 to 700 K: the 3ω method, Rev Sci Instrum 61 (1990) 802–808.
- [99] Clark W.T, Powell R.W., Measurement of thermal conduction by the thermal comparator, J Sci Instrum 39 (1962) 545–551.
- [100] Powell R.W., Experiments using a simple thermal comparator for measurement of thermal conductivity, surface roughness and thickness of foils or of surface deposits. J Sci Instrum 34 (1957) 485–492.
- [101] Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki, W. Eguchi, Laser flash method for measuring thermal conductivity of liquids - application to low thermal conductivity liquids, Rev. Sci. Instrum. 49-9 (1978) 1305-1314.
- [102] C. Dixon, M. R. Strong, S. M. Zhang, Transient Plane Source Technique for Measuring Thermal Properties of Silicone Materials Used in Electronic Assemblies, Int Jour Microcircuits and Electronic Packaging, 23-4 (2000) 494-500.
- [103] Gustafsson SE, Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. Rev Sci Instrum 62 (1991) 797–804.
- [104] http://www.ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity/how_the_tci_works/ (11.9.2016.).
- [105] Bleazard J G, Teja A S, Thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hot-wire method, J Chem Eng Data 40-4 (1995) 732–737.
- [106] Xie H, Gu H, Fujii M, Zhang X, Short hot wire technique for measuring thermal diffusivity of various materials. Meas Sci Technol 17 (2006) 208–214.
- [107] Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 100:2008, Joint Committee for Guides in Metrology, 2008.
- [108] <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927301> (29.08.2016.).
- [109] http://www.oucc.com.tw/upload/en/MEA_EN.pdf (29.08.2016.).
- [110] <https://www.mathesongas.com/pdfs/msds/MAT22965.pdf> (29.08.2016.).
- [111] <https://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926094> (29.08.2016.).
- [112] <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926618> (29.08.2016.).
- [113] <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926620> (29.08.2016.).
- [114] <http://www.iolitec.de/en/Download-document/709-MSDS-IL-0033-EMIM-EtSO4-1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfate.html> (29.08.2016.).

- [115] R. M. DiGuilio, W. L. McGregor, A. S. Teja, The Thermal Conductivity of the Ethanolamines J. Chem. Eng. Data 37 (1992) 242-246.
- [116] R. Burgdorf, A. Zocholl, W. Arlt, H. Knapp, Thermophysical properties of binary liquid mixtures of polyether and n-alkane at 298.15 and 323.15 K: Heat of mixing, heat capacity, viscosity, density and thermal conductivity, Fluid Phase Equilib. 164 (1999) 225-255.
- [117] https://www.dynalene.com/v/vspfiles/templates/210/datasheets/Dynalene_PEG_Series_Technical_Data_Sheet.pdf (29.08.2016).
- [119] A. P. Fröba, M. H. Rausch, K. Krzeminski, D. Assenbaum, P. Wasserscheid, A. Leipertz, Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction, Int J Thermophys 31 (2010) 2059–2077.
- [119] Q. L. Chen, K. J. Wu, C. H. He, Thermal Conductivities of [EMIM][EtSO₄], [EMIM][EtSO₄] + C₂H₅OH, [EMIM][EtSO₄] + H₂O, and [EMIM][EtSO₄] + C₂H₅OH + H₂O at T = (283.15 to 343.15) K, J. Chem. Eng. Data 58 (2013) 2058–2064.
- [120] R. Ge, C. Hardacre, P. Nancarrow, D. W. Rooney, Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 1819-1823.
- [121] Y. Maham, C. N. Liew, A. E. Mather, Viscosities and excess properties of aqueous solutions of ethanolamines from 25°C to 80°C, J. Sol. Chem. 31 (2002) 743-756.
- [122] J. H. Song, S. B. Park, J. H. Yoon, H. Lee, Densities and Viscosities of Monoethanolamine + Ethylene Glycol + Water, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 1152-1154.
- [123] R. M. DiGuilio, R. J. Lee, S. T. Schaeffer, L.L. Brasher, A. S. Teja, Densities and Viscosities of the Ethanolamines, J. Chem. Eng. Data 37 (2) 239-242.
- [124] S. Asnavez, M. M. E. F. de Ruiz Holgado, E. L. Arancibia, Viscosities of mixtures of 2-alkanols with tetraethyleneglycol dimethyl ether at different temperatures, J. Mol. Liq. 124 (2006) 78-83.
- [125] M. M. E. F. de Ruiz Holgado, C. R. de Schaefer, E.L. Arancibia, Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Polyethylene Glycol 350 Monomethyl Ether with n-Butanol and n-Pentanol and Tetraethylene Glycol Dimethyl Ethers with n-Propanol, n-Butanol, and n-Pentanol from 278.15 K to 318.15 K, J. Chem.Eng. Data 47 (2002) 144-148.

- [126] A. Pal, G. Dass, A. Kumar, Excess Molar Volumes, Viscosities, and Refractive Indices of Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether + Dimethyl Carbonate, + Diethyl Carbonate, and + Propylene Carbonate at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 2-10.
- [127] F. Olive, K. R. Patil, J. Fernandez, A. Coronas, Excess volumes and viscosities of the ternary system water-trifluoroethanol-tetraethylene glycol dimethyl ether at 303.15 K, *Thermochimica Acta* 259 (1995) 57-70.
- [128] X. Esteve, F. Olive, K. R. Patil, S. K Chandhari, A. Coronas, Densities and viscosities of the binary mixtures of interest for absorption refrigeration systems and heat pumps, *Fluid Phase Equilib.* 110 (1995) 369-382.
- [129] S. Ottani, D. Vitalini, F. Comelli, C. Castellari, Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Poly(ethylene glycol) 200 and 400 + Cyclic Ethers at 303.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 1197-1204.
- [130] F. Han, J. Zhang, G. Chen, X. Wei, Density, viscosity and excess properties for aqueous poly(ethylene glycol) solutions from 298.15 to 323.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2598-2601.
- [131] K. Zhang, J. Yang, X. Yu, J. Zhang, X. Wei, Densities and Viscosities for Binary Mixtures of Poly(ethylene glycol) 400 + Dimethyl Sulfoxide and Poly(ethylene glycol) 600 + Water at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3083-3088.
- [132] M.T. Zafarani-Moatar, N. Tohidifar, Vapor-liquid equilibria, density, speed of sound, and viscosity for the system poly(ethylene glycol) 400 + ethanol at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 785-793.
- [133] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345-349.
- [134] D. Salavera, K.R. Patil, A. Coronas, Thermal Conductivity Measurement of Polyglycol Alkyl Ethers at Temperatures from (303.15 to 393.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2009) 1449-1452.
- [135] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135-144.
- [136] L.T. Novak, Relationship between the Intrinsic Viscosity and Eyring-NRTL Viscosity Model Parameters, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2602-2604.
- [137] D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431-441.

ЛИСТА СИМБОЛА

A, A^*, A_1, A_2	Параметар
A_k	Параметар <i>Redlich-Kister</i> полинома
C_p, c	Специфични топлотни капацитет, [$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
D	Процентуално одступање
$f, f(\dots)$	Параметар, функција
G	Параметар
I	Јачина струје, [A]
i	Редни број итерације
k	Топлотна проводност, [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]
K_0	Модификована Беселова функција нултог реда
L	Дужина, [m]
m, n	Број експерименталних података
m	Маса, [kg]
M	Моларна маса, [kg mol^{-1}]
n	Број експерименталних података, параметар
OF	Функција циља при оптимизацији
P	Снага, [W]
PD	Средња процентуална грешка, [%]
q	Топлотни флуks по јединици дужине, [Wm^{-1}]
r	Полупречник, радијална координата цилиндричног координатног система, [m]
R	Електрични отпор, [Ω]
$\Delta R(t)$	Разлика између ел. отпора топле жице у тренутку t и почетне вредности отпора, [Ω]
S	Површина, [m^2]
S_m	Средње квадратно одступање коефицијента правца
T	Температура, [$^{\circ}\text{C}$]

t	Време, [s]
$T(r,t)$	Температура течности на радијалној удаљености r у тренутку t , [°C]
$\Delta T(r,t)$	Разлика између температуре течности у тренутку t и почетне вредности температуре, [°C]
u	Мерна несигурност
V	Пад напона, [V]
V	Моларна запремина, [m ³ mol ⁻¹]
V^E	Допунска моларна запремина, [m ³ mol ⁻¹]
V_i	Моларна запремина компоненте i , [m ³ mol ⁻¹]
$T(r,t)$	Температура течности на радијалној удаљености r у тренутку t , [°C]
$\Delta R(t)$	Разлика између ел. отпора топле жице у тренутку t и почетне вредности отпора, [Ω]
$\Delta T(r,t)$	Разлика између температуре течности у тренутку t и почетне вредности температуре, [°C]
w	Масени удео
x	Молски удео
x_i	Молски удео компоненте i
x, y	Координате Декартовог координатног система, [m]
Y_{exp}	Експериментална вредност промене одређене величине
Y_{cal}	Израчуната вредност промене одређене величине
$Y_{exp,max}$	Максимална експериментална вредност промене одређене величине
Y_{ij}	Допунска величина, промена одређене величине бинарног система
Z_R	Нагиб промене ел. отпора ΔR у зависности од $\ln(t)$, или $d\Delta R/d(\ln(t))$, [$\Omega^\circ\text{C}^{-1}$]

Грчка слова

α	Топлотна дифузивност, [$m^2 s^{-1}$]
α, β, γ	Параметри
γ	Ојлерова константа, [0.5772]
λ	Топлотна проводност, [$Wm^{-1}K^{-1}$]
η	Општа ознака за променљиву величину
η	Динамичка вискозност, [Pa]
$\Delta\eta$	Промена динамичке вискозности, [Pa]
σ	Температурни коефицијент електричне отпорности, [$^{\circ}C^{-1}$]
σ	Стандардна девијација променљиве
ρ	Густина, [$kg m^{-3}$]
ρ_i	Густина компоненте i бинарне смеше, [$kg m^{-3}$]
τ	Параметар
ω	Фреквенција, [s^{-1}]

Доњи индекс

exp	Вредност добијена експериментално (мерењем)
lit	Вредност наведена у литератури
i, j	Број чисте компоненте бинарног система
w	Топла жица
s	Стандардни отпорник
0	Почетна вредност

Горњи индекс

E	Допунска величина
N	Број компонената смеше

ПРИЛОГ: ПРОРАЧУН МЕРНЕ НЕСИГУРНОСТИ

Мерна несигурност експерименталног одређивања топлотне проводности течности методом нестационарне топле жице коришћењем апаратуре која је описана у овом раду одређена је у складу са Водичем за изражавање мерне несигурности (GUM) [107].

Топлотна проводност се у коришћеној методи одређује на основу једначине

$$k = \frac{q}{4\pi} \frac{d \ln(t)}{d\Delta T} \quad (\text{A1.1})$$

и измерене промене електричног отпора топле жице ΔR настале услед промене њене температуре ΔT :

$$\Delta R_w = \sigma R_{w_0} \Delta T \quad (\text{A1.2})$$

у облику

$$k = \sigma R_{w_0} \frac{q}{4\pi} \frac{1}{Z_R} \quad (\text{A1.3})$$

где Z_R означава нагиб криве промене електричног отпора у зависности од природног логаритма времена, $\Delta R=f(\ln(t))$.

Према томе, мерна несигурност топлотне проводности k зависи од мерних несигурности температурног коефицијента електричне отпорности σ , почетне вредности електричног отпора топле жице R_{w_0} , топлотног флуksа по јединици дужине q и нагиба зависности електричног отпора топле жице од логаритма времена, $Z_R = d\Delta R/d(\ln(t))$.

Директно мерене величине су: пад напона на топлој жици и стандардном отпорнику, електрични отпор стандардног отпорника и дужина топле жице. Номиналне вредности (вредности за прорачун мерне несигурности топлотне проводности) и мерне несигурности ових величина наведене су у Табели А1.1.

Укупна мерна несигурност топлотне проводности u_k је дата Гаусовим законом пропагације грешке:

$$u_k = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial q} u_q\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial \sigma} u_\sigma\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial R_{w0}} u_{R_{w0}}\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial Z_R} u_{Z_R}\right)^2} \quad (\text{A1.4})$$

односно представља квадратни корен збира квадрата производа парцијалних извода топлотне проводности по свим променљивим (коэффицијената осетљивости) и мерних несигурности променљивих.

Табела А1.1. Директно мерене величине

Величина	Ознака	Номинална вредност	Мерна несигурност
Пад напона на стандардном отпорнику	V_s	2.000 V	$u_{V_s} = 2.56 \text{ mV}$
Пад напона на топлој жици	V_w	2.500 V	$u_{V_w} = 2.56 \text{ mV}$
Отпор стандардног отпорника	R_s	9.60 Ω	$u_{R_s} = 0.01 \Omega$
Дужина топле жице	L_w	0.1320 m	$u_{L_w} = 0.5 \text{ mm}$

Индијектно мерене и израчунате величине од значаја за прорачун мерне несигурности топлотне проводности су топлотни флуks по јединици дужине q , почетна вредност електричног отпора топле жице R_{w0} , температурни коэффициент електричног отпора топле жице σ и нагиб (први извод) зависности промене електричног отпора топле жице од логаритма времена Z_R .

Топлотни флуks по јединици дужине

Топлотни флуks по јединици дужине q се одређује на основу формуле

$$q = \frac{I_w V_w}{L_w} = \frac{V_s V_w}{R_s L_w} \quad (\text{A1.5})$$

Номинална бројчана вредност, релевантна за прорачун мерне несигурности тоplotног флуksа по јединици дужине је, према горњој формули и Табели А1.1

$$q = 3 \text{ V}^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad (\text{A1.6})$$

а мерна несигурност u_q је дата законом пропагације грешке:

$$u_q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial V_s} u_{V_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial V_w} u_{V_w}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial R_s} u_{R_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial L_w} u_{L_w}\right)^2} \quad (\text{A1.7})$$

Будући да тоplotни флуks по јединици дужине зависи само од директно мерених величина, могу се одмах одредити доприноси појединих мерних несигурности директно мерених величина, које одређују парцијални изводи (коэффициенти осетљивости) тоplotног флуksа и њихове бројчане вредности. Коэффициенти осетљивости дати су у Табели А1.2. Парцијални изводи одређени су на основу једначине (А1.5), а бројчане вредности су одређене на основу номиналних вредности директно мерених величина из Табеле А1.1.

Табела А1.2. Коefицијенти осетљивости за прорачун мерне несигурности топлотног флуksа по јединици дужине

Парцијални извод	Бројчана вредност
$\frac{\partial q}{\partial V_s} = \frac{V_w}{R_s L_w}$	1.97 VΩ ⁻¹ m ⁻¹
$\frac{\partial q}{\partial V_w} = \frac{V_s}{R_s L_w}$	1.97 VΩ ⁻¹ m ⁻¹
$\frac{\partial q}{\partial R_s} = -\frac{V_s V_w}{L_w} \frac{1}{R_s^2}$	0.513 V ² Ω ⁻² m ⁻¹
$\frac{\partial q}{\partial L_w} = -\frac{V_s V_w}{R_s} \frac{1}{L_w^2}$	37.4 V ² Ω ⁻¹ m ⁻²

Коначно, на основу једначине (А1.7), бројчаних вредности коefицијената осетљивости (Табела А1.2) и мерних несигурности директно мерених величина (Табела А1.1) одређена је мерна несигурност топлотног флуksа

$$u_q = 0.075 V^2 \Omega^{-1} m^{-1}, \quad (\text{A1.8})$$

односно процентуална мерна несигурност топлотног флуksа

$$u_q/q = 2.50\% \quad (\text{A1.9})$$

Електрични отпор топле жице

Електрични отпор топле жице одређује се на основу формуле

$$R_w = V_w \frac{R_s}{V_s} \quad (\text{A1.10})$$

За номиналну бројчану вредност, релевантну за прорачун мерне несигурности електричног отпора топле жице, усваја се електрични отпор топле жице на приближно 20 °C

$$R_{w_0} = 9.8 \, \Omega, \quad (\text{A1.11})$$

а мерна несигурност је дата законом пропагације грешке:

$$u_{R_w} = \sqrt{\left(\frac{\partial R_w}{\partial V_w} u_{V_w}\right)^2 + \left(\frac{\partial R_w}{\partial R_s} u_{R_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial R_w}{\partial V_s} u_{V_s}\right)^2} \quad (\text{A1.12})$$

Као и топлотни флуks по јединици дужине, електрични отпор топле жице зависи само од директно мерених величина. Могу се одмах одредити доприноси појединих мерних несигурности директно мерених величина, које одређују парцијални изводи (коэффициенти осетљивости) електричног отпора и њихове бројчане вредности. Коэффициенти осетљивости дати су у Табели А1.3. Парцијални изводи одређени су на основу једначине (А1.10), а њихове бројчане вредности су одређене на основу номиналних вредности директно мерених величина из Табеле А1.1.

Табела А1.3. Коефицијенти осетљивости за прорачун мерне несигурности електричног отпора топле жице

Парцијални извод	Бројчана вредност
$\frac{\partial R_w}{\partial V_w} = \frac{R_s}{V_s}$	4.8 ΩV^{-1}
$\frac{\partial R_w}{\partial R_s} = \frac{V_w}{V_s}$	1.25
$\frac{\partial R_w}{\partial V_s} = -\frac{V_w R_s}{V_s^2}$	- 6 ΩV^{-1}

Коначно, на основу једначине (А1.12), бројчаних вредности коефицијената осетљивости (Табела А1.3) и мерних несигурности директно мерених величина (Табела А1.1) одређена је мерна несигурност електричног отпора топле жице, односно мерна несигурност почетне вредности електричног отпора топле жице

$$u_{R_w} = u_{R_{w0}} = 0.023 \Omega \quad (\text{A1.13})$$

односно процентуална мерна несигурност почетне вредности електричног отпора топле жице

$$u_{R_{w0}} / R_{w0} = 0.23\% \quad (\text{A1.14})$$

Температурни коефицијент електричног отпора

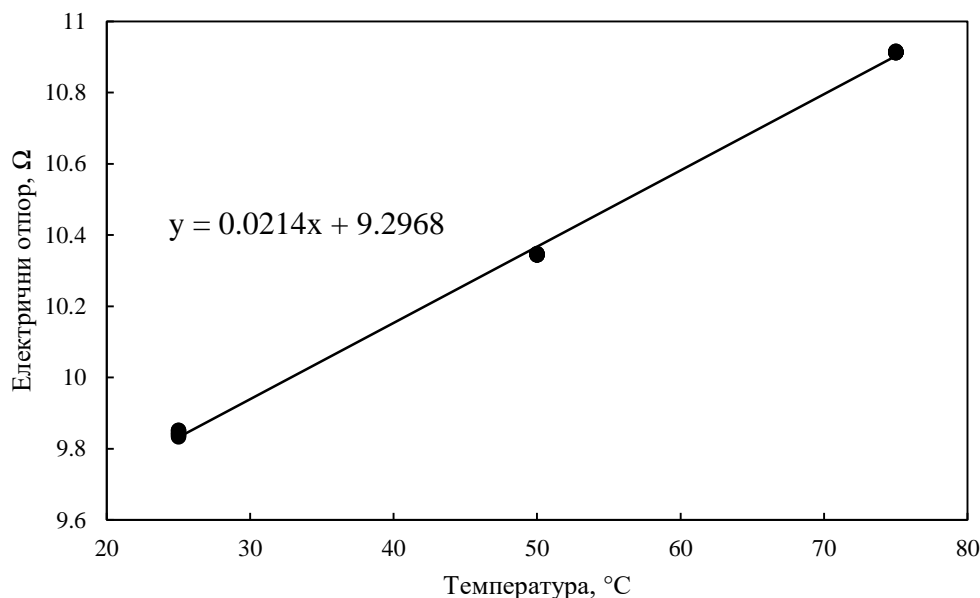
Температурни коефицијент електричног отпора топле жице одређује се на основу формуле

$$\sigma = \frac{Z_{\sigma}}{R_w} \quad (\text{A1.15})$$

а мерна несигурност је дата законом пропагације грешке:

$$u_{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial Z_{\sigma}} u_{Z_{\sigma}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial R_w} u_{R_w}\right)^2} \quad (\text{A1.16})$$

Нагиб зависности електричног отпора топле жице од температуре $Z_{\sigma} = dR_w/d(T_w)$ одређује се из експериментално утврђене функције $R_w = f(T_w)$. Функција $R_w = f(T_w)$ је добијена на основу мерења по 10 вредности електричног отпора топле жице на 3 температуре: 25, 50 и 75 °C (Слика А1.1).



Слика А1.1. Електрични отпор топле жице у функцији температуре: одређивање температурног коефицијента електричног отпора топле жице

На основу експерименталних података одређена је линеарна интерполација („best fit“) електричног отпора топле жице у функцији температуре:

$$R_w[\Omega] = 0.0214 \Omega^{\circ\text{C}^{-1}} * T_w[^{\circ}\text{C}] + 9.2968 \Omega, \quad (\text{A1.17})$$

односно нагиб линеарне интерполације је

$$Z_{\sigma} = 0.0214 \Omega^{\circ\text{C}^{-1}}, \quad (\text{A1.18})$$

а средње квадратно одступање нагиба линеарне интерполације је

$$S_m = 0.000148 \Omega^{\circ\text{C}^{-1}}. \quad (\text{A1.19})$$

Номинална бројчана вредност температурног коефицијента електричног отпора је, према горњој једначини линеарне интерполације (A1.17)

$$\sigma = \frac{0.0214 \Omega^{\circ\text{C}^{-1}}}{9.2968 \Omega} = 0.0230 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \quad (\text{A1.20})$$

За мерну несигурност нагиба функције $R_w = f(T_w)$ усваја се четворострука вредност средњег квадратног одступања:

$$u_{Z_{\sigma}} = 4 * 0.000148 \Omega^{\circ\text{C}^{-1}} = 0.0006 \Omega^{\circ\text{C}^{-1}}, \quad (\text{A1.21})$$

са интервалом поверења 95%.

Коефицијенти осетљивости дати су у Табели A1.4. Парцијални изводи одређени су на основу једначине (A1.15), а њихове бројчане вредности су одређене на основу номиналних вредности директно мерених величина из Табеле A1.1 и експериментално одређеног нагиба зависности електричног отпора топле жице од температуре Z_{σ} , резултат (A1.18).

Табела А1.4. Коefицијенти осетљивости за прорачун мерне несигурности температурног коefицијента електричног отпора топле жице

Парцијални извод	Бројчана вредност
$\frac{\partial \sigma}{\partial Z_{\sigma}} = \frac{1}{R_w}$	0.102 Ω^{-1}
$\frac{\partial \sigma}{\partial R_w} = -\frac{Z_{\sigma}}{R_w^2}$	2.23*10 ⁻⁴ $\Omega^{-1}\text{C}^{-1}$

Коначно, на основу једначине (А1.16), вредности коefицијената осетљивости (Табела А1.4), мерне несигурности електричног отпора топле жице и мерне несигурности нагиба зависности електричног отпора топле жице од температуре одређена је мерна несигурност температурног коefицијента електричног отпора топле жице:

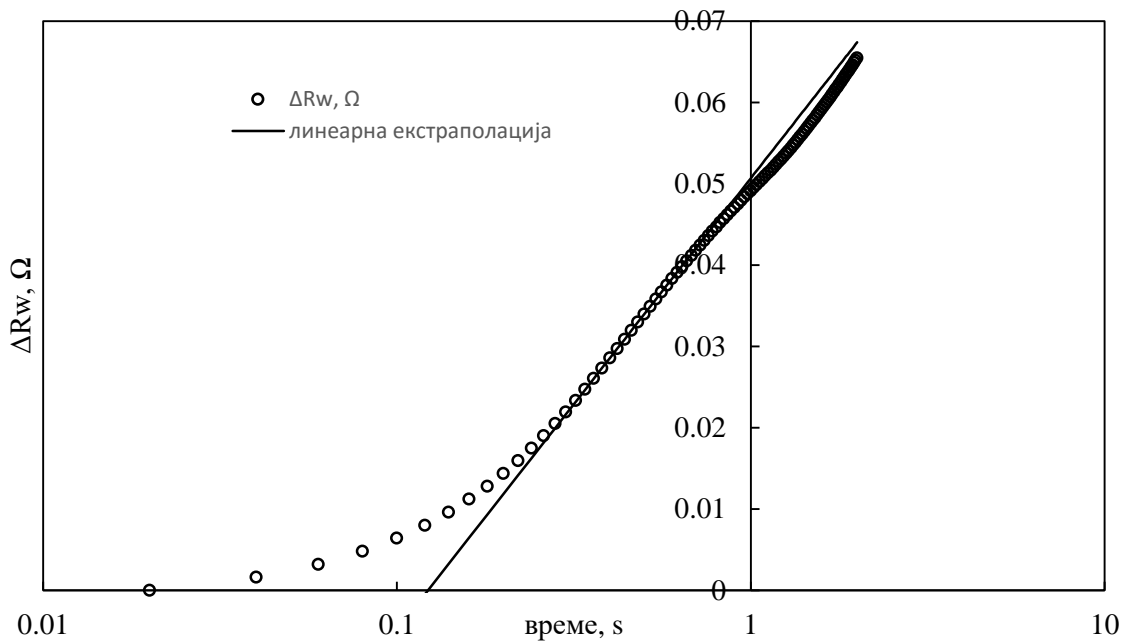
$$u_{\sigma} = 6.1 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \quad (\text{A1.22})$$

односно

$$u_{\sigma}/\sigma = 2.52\%. \quad (\text{A1.23})$$

Нагиб зависности електричног отпора топле жице од логаритма времена

Нагиб зависности промене електричног отпора топле жице од логаритма времена $Z_R = d\Delta R_w/d(\ln(t))$ одређује се из експериментално утврђене функције $\Delta R_w = f(\ln(t))$. Функција $R_w = f(t)$ је претходно добијена мерењем 100 вредности електричног отпора топле жице током 2 секунде трајања струјног импулса (Слика А1.2).



Слика A1.2. $\Delta R_w = f(t)$ - промена електричног отпора топле жице у времену (логаритамска скала)

На основу експериментално добијених података о промени електричног отпора топле жице у функцији времена $\Delta R_w = f(t)$ приказаних на дијаграму у семи-логаритамском координатном систему, за интервал времена у коме је зависност приближно линеарна, одређена је линеарна екстраполација („best fit“) са нагибом

$$Z_R = 0.02412 \Omega \text{ s}^{-1} \quad (\text{A1.24})$$

и средњим квадратним одступањем

$$S_m = 0.000032 \Omega \text{ s}^{-1}. \quad (\text{A1.25})$$

За мерну несигурност нагиба функције $R_w = f(T_w)$ усваја се четворострука вредност средњег квадратног одступања:

$$u_{ZR} = 4 * 0.000032 \Omega \text{ s}^{-1} = 0.000128 \Omega \text{ s}^{-1}, \quad (\text{A1.26})$$

са интервалом поверења 95%, односно процентуална мерна несигурност нагиба зависности промене електричног отпора топле жице од логаритма времена износи

$$u_{z_R}/Z_R = 0.53\%. \quad (A1.23)$$

Ради прегледности, номиналне вредности и мерне несигурности индиректно мерених и израчунатих величина од значаја за прорачун мерне несигурности топлотне проводности наведене су у Табели А1.5.

Табела А1.5. Индиректно мерене и израчунате величине од значаја за прорачун мерне несигурности топлотне проводности

Величина	Ознака	Номинална вредност	Мерна несигурност
Топлотни флуks по јединици дужине	q	$3 \text{ V}^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$	$u_q = 0.075 \text{ V}^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
Почетна вредност електричног отпора топле жице	R_{W0}	9.8Ω	$u_{R_{W0}} = 0.023 \Omega$
Температурни коефицијент електричног отпора топле жице	σ	$0.00230 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$u_\sigma = 6.1 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Нагиб (први извод) зависности промене електричног отпора топле жице од логаритма времена	Z_R	0.02412Ω	$u_{Z_R} = 0.000128 \Omega$

Коефицијенти осетљивости дати су у Табели А1.6. Парцијални изводи одређени су на основу једначине (А1.3), а њихове бројчане вредности су одређене на основу номиналних вредности директно мерених величина из Табеле А1.1. и индиректно мерених и израчунатих величина из Табеле А1.5.

Номинална бројчана вредност топлотне проводности, релевантна за прорачун мерне несигурности према једначини (A1.3) и номиналним вредностима у Табели A1.5, је

$$k = 0.223 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (\text{A1.26})$$

Табела A1.6. Коefицијенти осетљивости за прорачун мерне несигурности топлотне проводности

Парцијални извод	Бројчана вредност
$\frac{\partial k}{\partial q} = \frac{\sigma R_{w_0}}{4\pi Z_R}$	0.0744 s °C ⁻¹
$\frac{\partial k}{\partial \sigma} = \frac{R_{w_0} q}{4\pi Z_R}$	96.997 V ² s Ω ⁻¹ m ⁻¹
$\frac{\partial k}{\partial R_{w_0}} = \frac{\sigma q}{4\pi Z_R}$	0.227 V ² s °C ⁻¹ Ω ⁻² m ⁻¹
$\frac{\partial k}{\partial Z_R} = -\frac{\sigma R_{w_0} q}{4\pi Z_R^2}$	- 9.249 V ² s ² °C ⁻¹ Ω ⁻² m ⁻¹

Коначно, на основу једначине (A1.4), вредности коefицијената осетљивости (Табела A1.6) и мерних несигурности индиректно мерених и израчунатих величина (Табела A1.5), одређена је мерна несигурност топлотне проводности

$$u_k = 0.082 \text{ V}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}^{-1} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad (\text{A1.27})$$

односно процентуална мерна несигурност топлотне проводности:

$$u_k/k = 3.68\% \approx 4\%. \quad (\text{A1.28})$$

Ради прегледности, процентуалне мерне несигурности величина од значаја за прорачун мерне несигурности топлотне проводности наведене су у Табели A1.7.

Табела А1.7 Компоненте мерне несигурности топлотне проводности

Компонента мерне несигурности	Ниво мерне несигурности, %
u_q	2.50
u_σ	2.52
u_{Rw0}	0.23
u_{ZR}	0.53
u_k	3.68

БИОГРАФИЈА

Андреј М. Станимировић је рођен 7. маја 1965. године у Београду. Основну школу и гимназију завршио је у Београду. Матурирао је 1984. године у XI београдској гимназији.

Студије на Машинском факултету Универзитета у Београду уписује 1985. године. Дипломски рад под насловом „Стабилизација вишеструко преносних система аутоматског управљања датих објеката“ је одбранио у јануару 1992. године на катедри за Аутоматско управљање. У периоду 1992-1993 године запослен је у Институту за нуклеарне науке „Винча“, у Лабораторији за термотехнику и енергетику, Београд. Ангажован је у областима експерименталног мерења термофизичких особина материјала и законске метрологије у области термометрије, као истраживач приправник.

Магистарске студије уписује 1993. године на Факултету електротехнике и рачунарства Дрексел (Drexel) Универзитета у Филаделфији, Пенсилванија (САД). Магистарски рад под насловом „Студија нелинеарног адаптивног управљања континуално мешаног хемијског реактора“ одбранио је у септембру 1995. године. Ментор током студија био је професор Др Алон Гез (Dr Allon Guez).

По повратку у Лабораторију за термотехнику и енергетику Института „Винча“, тада у звању истраживач сарадник, наставља ангажовање у научно-истраживачком раду у областима термофизичких особина материјала у чврстом стању и примарне термометрије. У више наврата је гостујући истраживач у Националном институту за еталоне и технологију – NIST, у Гејтерсбургу, Мериленд (САД).

Од марта 2002. године је запослен у Јавном предузећу „Електропривреда Србије“ Београд. На почетку је, као сарадник Центра за квалитет, био ангажован на обезбеђењу квалитета и увођењу система менаџмента квалитета у ЈП ЕПС. Касније ради као сарадник Дирекције за стратегију и инвестиције и Сектора за кључне инвестиционе пројекте. Као шеф службе за управљање пројектима ангажован је у планирању и реализацији изградње нових постројења, блока Б3 ТЕ Костолац и система за пречишћавање (одсумпоравање) димног гаса термоелектрана ЈП ЕПС.

Андреј Станимировић је аутор и коаутор више научних радова из области термофизике објављених у међународним часописима *International Journal of Thermophysics*, *High Temperatures – High Pressures* и *Journal of Materials Research*. Коаутор је монографије “Примарна термометрија”, Београд 1996, за коју је заједно са групом аутора добитник Октобарске награде града Београда за техничке науке 1996. године. Течно говори енглески језик и служи се немачким језиком.

Изјава о ауторству

Потписани Andrej Stanimirović

број индекса -

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

 Експериментално одређивање топлотне проводности

 бинарних течних смеша применом нестационарне методе топле жице

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 30. 10. 2016.



**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Andrej Stanimirović

Број индекса _____ - _____

Студијски програм _____

Наслов рада Експериментално одређивање топлотне проводности
бинарних течних смеша применом нестационарне методе топле жице

Ментор Проф. Др Емила Живковић

Потписани Andrej Stanimirović

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 30. 10. 2016.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Експериментално одређивање топлотне проводности

бинарних течних смеша применом нестационарне методе топле жице

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 30. 10. 2016.



1. Ауторство – Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.