

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

PROCESI I PROIZVODI, ANORGANSKI PROCESI I PROIZVODI

EMIL DRAŽEVIĆ

PARAFIN KAO MATERIJAL ZA POHRANU TOPLINE

Voditelj rada: Dr.sc. Juraj Šipušić, docent
Suvoditelj: dipl. kem. ing. Neven Ukrainczyk

Članovi povjerenstva:

Dr.sc. Juraj Šipušić, docent
Dr.sc. Stanislav Kurajica, izv. prof.
Dr.sc. Zvonimir Glasnović, znanstveni suradnik

Zagreb, srpanj 2007.

Zahvaljujem se od srca svojim roditeljima koji su uz mnogo odricanja, ljubavi i pažnje bili potpora tijekom cijelog trajanja studija i bez kojih ne bi bila moguća izrada diplomskog rada na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Zahvaljujem se svom mentoru Dr.sc. Juraju Šipušiću na strpljenju, nesebičnosti, čovječnosti i ugodnim razgovorima koji su doprinijeli izradi ovog rada. Isto tako zahvaljujem se dipl. ing. Nevenu Ugrainczyk - u na nesebičnoj pomoći, strpljenju i razumijevanju.

Zahvaljujem i tvrtki INA - MAZIVA d.o.o., Rijeka koji su nam dali uzorke za istraživanje i od samog početka bili dobri suradnici.

SAŽETAK: Istraživano je pet uzoraka parafina proizvođača INA-MAZIVA d.o.o., Rijeka kao potencijalni materijali za pohranu topline. Mjere se slijedeća termofizička svojstva parafina: gustoća krutine pri 25 °C, gustoća kapljevine, koeficijent toplinskog širenja kapljevine, volumne promjene pri promjeni agregatnog stanja i toplinska difuzivnost. Ponašanje parafina u ciklusima grijanja i hlađenja detaljno je istraživano DSC-om i na cilindričnim uzorcima većih dimenzija. Na osnovu rezultata mjerenja vidi se da je izravna uporaba parafina kao MPT otežana njegovom slabom toplinskom vodljivosti i velikom promjenom volumena što se može prevladati dodatkom materijala veće toplinske vodljivosti. Iznesena metodologija istraživanja može se primijeniti i na druge potencijalne materijale za pohranu topline (MPT), no više rada je potrebno za konačnu ocjenu izvedivosti u konkretnoj primjeni.

Ključne riječi: parafin, materijal za pohranu topline, toplinska difuzivnost, latentna toplota, diferencijalna pretražna kalorimetrija

ABSTRACT: Five commercial paraffin waxes obtained from INA-MAZIVA LTD., Rijeka, Croatia had been investigated as potential phase change material (PCM) for thermal energy applications. The following paraffin thermophysical properties of interest had been measured: solid density at 25 °C, liquid density, coefficient of liquid thermal expansion, volume changes accompanying phase change and thermal diffusivity. Detailed behaviors of paraffines in thermal cycles had been studied by DSC and freeze/thawing of large cylindrical samples. The latent heat of phase change was obtained by DSC. Based on our measurements, we suggest that practical applications of a received paraffine are hindered by its low thermal conductivity which can be alleviated by addition of higher thermal conductivity materials. The outlined methodology of investigation could be applied for other potential PCM candidate materials but more work is needed for definite judgment in particular application.

Keywords: paraffin, phase change material, thermal diffusivity, differential scanning calorimetry

SADRŽAJ:

SAŽETAK

ABSTRACT

1.) UVOD.....	1
2.) OPĆI DIO.....	2
2.1) Energija.....	2
2.2) Ušteda energije.....	3
2.3) Parafin i njegova primjena kao materijala za pohranu topline (MPT).....	5
2.4) Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	7
2.5) Procesi prijenosa topline.....	9
2.6) Određivanje toplinske difuzivnosti.....	10
2.7) Mjerenje gustoće.....	19
3.) EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1) Izvođenje mjerenja metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije.....	22
3.2) Izvođenje mjerenja toplinske difuzivnosti.....	23
3.3) Izvođenje mjerenja gustoće.....	24
4.) REZULTATI.....	26
4.1) Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	26
4.2) Ciklus taljenje/hlađenje u vodenoj kupelji.....	31
4.3) Toplinska difuzivnost.....	35
4.4) Gustoća tekućeg i krutog parafina.....	39
4.5) Promjena volumena.....	43
5.) RASPRAVA.....	44
6.) ZAKLJUČAK.....	46
7.) LITERATURA.....	47
8.) PRILOG.....	50

1.) UVOD

Danas smo svi svjesni klimatskih promjena koje smo uzrokovali. Uporabom fosilnih goriva kao primarnog izvora energije došlo je do emisije ogromne količine stakleničkih plinova u atmosferu što je doprinijelo globalnom zatopljenju. Zbog svjetske politike nije moguće koristiti druge izvore energije jer se na nafti i zemnom plinu, kao glavnim energentima današnjice, zasniva stabilnost današnje ekonomije i gospodarstva. Postoje dva razloga zašto se danas ulažu ogromni napori i sredstva u štednju energije i uporabu alternativnih oblika energije:

- cijena fosilnih goriva raste i s cijenom se dirigira svjetska politika
- pošto su jedini izvor energije koji koristimo i koji ćemo koristiti trenutačno, te zagađuje okoliš, štednjom energije znatno ćemo smanjiti zagađivanje.

Jedan od načina štednje energije je i uporaba materijala koji mogu pohraniti toplinu. Ideja je jednostavna, a osniva se na latentnoj toplini fazne transformacije materijala. U iznimno¹ vrućim/hladnim područjima koriste se velike količine energije za hlađenje/grijanje. Najčešće se koriste materijali koji imaju talište od 20 - 40 °C.

Sunčeva energija tu ima velik potencijal. Ako su zidovi kuće ispunjeni materijalima za pohranu topline (eng. PCM - *Phase Change Materials*., u daljnjem tekstu materijali za pohranu topline MPT) tada se tijekom dana akumulira u zidovima kuće sunčeva energija u obliku topline. Toplina akumulirana tijekom dana grije kuću tijekom noći te je na taj način postignuta bolja energetska i ekonomska učinkovitost. Solarni kolektori u vrućim klimatskim područjima najčešće se upotrebljavaju za grijanje vode. Problem je što mogu grijati vodu jedino dok ima sunca. Ako pohranimo toplinu tijekom dana, pomoću MTP, tada možemo grijati vodu i tijekom noći.

Uporaba ovakvih materijala za štednju energije može imati široku primjenu. Upravo iz tog razloga u ovom radu se istražuje uporaba pet različitih uzoraka (46-50, 52-54, 58-62, 62-70 i 70-75) proizvođača INA - MAZIVA Rijeka d.o.o. kao materijala za pohranu topline (MPT).

2.) OPĆI DIO

2.1) ENERGIJA

Problem opskrbe energije postao je jedan od onih koji zaokupljaju pozornost državnika, stručnjaka i običnih ljudi². Primarni se oblici energije nalaze u prirodi ili se u njoj pojavljuju, a mogu se svrstati u konvencionalne i nekonvencionalne oblike energije. Danas se među konvencionalne oblike ubrajaju: ogrjevno drvo, treset, ugljen, sirova nafta i prirodni plin, zatim vodne snage (potencijalna energija vodotoka), nuklearna goriva (uran i torij) i vrući izvori. Među nekonvencionalne oblike energije mogu se ubrojiti: uljni škriljavci i bituminozni pijesak, energija plime i oseke, energija vjetra, energija sunčeva zračenja, energija valova, toplinska energija mora, energija suhih stijena u Zemljinoj kori i energija fuzije lakih atoma. Primarni oblici energije mogu se podijeliti s obzirom na njihovu obnovljivost u dvije skupine: oni koji se prirodno obnavljaju i oni koji se ne obnavljaju.

U obnovljive primarne oblike energije ubrajaju se: Sunčevo zračenje, vodne snage, energija vjetra, energija plime i oseke, energija valova i toplina mora. U neobnovljive oblike energije ubrajaju se: fosilna goriva (ugljen, sirova nafta i prirodni plin) i nuklearna goriva, Zemljina unutrašnja toplina koja se pojavljuje na površini (topli izvori), toplina u Zemljinoj unutrašnjosti, energija biomase, laki atomi potrebni za fuziju.

Potencijalne mogućnosti primarnih oblika energije koji se obnavljaju mijenjaju se s vremenom, što znači da je snaga funkcija vremena, da nije konstantna. Te promjene mogu biti vrlo brze (snaga vjetra ovisi o trećoj potenciji njegove brzine, a brzina se može znatno promijeniti i za nekoliko minuta), brze (snaga plime i oseke proporcionalna je koti morske razine, a maksimalna i minimalna kota postižu se najčešće u toku 12 sati; za Sunčevu energiju u užem smislu intenzitet zračenja ovisi o dijelu dana i ima dnevni ciklus), polagane (vodne su snage proporcionalne količini vode koja protječe vodotokom, a najčešće se može smatrati da je količina vode stalna u toku dana) i vrlo polagane (za toplinu mora evidentno je da snaga ovisi o temperaturama na površini i u većim dubinama, što se mijenja s promjenom godišnjih doba). Većinu oblika energije koji se obnavljaju nije moguće akumulirati (vjetar, plima i oseka, energija valova, Sunčeva

energija), pa se njima valja služiti u času kada se pojavljuju. Akumuliranje vodnih snaga je moguće, ali su za to potrebna velika sredstva. Zbog promjenjivosti snage ne mogu se takvim primarnim oblicima energije zadovoljiti potrošačke potrebe, jer se one vremenski ne poklapaju s mogućnostima iskorištenja, pa su nužni dodatni primarni oblici energije da bi se uskladile potrebe i proizvodnja. Akumuliranje Sunčeve energije moguće je primjenom MPT - a.

2.2) UŠTEDA ENERGIJE

Oko 40 % svjetske potrošnje energije³ otpada na zgrade i kućanstva, za grijanje i hlađenje, te za rasvjetu i kućanske aparate. Zbog klimatskih promjena Montrealskim protokolom 1997. odlučeno je da bi se trebalo smanjiti zagađenje Zemljine atmosfere, kako smanjenjem emitiranja onečišćenja u atmosferu tako i štednjom energije. Smjerovi štednje energije su: upotreba primarnih obnovljivih oblika energije, povećanje energetske efikasnosti postojećih sustava, kontrolirana uporaba postojećih izvora energije kako bi mogli biti u uporabi još dugo vremena i, ne manje bitan smjer, usađivanje pojma „štednja energije“ u svijest ljudi.

Jedan od načina štednje energije je i korištenje MPT. Činjenica jest da se zimi koristi velika količina energije za grijanje zgrada, a ljeti velika količina energije za hlađenje zgrada, klima uređajima. To je veliki problem današnjice. Uporabom MPT koji imaju talište između 20 °C i 40 °C može se dobiti znatna ušteda energije koja se koristi za grijanje ili hlađenje zgrada i kuća.

Materijali za pohranu topline, MPT, su materijali s latentnom toplinom fazne transformacije. Toplina⁴ koja se oslobađa ili apsorbira pri prijelazu materijala iz jedne faze u drugu naziva se latentna toplota fazne transformacije. Nju određujemo metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Kad se MPT tali, odnosno mijenja fazu iz krute u tekuću, on pohranjuje toplinsku energiju i to u velikim količinama, od 70-300 J/g.

MPT dijelimo na *organske, anorganske te eutektike (dvo ili više komponentni sustavi)*. Moraju imati određena⁵ termofizička, kinetička i kemijska svojstva.

Termofizička svojstva: temperatura taljenja u radnom temperaturnom području, velika latentna toplota po jedinici volumena, veliki specifični toplinski kapacitet, visoka

toplinska vodljivost, mala promjena volumena prilikom promjene faze i mali tlak para kapljevine na radnoj temperaturi.

Kinetička svojstva: Velika brzina nukleacije kako bi se izbjeglo pothlađenje tekuće faze, velika brzina rasta kristala.

Kemijska svojstva: potpuno povratljiv ciklus hlađenje/taljenje, nema degradacije nakon velikog broja ciklusa, nekoroziivan, neotrovan, nezapaljiv i neeksploziv materijal.

Postoji već dosta ispitanih MPT, a koji se danas mogu upotrebljavati *Tablica 1*.

Organske tvari, moguća upotreba kao MPT	Temperatura taljenja, °C	Toplina taljenja J/g
Butil-stearat	19	140
Parafin C ₁₆ -C ₁₈	20-22	152
Kaprinska-laurinska kiselina	21	143
Dimetil sebacin	21	120
Poliglikol E 600	22	127.2
Parafin C ₁₃ -C ₂₄	22-24	189
(34% Mistrinska kiselina+66% Kaprinska kiselina)	24	147.7
1-Dodekanol	26	200
Parafin C ₁₈ (45-55%)	28	244
Vinil stearat	27-29	122
Kaprinska kiselina	32	152.7
Anorganske tvari, moguća upotreba kao MPT	Temperatura taljenja, °C	Toplina taljenja J/g
KF 4H ₂ O	18.5	231
Mn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	25.8	125.9
CaCl ₂ 6H ₂ O	29	190.8
LiNO ₃ 3H ₂ O	30	296
Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	32	251
Anorganski eutektici, moguća upotreba kao MPT	Temperatura taljenja, °C	Toplina taljenja J/g
66.6%CaCl ₂ .6H ₂ O+33.3%MgCl ₂ 6H ₂ O	25	127
48%CaCl ₂ +4.3%NaCl+0.4%KCl+47.3%H ₂ O	26.8	188
47% Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O+53% Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	30	136
60% Na(CH ₃ COO) 3H ₂ O+40% CO(NH ₂) ₂	30	200.5

Tablica 1⁵. Svojstva organskih, anorganskih MPT i anorganskih eutektika, kao MPT

Ime MPT materijala	Vrsta materijala	Temperatura taljenja °C	Toplina taljenja J/g	Izvor
RT 20	Parafin	22	172	Rubitherm GmbH
Climsel C23	hidrat soli	23	148	Climator
ClimselC24	hidrat soli	24	216	Climator
RT 26	Parafin	25	131	Rubitherm GmbH
RT 25	Parafin	26	232	Rubitherm GmbH
STL 27	hidrat soli	27	213	Mitsubishi chemical
S27	hidrat soli	27	207	Cristopia
RT 30	Parafin	28	206	Rubitherm GmbH
RT 27	Parafin	28	179	Rubitherm GmbH
TH 29	hidrat soli	29	188	TEAP
Climsel C32	hidrat soli	32	212	Climator
RT32	Parafin	31	130	Rubitherm GmbH

Tablica 2⁵. Neki komercijalni MPT koji su u uporabi danas

2.3) PARAFIN I NJEGOVA PRIMJENA KAO MATERIJALA ZA POHRANU TOPLINE (MPT)

Parafin je smjesa zasićenih ugljikovodika, u najvećoj mjeri alkana, ali sastoji se i od drugih organskih spojeva. Alkani⁶ su ugljikovodici s općom formulom C_nH_{2n+2} . Alkani i općenito ugljikovodici mogu biti ravnolančani i razgranati (izomeri). Izomeri su spojevi koji imaju isti sadržaj C,H ili O, ali različitu strukturu, kemijska i fizikalna svojstva. Prvih pet članova alkanskog reda, *metan*, *etan*, *propan*, *butan* i *i - butan*, na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom tlaku su u plinovitoj fazi, od *pentana* do *pentadekana* su u kapljevitoj fazi, dok su od *pentadekana* pa dalje u čvrstoj fazi. Upravo spojevi koji su u čvrstoj fazi su nama najzanimljiviji te neka njihova svojstva možemo vidjeti u *Tablici 3*.

Ugljikovodik	Formula	Točka taljenja, °C, 101,3 kPa	Točka vrelišta, °C
Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	10,0	270,0 (101,3 kPa)
Heksadekan	C ₁₆ H ₃₄	19,0	287,5 (101,3 kPa)
Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	22,5	303,0 (101,3 kPa)
Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	28,0	317,0 (101,3 kPa)
Nonadekan	C ₁₉ H ₄₀	32,0	330,0 (101,3 kPa)
Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	36,4	205,0 (2 kPa)
Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄	40,4	215,0 (2 kPa)
Trikosan	C ₂₃ H ₄₈	47,7	234,0 (2 kPa)
Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂	53,3	282,0 (5,33 kPa)
Triakontan	C ₃₀ H ₆₂	69,70	235 (133,32 Pa)
Pentatrikontan	C ₃₅ H ₇₂	73,0	331,0 (2 kPa)
Tetrakontan	C ₄₀ H ₈₂	80,5 - 81,0	
Pentakontan	C ₅₀ H ₁₀₂	91,5 - 92,3	
Heksakontan	C ₆₀ H ₁₂₂	101,0 - 102,0	
Heptakontan	C ₇₀ H ₁₄₂	105,0- 105,5	

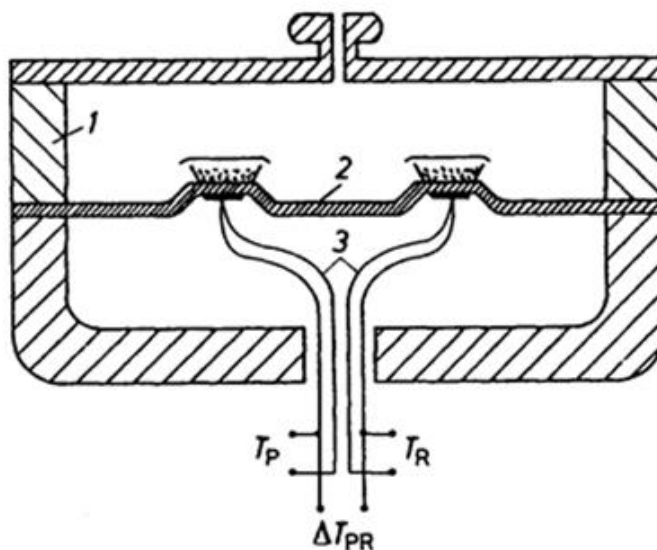
Tablica 3⁶. Točke taljenja i vrelišta nekih alkana u čvrstoj fazi

Parafin⁷ je najčešće korišten organski materijal za pohranu toplinske energije. Temperature taljenja komercijalnog parafina su od 23 ° C do 75 ° C. Dobiva se destilacijom petroleja kao smjesa organskih spojeva. S duljinom lanca spojeva od kojih je sastavljen, raste temperatura taljenja i latentna toplina fazne transformacije materijala. Može se lako nabaviti i cijena mu je dosta niska. Postoje nekoliko radova napravljenih na temu toplinskih svojstava parafina tijekom ciklusa hlađenje/taljenje. Pokazali su⁸⁻¹⁶ da su komercijalni i čisti parafini nakon 1000 - 2000 ciklusa:

- postojanih fizikalnih, kemijskih i toplinskih svojstava
- sigurni, nereaktivni
- nekorozivni, kompatibilni sa svim metalnim spremnicima
- mekšaju plastične spremnike, tu treba biti oprezan.

2.4) DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

Diferencijalna¹⁷ pretražna kalorimetrija jedna je od glavnih metoda za toplinsko ispitivanje polimernih materijala. Pritom se izravno mjeri diferencijalna toplina, dH/dt , potrebna da se razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka svede na nulu. Dvije vrste DSC instrumenata razlikuju se po načinu rada: na principu toplinskog toka (engl. *heat flux DSC*) i na principu kompenzacije snage (engl. *power compensation DSC*). Kod prvih se pomoću toplinskog otpornika mjeri toplinski tok između uzoraka koji se javlja zbog temperaturne razlike među njima uzrokovane reakcijom, dok se kod drugih izravno mjeri razlika snaga grijača koji održavaju uzorke na jednakim temperaturama. Na *Slici 1.* shematski je prikazana mjerna ćelija DSC instrumenta na principu toplinskog toka, koji je upotrebljavan pri izradi ovog rada. Termoparovi u DSC instrumentima nisu u izravnom dodiru s uzorcima, a mase su uzoraka obično ispod 20 mg.



Slika 1. Shematski prikaz ćelije DSC instrumenta na principu toplinskog toka: 1 - peć, 2 - postolje za posudice s ispitivanim i referentnim uzorkom, 3 - termoparovi; T_P - temperatura ispitivanog uzorka, T_R - temperatura referentnog uzorka, ΔT_{PR} - razlika temperatura ispitnog i referentnog uzorka.

Obje vrste DSC instrumenata zasnovane su na metodi koju je razvio Sykes sredinom 1930-ih. Sykesova aparatura bila je zamišljena tako da temperatura metalnog bloka u kojem se nalazio uzorak bude nešto niža od temperature samoga uzorka, a uzorku se dovodi energija da bi se održavao na istoj temperaturi kao i blok. Glavni je nedostatak te aparature potreba za korekcijskim faktorom koji bi uzimao u obzir prijenos topline između bloka i okoline. U DSC instrumentima taj nedostatak uklonjen je mjerenjem razlike između dvaju uzoraka. Prvi komercijalni DSC instrument složili su 1964. Watson i suradnici u Perkin-Elmeru (model DSC-1, na principu kompenzacije snage), i upravo su oni tu vrstu instrumenta nazvali diferencijalnim pretražnim kalorimetrom. DSC na principu toplinskog toka zasniva se uglavnom na Tian-Calvetovu kalorimetru. Calvet je 1962. modificirao Tianov izvorni kalorimetar, koji se sastojao od jedne mjerne posude, u dvostruki, tj. diferencijalni kalorimetar.

Obje vrste DSC instrumenata imaju svojih prednosti i mana, ali naposljetku daju istu informaciju. Prednosti su instrumenata na principu toplinskog toka mogućnost rada s većim uzorcima, visoka osjetljivost i mogućnost rada na temperaturama iznad 800 °C, no oni, s druge strane, nisu upotrebljivi pri velikim brzinama zagrijavanja. Glavne su prednosti instrumenata na principu kompenzacije snage što ne zahtijevaju kalibraciju, jer se toplina može odrediti izravno iz električne energije dovedene mjernom ili referentnom uzorku, te što mogu raditi s velikim brzinama zagrijavanja. Mane su im nužnost vrlo osjetljive elektronike (koja sprečava primjenu pri temperaturama iznad 800 °C) i iznimna osjetljivost na promjene u okolišu.

Kalibracija DSC instrumenata ključna je ponajprije radi određivanja temperature, a zatim i topline reakcije, pogotovo stoga što intenzitet signala ovisi i o brzini zagrijavanja. Iz toga slijedi da je točnost mjerenja u pravilu slabija od ponovljivosti. Postoje različite metode kalibracije DSC instrumenata, a najpopularnije su one pomoću Jouleova efekta i toplina taljenja. Jouleov efekt oslobađanja topline razmjerne struji kroz otpornik omogućuje jednostavan način kalibracije pomoću električnih grijača postavljenih u lončice za mjerni i referentni uzorak koji šalju signal određenog intenziteta i trajanja. Usprkos mogućem gubitku topline u žicama grijača, točnost je te kalibracije bolja od 0,2 %. Taljenje vrlo čistih tvari pak omogućuje

usporednu kalibraciju temperature i toplinskog toka, jer se rabe tvari koje se tale pri dobro definiranim temperaturama i imaju poznatu toplinu taljenja. Preporučljivo je kalibrirati s nekoliko tvari i uz nekoliko različitih brzina zagrijavanja, jer osjetljivost instrumenta osim o temperaturi ovisi i o brzini zagrijavanja. Kako toplinska vodljivost može utjecati na odziv instrumenta, poželjno je da masa tvari koja se rabi za kalibraciju bude što bliža masi uzorka. Glavni je nedostatak toga postupka potreba korištenja više standardnih tvari kod kalibracije širih temperaturnih područja. Još je jedan način kalibracije uporaba radioaktivnih tvari (najčešće plutonija) koje radioaktivnim raspadom oslobađaju stalnu toplinu neovisno o temperaturi.

2.5) PROCESI PRIJENOSA TOPLINE

Toplina¹⁸ je energija koja zbog razlike temperatura prelazi iz područja više temperature u područje niže temperature. Tri su načina prijenosa topline: prijenos topline vođenjem (kondukcijom), prijenos topline strujanjem (konvekcijom) i prijenos topline zračenjem (radijacijom).

VOĐENJE TOPLINE

Kada među raznim dijelovima nekog sredstva postoji temperaturna razlika, nastat će vođenje topline, i energija će prelaziti iz područja više temperature u područje niže temperature. Pri tom se energija prijenosi od molekule do molekule, toplina prelazi s jednog kraja na drugi kraj, a samo sredstvo miruje. Vođenje topline kroz homogeno tijelo može se računati pomoći Fourierova zakona.

KONVEKCIJA

U tekućinama i plinovima toplina se prenosi uglavnom konvekcijom, tj. strujanjem fluida s jednog mjesta na drugo. Vođenje topline u fluidima je uvijek malo i uvijek je zanemarivo kada je moguća konvekcija. Konvekcija je prisutna svugdje oko nas. Bilo kakvo strujanje zraka (vjetar) ili vode (morske struje, oblaci, kiše,...) uzrokovano je prirodnom konvekcijom. Opće poznata je činjenica da s rastom temperatura fluida smanjuje se njegova gustoća. Zbog prirodne sile teže, fluid veće gustoće (hladniji) struji prema dole, a fluid manje gustoće (topliji) struji prema gore. Pomoću ove činjenice može se objasniti većina

prirodnih pojava. Postoji i prisilna konvekcija (strujanje) fluida koje uzrokovana različitim miješalima, ventilatorima i sl. Prijenos topline konvekcijom možemo računati pomoću Newtonova zakona hlađenja:

$$q = \lambda_c (T_p - T_f) \quad (1)$$

gdje je T_p temperatura čvrste plohe uz koju struji fluid, T_f temperatura fluida dalje od granične plohe, a λ_c [W/m²K] koeficijent konvekcije.

TOPLINSKO ZRAČENJE

Toplinsko zračenje nastaje kada atomi ili molekule tijela, pobuđeni termičkim gibanjem, emitiraju elektromagnetske valove. Užarena tijela zrače elektromagnetske valove uglavnom u infracrvenom području. Intenzitet i spektralni sastav izračene toplinske energije nekog tijela uglavnom ovise o njegovoj temperaturi. Pri jako visokim temperaturama tijela mogu emitirati, uz infracrveno zračenje, vidljivu svjetlost i ultraljubičasto zračenje.

Prijenos topline može biti stacionaran i nestacionaran. Za projektiranje sustava izmjenjivača topline ispunjenim MPT uzimamo u obzir nestacionaran prijenos topline, vremenski ovisan prijenos topline, izraz (4).

2.6) ODREĐIVANJE TOPLINSKE DIFUZIVNOSTI

Toplinska difuzivnost omjer je toplinske vodljivosti materijala i volumnog toplinskog kapaciteta:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} [\text{m}^2\text{s}^{-1}] \quad (2)$$

Kada u tijelu postoji temperaturni gradijent dolazi do prijenosa topline iz područja više temperature u područje niže temperature. Gustoća toplinskog toka proporcionalna je temperaturnom gradijentu:

$$\dot{Q} = \lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

Uvrštavanjem izraza (1) u izraz (3) dobivamo:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot \frac{(\rho \cdot C_p) dT}{dx} \quad (4)$$

gdje je : $\dot{Q}$ - toplinski tok [J/s], α - toplinska difuzivnost [m^2s^{-1}], A - površina izmjene topline [m^2], C_p - specifični toplinski kapacitet [J/kgK]. Jednadžba (4) naziva se Fourierova jednadžba, diferencijalna jednadžba koja se rješava analitički, postavljanjem rubnih uvjeta.

Eksperimentalnu nestacionarnu metodu za određivanje toplinske difuzivnosti razvili su Marechal^{19,20} i Hansen²¹. Cilindrični uzorak, homogen i ustaljen na temperaturi T_0 skokomično se pobudi na temperaturu $T_0 + \Delta T$.

1) Ako su dimenzije²² cilindra takve da dolazi do značajne izmjene topline s okolinom i preko površine plašta i preko površine dna i vrha cilindra, tada prijenos topline razmatramo u 2D, odnosno toplina se širi aksijalno i radijalno. Onda se funkcija $T(x, r, t)$ zasniva na rješavanju 2D Fourierove jednadžbe:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5)$$

2) Ako uzmemo dovoljno dug cilindar, odnosno ako možemo reći da je $\frac{L}{2R} \rightarrow \infty$,

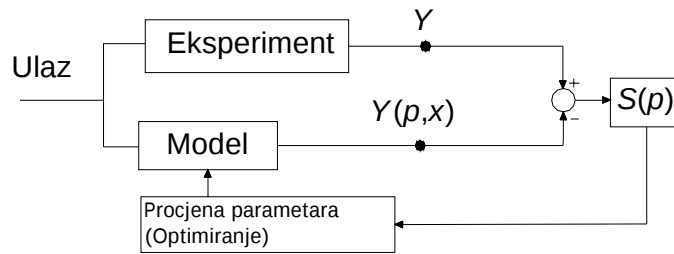
gdje je L duljina cilindra i r polumjer cilindra, tada možemo pretpostaviti jedino radijalni smjer širenja topline te se problem svodi na rješavanje Fourierove jednadžbe u 1D. Analitičko rješenje Fourierove jednadžbe u 1D glasi:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6)$$

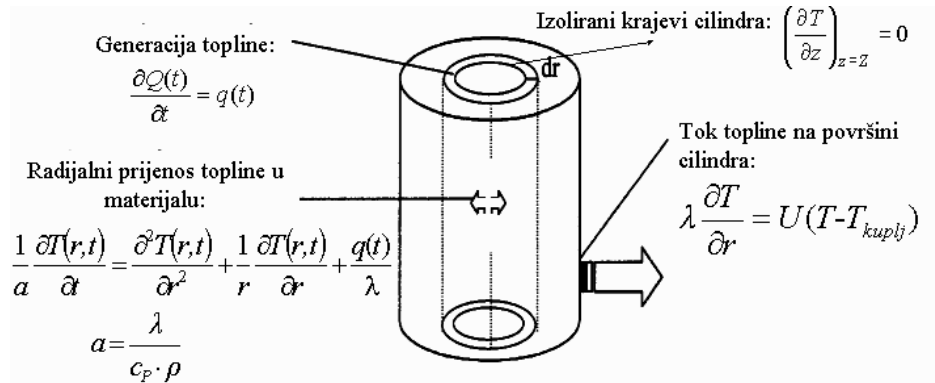
Jednadžba se rješava tako da se postave rubni uvjeti:

- cilindar je beskonačne duljine, simetričan i homogen
- $r = 0$, temperatura se mjeri u sredini cilindra.

Toplinska difuzivnost određena je rješavanjem tzv. **inverznog** zadatka²³ procjene parametara za postavljeni model nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom cilindričnom uzorku^{24, 25}. Da bi se naglasila razlika od manje zahtjevnice procjene parametara gdje nema rješavanja parcijalnih diferencijalnih jednadžbi (PDJ) numeričkim metodama, ovdje se naglašava terminologija inverznog rješavanja diferencijalnih jednadžbi, *Slika 2.*



Slika 2. Pojednostavljeni prikaz metodologije procjene parametara.



Slika 3. Matematički prikaz nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom cilindru.

Računanje temperaturnih polja $T(x, t)$ u materijalu, rješavanjem PDJ za opis nestacionarnog prijenosa topline, *Slika 3.*, na temelju poznavanja *uzročnih karakteristika* (tj. rubnih uvjeta i njenih parametara, početnih uvjeta, toplinskih svojstava materijala i generacije topline) predstavlja *direktni zadatak*. S druge strane, cilj *inverznog zadatka*²³ je procijeniti jednu ili više nepoznatih uzročnih karakteristika, na temelju poznavanja izmjerenih temperatura (*posljedica*) na stanovitom položaju u materijalu. Direktnim zadatkom, za dane uzroke određuje se posljedica, dok se inverznim zadatkom procjenjuju uzroci na temelju izmjerene posljedice.

U ovome radu inverzni zadatak procjene parametra je riješen primjenom *Levenberg-Marquardt*-ove metode optimiranja za procjenu parametara.

Levenberg-Marquardt-ova iterativna metoda za nelinearno optimiranje najmanjih kvadrata je prilično stabilna, efikasna i relativno jednostavna, te ima široku primjenu pri rješavanju inverznih zadataka. Ovaj postupak teži *Gauss*-ovoj metodi u blizini minimuma sume kvadrata odstupanja, a metodi najbržeg spusta u blizini početnih pretpostavki za iterativni postupak^{26, 27}.

Rješavanje inverznog zadatka prijenosa topline *Levenberg-Marquardt*-ovom metodom se sastoji od slijedećih koraka:

- Rješavanje direktnog zadatka
- Rješavanje inverznog zadatka
- Kriterij zadovoljene točnosti za prekid iteracije
- Računalni dijagram toka

Dalje su prikazani detalji pojedinih koraka primijenjeni pri inverznom rješavanju postavljenog matematičkog modela, *Slika 3.* Za uspješan opis procesa prijenosa topline što jednostavnijim matematičkim modelom definirana je geometrija beskonačnog cilindričnog uzorka, što je praktično postignuto velikim odnosom visine i polumjera cilindra ($\frac{L}{r} > 10$), a krajevi cilindra zatvoreni su izolacijskim materijalom. Na osnovu eksperimentalnog postava pretpostavljeno je da se raspodjela temperature u uzorku računa prema jednodimenzionalnom modelu nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom cilindričnom uzorku:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \quad (7)$$

uz početni uvjet:

$$T(r, 0) = \text{konst.} \quad \text{pri } t = 0$$

i rubni uvjet:

$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} + U(T_{r=R} - T_{\text{kupejli}}) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{pri } r = 0 \quad (8)$$

Pri čemu je: λ - koeficijent toplinske vodljivosti, [W/m²K],

c_p - specifični toplinski kapacitet, [J/kgK]

ρ - gustoća, kg/m³

$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = q(t)$ - razvoj topline, [W/m³]

$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho}$ - koeficijent toplinske difuzivnosti, [m²/s]

U - koeficijent prolaza topline s uzorka na fluid, [W/m²K]

Nadalje, pretpostavljeno je da je uzorak u početku pri uniformnoj konstantnoj temperaturi kupelji. Rubni uvjet dan je prema Newton-ovom zakonu prijelaza topline.

Rješavanje direktnog zadatka

Pri rješavanju direktnog zadatka gore postavljenog matematičkog modela toplinska difuzivnost α je poznata, a određuje se vremenski ovisno temperaturno polje u materijalu, $T(r, t)$.

Rješavanje inverznog zadatka

Rješavanjem inverznog zadatka procjenjuje se toplinska difuzivnost materijala na temelju izmjerenih temperatura u vremenu t_i , $i = 1, 2, \dots, I$, na položaju $r = r_{mjereno}$.

Traženi parametar procjenjuju se na temelju minimaliziranja funkcije cilja, S . Za slučaj da sva mjerenja imaju istu konstantnu standardnu devijaciju, funkcija cilja opisana je *običnom* sumom najmanjih kvadrata (s jediničnim težinskim koeficijentima)

$$S(\mathbf{p}) = [\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p})]^T [\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p})] \quad (9)$$

gdje je $\mathbf{p}$ vektor traženih parametara ($\mathbf{p} = a$), $\mathbf{T}$ vektor izmjerenih temperatura, $\mathbf{u}$ vektor teorijski procijenjenih temperatura, a indeks T označava transponirani vektor. Vrijednosti teorijski procijenjenih temperatura dobivene su direktnim rješavanjem PDJ (9) za pretpostavljene vrijednosti traženih parametara.

Korištenjem višestrukog broja mjernih osjetila u transponiranom vektoru ostatka

$$[\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p})]^T = [\bar{T}_1 - \bar{u}_1(\mathbf{p}), \bar{T}_2 - \bar{u}_2(\mathbf{p}), \dots, \bar{T}_I - \bar{u}_I(\mathbf{p})] \quad (10)$$

za vrijeme t_i , $(\bar{T}_i - \bar{u}_i(\mathbf{p}))$ je vektor čije je broj elemenata jednak broju mjernih osjetila, M , tj.,

$$[\bar{T}_i - \bar{u}_i(\mathbf{p})] = [\bar{T}_{i1} - \bar{u}_{i1}(\mathbf{p}), \bar{T}_{i2} - \bar{u}_{i2}(\mathbf{p}), \dots, \bar{T}_{iM} - \bar{u}_{iM}(\mathbf{p})] \quad (11)$$

Uzimajući u obzir (10) i (11) suma kvadratnog odstupanja koja vrijedi za višestruki broj mjernih osjetila se računa

$$S(\mathbf{p}) = [\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p})]^T [\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p})] = \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^I [T_{im} - u_{im}(\mathbf{p})]^2 \quad (12)$$

Za element vektora $[T_{im} - u_{im}(\mathbf{p})]$ indeks i se odnosi na vrijeme t_i , a indeks m se odnosi na broj mjernih osjetila, gdje $i = 1, \dots, I$ a $m = 1, \dots, M$.

Iteracijski postupak

Nužan uvjet minimalizacije sume kvadratnog odstupanja $S(\mathbf{p})$ postiže se izjednačavanjem s nulom parcijalne derivacije $S(\mathbf{p})$ s obzirom na traženi parametar $\mathbf{p} = \alpha$.

$$\frac{\partial S(a)}{\partial a} = 0 \quad (13)$$

U matričnom prikazu, izjednačavanje gradijenta $S(\mathbf{p})$, obzirom na vektor parametara $\mathbf{p}$, s

$$\text{nulom } \nabla S(\mathbf{p}) = 2 \left[-\frac{\partial \mathbf{u}^T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \right] [\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p})] = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}^T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial a} [\bar{T}_1 \bar{T}_2 \dots \bar{T}_I] \quad (15)$$

gdje je $\bar{T}_i = [T_{i1}, T_{i2}, \dots, T_{iM}]$ za $i = 1, \dots, I$

Matrica osjetljivosti (*Jacobian* matrica), $\mathbf{J}(\mathbf{p})$, se definira kao transponirana matrica (15), tj.,

$$\mathbf{J}(\mathbf{p}) = \left[\frac{\partial \mathbf{u}^T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \right]^T \quad (16)$$

te matrica osjetljivosti ima oblik

$$\mathbf{J}(\mathbf{p}) = \left[\frac{\partial \mathbf{u}^T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \right]^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial \bar{T}_1}{\partial a} \\ \frac{\partial \bar{T}_2}{\partial a} \\ \vdots \\ \frac{\partial \bar{T}_I}{\partial a} \end{bmatrix} \quad (17)$$

gdje je

$$\frac{\partial \bar{T}_i^T}{\partial a} = \begin{bmatrix} \frac{\partial T_{i1}}{\partial a} \\ \frac{\partial T_{i2}}{\partial a} \\ \vdots \\ \frac{\partial T_{iM}}{\partial a} \end{bmatrix}, \text{ za } i = 1, \dots, I$$

I = broj vremenskih mjerenja po mjernom osjetilu,

M = broj mjernih osjetila.

Elementi matrice osjetljivosti, odnosno koeficijenti osjetljivosti, definirani su kao prve derivacije teorijski procijenjenih temperatura za vrijeme t_i s obzirom na traženi parametar

$$J_{ia} = \frac{\partial T_i}{\partial a} \quad (18)$$

Procjena parametara je vrlo neprecizna za slučaj malih vrijednosti iznosa koeficijenta osjetljivosti J_j jer velike promjene parametara uzrokuju male promjene temperature u_i . Tada je determinanta $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}| \approx 0$ i inverzni zadatak je nepovoljno uvjetovan. Inveržno rješavanje modela prijenosa topline je nepovoljno uvjetovano, posebice u blizini početnih pretpostavki traženih parametara, što čini poteškoće pri primjeni *Gauss-ove* metode. *Levenberg-Marquardt-ova* metoda olakšava te poteškoće primjenom sljedećeg iterativnog postupka:

$$\mathbf{p}^{k+1} = \mathbf{p}^k + (\mathbf{J}^k)^T [\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p}^k)] [(\mathbf{J}^k)^T \mathbf{J}^k + \mu^k \mathbf{\Omega}^k]^{-1} \quad (19)$$

gdje je μ^k pozitivni skalar, a $\mathbf{\Omega}^k$ dijagonalna matrica.

Postavljanjem elemenata matričnog izraza $\mu^k \mathbf{\Omega}^k$ velikim u odnosu na $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$, ukoliko potrebno, postignuta je stabilnost i prigušenje oscilacija pri rješavanju iterativnog postupka.

Može se pokazati da je $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}|$ jednaka nuli ako se i jedna od kolona $\mathbf{J}$ može izraziti kao linearna kombinacija ostalih kolona ²⁶. Dakle, poželjno je imati linearno neovisne koeficijente osjetljivosti J_j što većih vrijednosti kako bi se omogućile precizne procjene parametara rješavanjem inverznog zadatka koji je time manje osjetljiv na pogrešku mjerenja. Stoga, vremenski promjenjive koeficijente osjetljivosti $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}|$ treba izračunati i provjeriti prije rješavanja inverznog zadatka.

Određivanje koeficijenata osjetljivosti

Koeficijenti osjetljivosti $J_j = \frac{\partial T}{\partial p_j}$ određuju se rješavanjem PDJ dobivene diferenciranjem originalne PDJ (19) s obzirom na traženi parametar α

$$\frac{1}{a} \frac{\partial J_a(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 J_a(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial J_a(r, t)}{\partial r} + \frac{1}{a^2} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} \quad (20)$$

$$J_a(r, t=0) = 0 \quad (21)$$

$$J_j(r=R, t) = 0$$

Računalni dijagram toka

Ovisno o odabiru dijagonalne matrice Ω i obliku promjene parametra μ , postoje razne inačice *Levenberg-Marquardt*-ove metode²³⁻²⁸. Ovdje koristimo postupak s matricom Ω

$$\Omega^k = \text{diag} \left[\left(\mathbf{J}^k \right)^T \mathbf{J}^k \right] \quad (22)$$

Postave se početne procjene $\mathbf{p}^0$ za vektor traženih parametara $\mathbf{p}$, broj iteracije $k = 1$ te $\mu^0 = 0.001$.

Korak 1. Rješavanje direktnog zadatka (x) s postavljenim procjene za parametre $\mathbf{p}^k$ radi dobivanja temperaturnog vektora $\mathbf{u}(\mathbf{p}^k) = [u_1, u_2, \dots, u_I]$.

Korak 2. Računanje se srednjeg kvadratnog odstupanja $S(\mathbf{p}^k)$ prema *Slika 2.*.

Korak 3. Računanje matrice osjetljivosti $\mathbf{J}^k$ prema *Slika 2.*, zatim matrice Ω^k prema *Slika 3.*, korištenjem trenutnih vrijednosti $\mathbf{p}^k$.

Korak 4. Rješavanje sljedećeg linearnog sustava algebarskih jednadžbi, iterativnog postupka *Levenberg-Marquardt*-ove metode računanja vektora $\Delta \mathbf{p}^k$:

$$\Delta \mathbf{p}^k = \left(\mathbf{J}^k \right)^T \left[\mathbf{T} - \mathbf{u}(\mathbf{p}^k) \right] \left[\left(\mathbf{J}^k \right)^T \mathbf{J}^k + \mu^k \Omega^k \right]^{-1} \quad (23)$$

Korak 5. Računanje nove procjenom

$$\mathbf{p}^{k+1} = \mathbf{p}^k + \Delta \mathbf{p}^k \quad (24)$$

Korak 6. Rješavanje direktnog zadatka s novom procjenom $\mathbf{p}^{k+1}$ radi dobivanja temperaturnog vektora $\mathbf{T}(\mathbf{p}^{k+1})$. Računanje srednjeg kvadratnog odstupanja $S(\mathbf{p}^{k+1})$, s .

Korak 7. Ako je $S(\mathbf{p}^{k+1}) \geq S(\mathbf{p}^k)$, zamjena μ^k s $10\mu^k$ te vraćanje na **Korak 4**.

Korak 8. Ako je $S(\mathbf{p}^{k+1}) < S(\mathbf{p}^k)$, prihvatanje nove procjenu $\mathbf{p}^{k+1}$ i zamjena μ^k s $0.1\mu^k$.

Korak 9. Završetak iterativnog postupaka ukoliko je zadovoljen kriterij, a ako ne zamjena k sa $k+1$ te vraćanje na **Korak 3**.

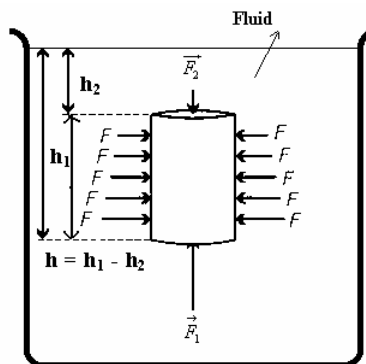
Vrijednosti modelom procijenjenih temperatura i osjetljivosti rješenja modela obzirom na traženi parametar dobivene su rješavanjem sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi (PDJ) **metodom konačnih razlika** ²⁸. Potpuni računalni kod (Prilog) za rješavanje ovog *inverznog* zadatka (rješavanje PDJ i optimiranje) i obradu eksperimentalnih podataka napisan je u računalnom programu **MATLAB**[®].

2.7) MJERENJE GUSTOĆE

Gustoća je omjer mase tijela i volumena kojeg to tijelo zauzima:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ [kg m}^{-3}\text{]} \quad (25)$$

Kada⁴ tijelo uronimo u fluid (kapljevinu ili plin), javlja se resultantna sila prema gore kao posljedica hidrostatskog tlaka. Tu silu nazivamo uzgonom. Na *Slici 4*. prikazan je pokus kojim se može ilustrirati uzgon.



Slika 4. Valjak uronjen u fluid, uz izvod formule za uzgon

Da bismo izveli formulu za uzgon zamislimo tijelo volumena V uronjeno u fluid gustoće ρ_f . Radi jednostavnosti pretpostavljamo da je tijelo u obliku valjka *Slika 4.* (tijelo bilo kakvog oblika možemo razdijeliti na mnogo valjaka s dovoljno malim bazama tako da će dobiveni rezultat vrijediti općenito). Sile pritiska koje djeluju na bočne strane valjka poništavaju se jer su na istoj horizontalnoj ravnini jednake po iznosu, a suprotnog smjera. Na mjestu gdje je gornja baza tlak je

$$p_2 = p_a + \rho g h_2 \quad (26),$$

a na drugoj bazi tlak je

$$p_1 = p_a + \rho g h_1 \quad (27).$$

Zbog toga je sila na donju bazu

$$F_1 = p_1 \cdot S \quad (28),$$

dok je sila na gornju bazu

$$F_2 = p_2 \cdot S \quad (29),$$

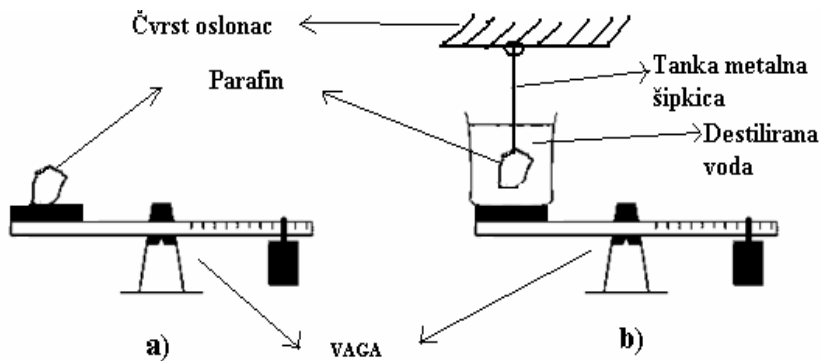
gdje je S površina baze. Sila $\vec{F}_1$ ima smjer prema gore, a sila $\vec{F}_2$ usmjerena je prema dolje. Budući da je hidrostatski tlak na razini $h_1 = h_2 + h$ veći nego na razini h_2 , sila $\vec{F}_1$ bit će veća od sile $\vec{F}_2$, i kao rezultat pojavit će se sila prema gore-uzgon:

$$F_u = F_1 - F_2 = \rho_f g h_1 S - \rho_f g h_2 S = \rho_f V g = m_f g \quad (30)$$

Može se pokazati da je uzgon za tijelo bilo kakvog oblika dan istom formulom. Uzgon je sila koja djeluje vertikalno prema gore i po iznosu je jednak težini istisnutog fluida. Težina tijela uronjenog u fluid smanjuje se za iznos težine istisnutog fluida.

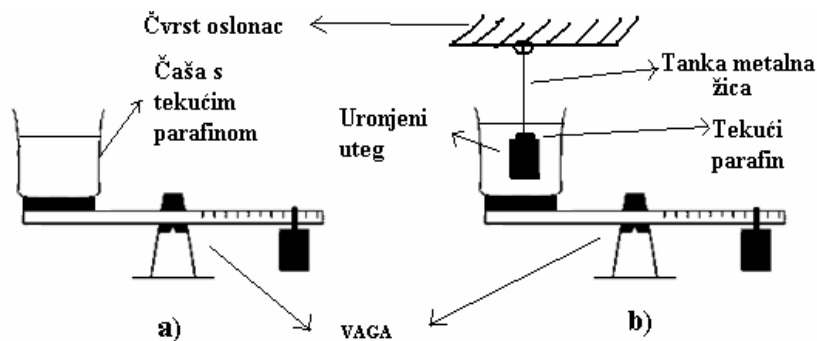
Mjerenje gustoće čvrstog tijela²⁹ izvodimo na principu Arhimedovog zakona (*Slika 5.*). Kao radni fluid koristi se destilirana voda, a ovisnost gustoće vode o temperaturi nam je poznata³⁰. Uvjet⁴ je da se kruto tijelo ne otapa u vodi, što je slučaj parafina i vode. Ako komad parafina poznate mase m_p uronimo u laboratorijsku čašu s destiliranom vodom mase $m_{\check{v}}$, tako da ne dodiruje dno čaše ni stijenke čaše, prema izrazu (30) doći će do promjene mase laboratorijske čaše s vodom. Ako znamo temperaturu vode tada znamo i njenu gustoću te možemo

izračunati volumen tijela, opet iz izraza (30). Ako znamo volumen krutog tijela i njegovu masu, iz izraza (25), lako možemo izračunati njegovu gustoću.



Slika 5. Shematski prikaz određivanja gustoće krutog tijela: a) mjerenje mase krutine, b) uranjanje krutine u laboratorijsku čašu s destiliranom vodom gdje dolazi do promjene mase koju očitavamo na vagi.

Mjerenje gustoće kapljevine izvodi se tako u kapljevinu nepoznate gustoće uronimo uteg poznatog volumena. Tako je opet na osnovu izraza (30) i (25) moguće izračunati nepoznatu gustoću kapljevine (*Slika 6.*) Volumen utega određuje kao i volumen krutog parafina (*Slika 5.*). Isto tako može se mjeriti gustoća kapljevine u ovisnosti o temperaturi uz uvjet da ako pretpostavimo dovoljno sporo hlađenje kapljevine, možemo pretpostaviti uniformnost temperature kapljevine.



Slika 6. Shematski prikaz određivanja gustoće tekućeg parafina: a) mjerenje mase laboratorijske čaše s tekućim parafinom b) uranjanje utega u laboratorijsku čašu s tekućim parafinom gdje dolazi do promjene mase koju očitavamo na vagi.

3.) EKSPERIMENTALNI DIO

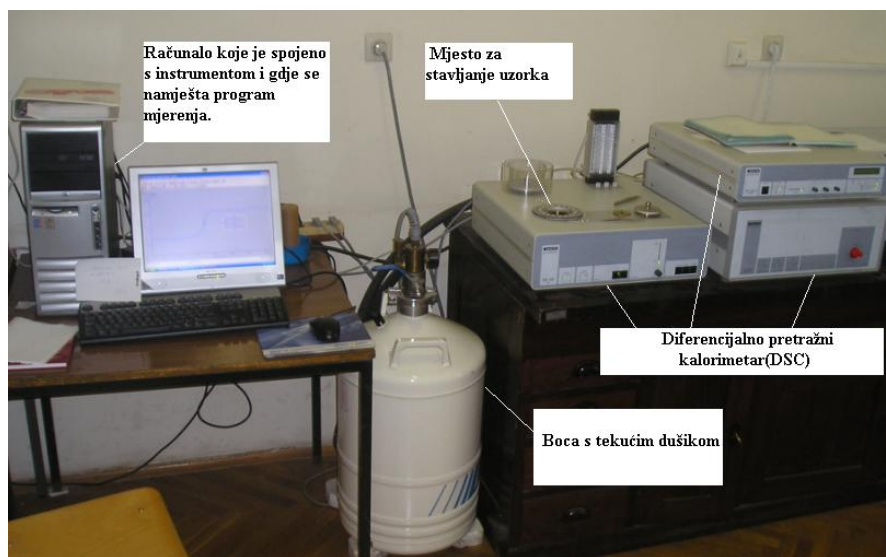
3.1.) IZVOĐENJE MJERENJA METODOM DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE

Prvi korak kod izvođenja mjerenja je priprema uzorka za analizu. Priprema se vrši tako da prvo izmjerimo masu praznog lončića, m_o , a zatim u lončić dodajemo uzorak tako da masa bude do 20 mg, m_I . Lončić, prikazan na *Slici 7.*, napravljen je od aluminija i kao što je već prije rečeno imamo referentni, prazan lončić, i lončić s uzorkom.



Slika 5. Lončić koji se koristi za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju

Sljedeći korak je izvođenje analize. Pripremljeni i izvagani uzorak stavimo u instrument (*Slika 8.*) i u računalni program unesemo m_o i m_I te namjestimo program analize uzorka. Uzorke manjih tališta (46-50°C, 52-54°C i 58-62 °C) hladili smo tekućim dušikom brzinom grijanja/hlađenja 10 Kmin⁻¹ iz razloga koji su navedeni u raspravi. Brzinom hlađenja/grijanja 0.5 Kmin⁻¹ snimili smo svih pet uzoraka.



Slika 8. NETSCH DSC 200 Cell, instrument koji izvodi mjerenje metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije

3.2.) IZVOĐENJE MJERENJA TOPLINSKE DIFUZIVNOSTI

Mjerenje toplinske difuzivnosti izvodi se pomoću dvije vodene kupelji kojima je temperaturno radno područje od 20 °C do 85 °C (*Slika 9.*). Prvo treba pripremiti uzorak. Pet različitih uzoraka parafina rastaljeno je u sušioniku na 100 °C. rastaljeni tekući parafin ulili smo u pet bakrenih cijevi kojima je $L \times D = 160\text{mm} \times 25\text{ mm}$ i debljina 1 mm. Na taj način postigli smo dovoljno velik omjer $\frac{L}{D}$ i dovoljno veliku toplinsku vodljivost cijevi. Cijevi smo s obje strane zatvorili s gumenim čepovima, a s donje strane kroz sredinu gumenog čepa provukli smo termopar u sredinu cijevi kroz masu parafina. Da bismo postigli homogenost uzorka morali smo gumeni čep s gornje strane mehanički utiskati jer tijekom hlađenja parafina, odnosno prelaska parafina iz tekuće u krutu fazu, dolazi do velike promjene volumena te smo na ovaj način izbjegli zrak u uzorku



Slika 9. Dvije vodene kupelji kojima se određuje toplinska difuzivnost

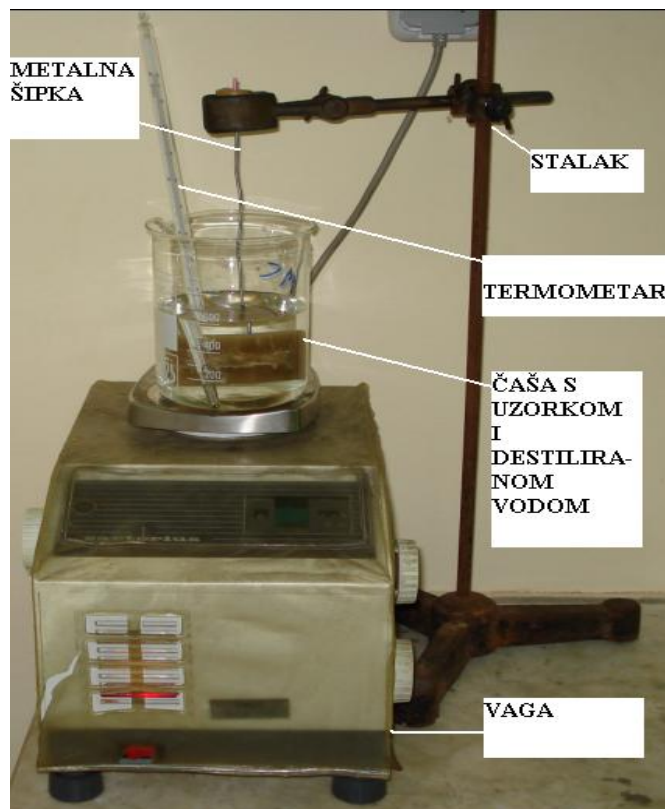
Za svaki uzorak napravili smo ciklus taljenje/ hlađenje u temperaturnom području od $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ oko raspona tališta svakog uzorka, te da bi mjerenja bila valjana opet smo kod hlađenja morali mehanički utiskati čep zbog promjena volumena.

Difuzivnost smo određivali na dva načina:

- a) Za uzorke manjih tališta $46 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $52 - 54\text{ }^{\circ}\text{C}$ napravili smo skokomičnu pobudu temperature od $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (uzorke smo ustabilili na temperaturi $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ u termosici ispunjenoj ledom) do $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ zbog razloga navedenih u raspravi.
- b) Za preostala tri uzorka napravili smo skokomičnu pobudu temperature od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.) IZVOĐENJE MJERENJA GUSTOĆE

Gustoća krutog parafina mjeri se na već prethodno opisan način⁴. *Slika 10.* prikazuje aparaturu za mjerenje gustoće, vaga je analogna, kapaciteta do 1 kg s točnošću na dvije decimale.



Slika 10. Aparatura za mjerenje gustoće krutine

Mjerenje gustoće tekućeg parafina malo je složenije. Uzorci se prvo tale u sušioniku na temperaturi od 130 °C. Skupa s uzorcima u sušioniku se grije i uteg koji je na vrhu zavezan termoparom. U među vremenu termosica, izolirana vakumom i s čepom od polistirena(stiropora) se predgrijava sušilom za kosu (*Slika 11.*)



Slika 11. Predgrijavanje termosice

Nakon što je čaša s uzorkom postigla temperaturu u sušioniku stavlja se u termosicu i nosi na vaganje. Čaša s uzorkom i termos boca čine početnu masu m_p . Kada se uroni uteg zavezan tankom termopar žicom u tekući vrući parafin i objesi o stalak, dolazi do promjene očitavanja mase za volumen utega, m_f . Termopar(*Slika 12.*) je preko uređaja **Pico TC08** spojen na prijenosno računalo te tako mjerimo temperaturu u sustavu, dok se masa m_f očitava izravno na vagi. Tako se dobiva ovisnost gustoće kapljevine o temperaturi jer nam je poznat volumen utega.

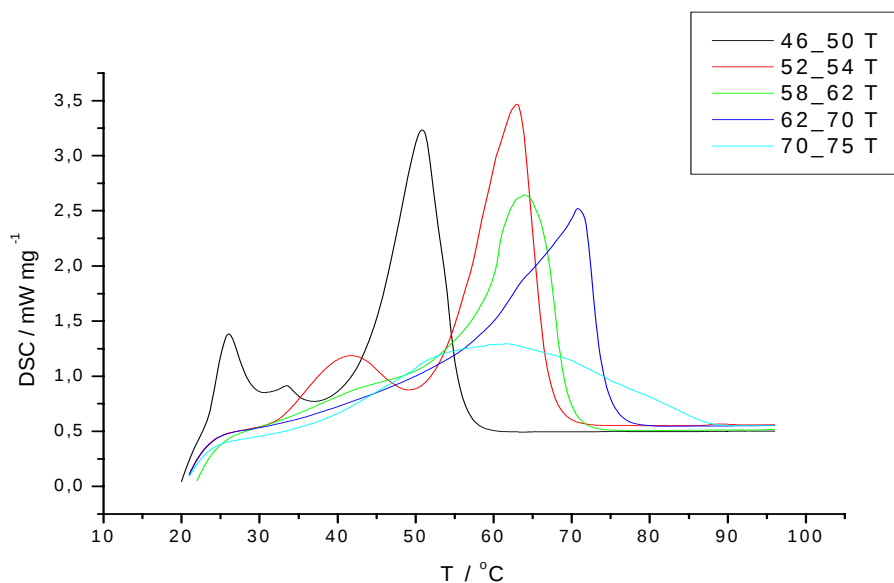


Slika 12. Aparatura za mjerenje gustoće tekućeg, vrućeg parafina

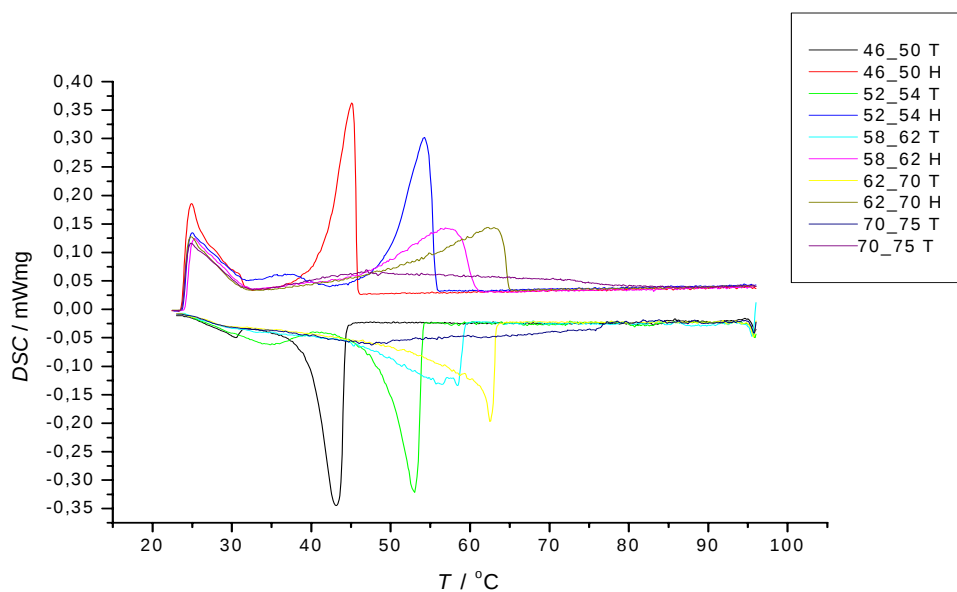
4.) REZULTATI

4.1.) DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

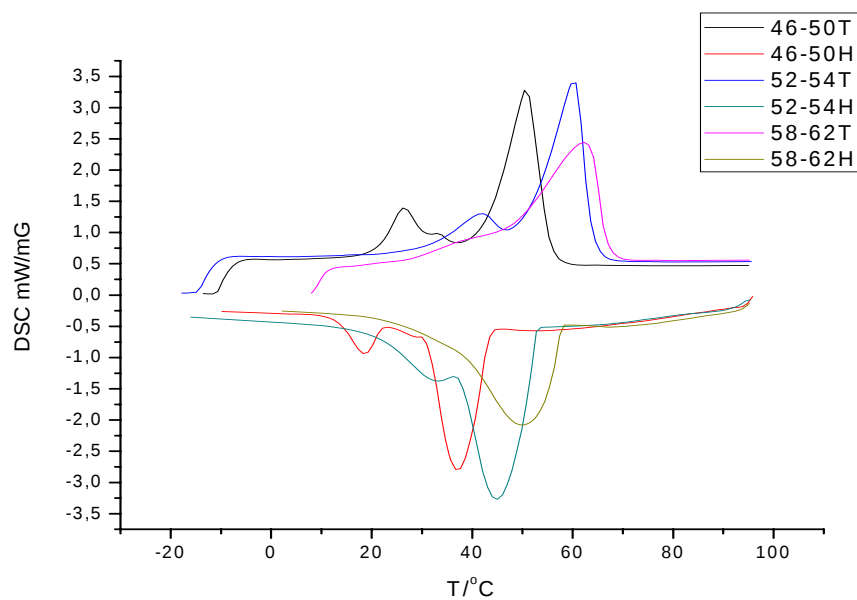
Na *Slikama 13.-20.* prikazani su rezultati DSC analize pri brzinama hlađenja/grijanja $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, te izračunate latentne topline fazne transformacije računalnim programom *Proteus Analysis*.



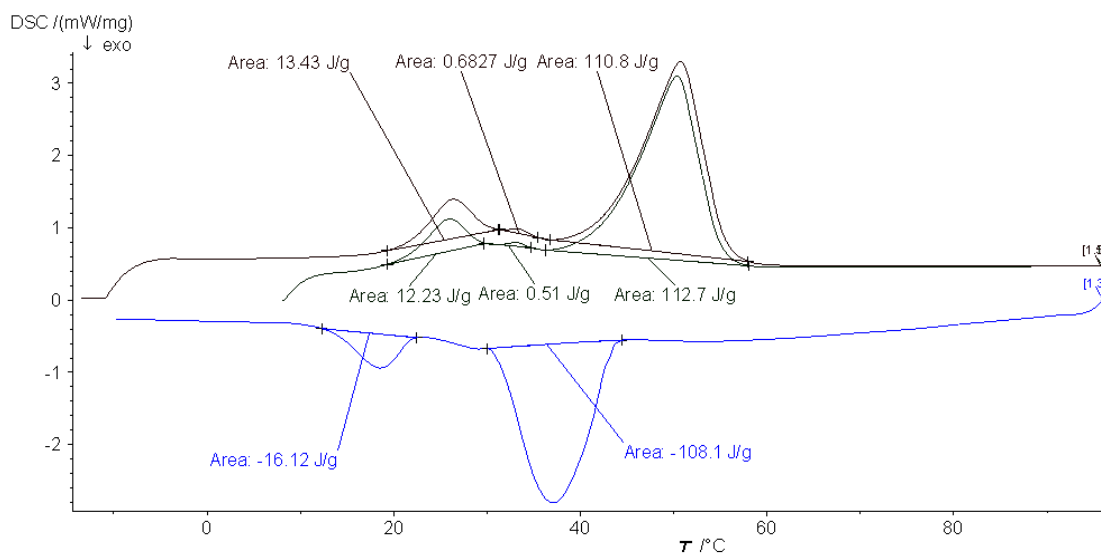
Slika 13. Pet različitih uzoraka parafina analiziranih pri brzini grijanja/hlađenja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



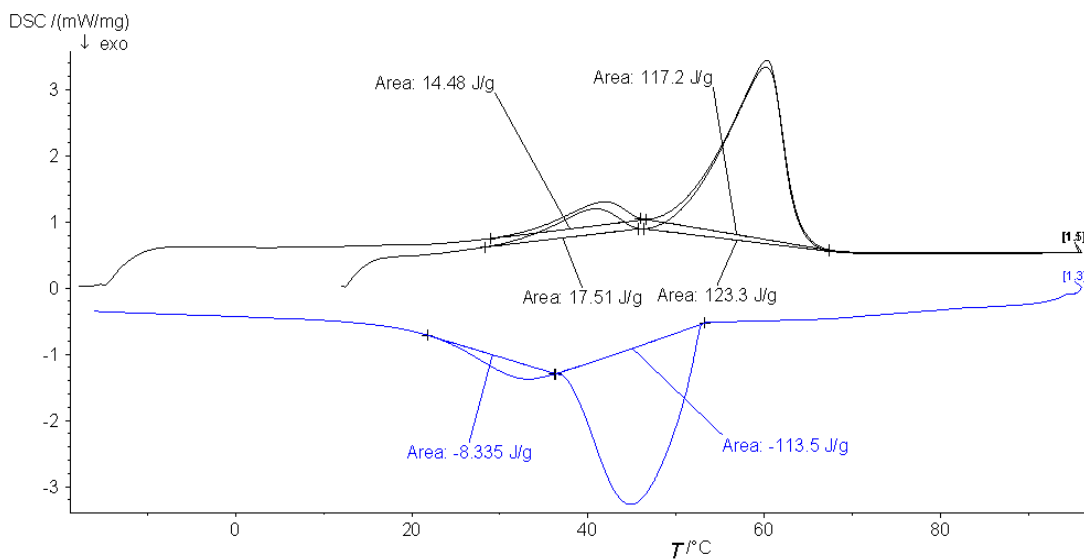
Slika 14. Ciklus taljenje/hlađenje svih pet uzoraka pri brzini grijanja/hlađenja $0.5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, rashladno sredstvo, zrak



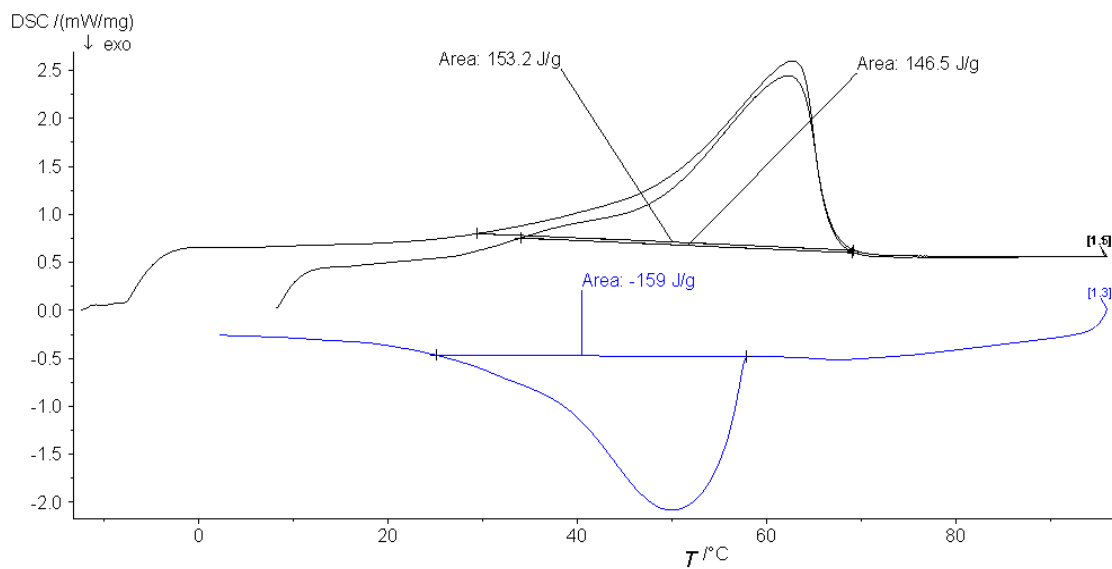
Slika 15. Ciklus taljenje/hlađenje uzoraka 46-50, 52-54 i 58-62 pri brzini grijanja/hlađenja $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, rashladno sredstvo, tekući N_2



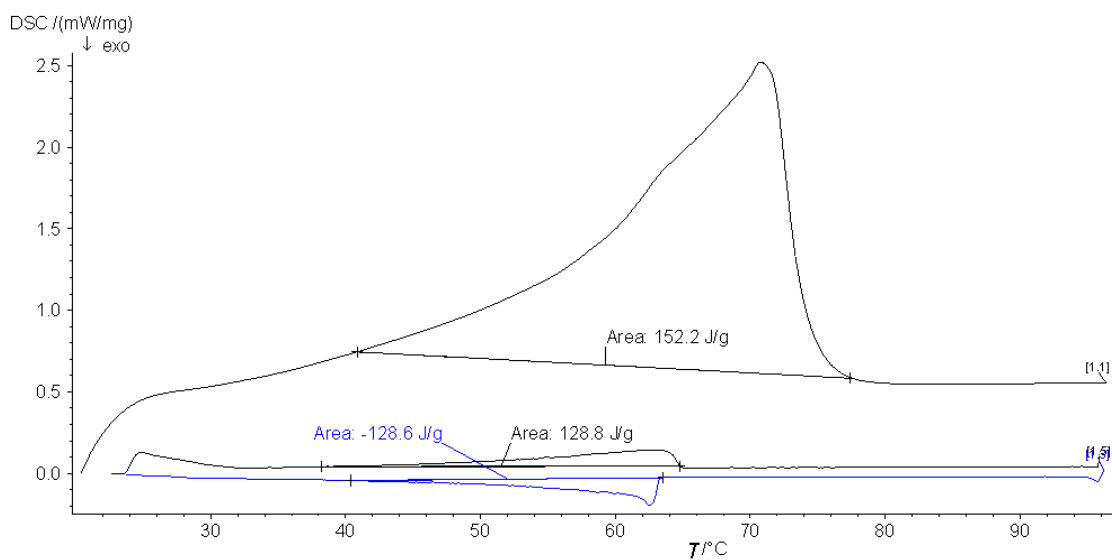
Slika 16. Latentne topline fazne transformacije kruto/tekuće/kruto uzorka 46-50 određene metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, ciklus taljenje/hlađenje/taljenje, brzina $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



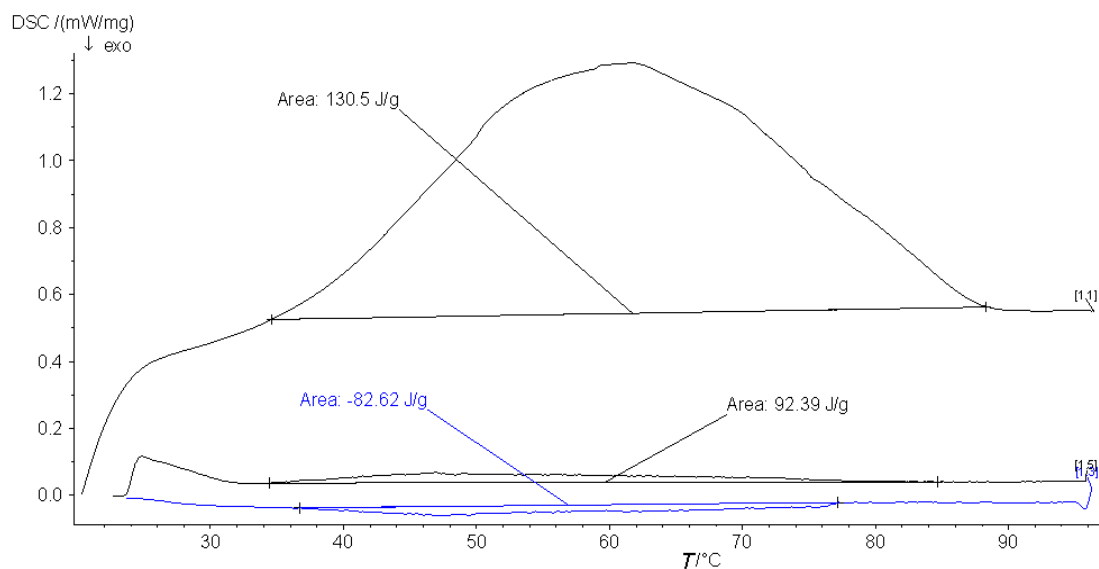
Slika 17. Latentne topline fazne transformacije kruto/tekuće/kruto uzorka 52-54 određene metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, ciklus taljenje/hlađenje/taljenje brzina $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Slika 18. Latentne topline fazne transformacije kruto/tekuće/kruto uzorka 58-62 određene metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, ciklus taljenje/hlađenje/taljenje brzina grijanja/hlađenja $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Slika 19. Latentne topline fazne transformacije kruto/tekuće/kruto uzorka 62-70 određene metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, ciklus taljenje/hlađenje/taljenje, brzina grijanja/hlađenja $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ prvo taljenje, zelena krivulja, brzina grijanja/hlađenja $0.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ taljenje/hlađenje, crvena/plava krivulja



Slika 20. Latentne topline fazne transformacije kruto/tekuće/kruto uzorka 70-75 određene metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, ciklus taljenje/hlađenje/taljenje, brzina grijanja/hlađenja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ prvo taljenje, zelena krivulja, brzina grijanja/hlađenja $0.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ taljenje/hlađenje, crvena/plava krivulja

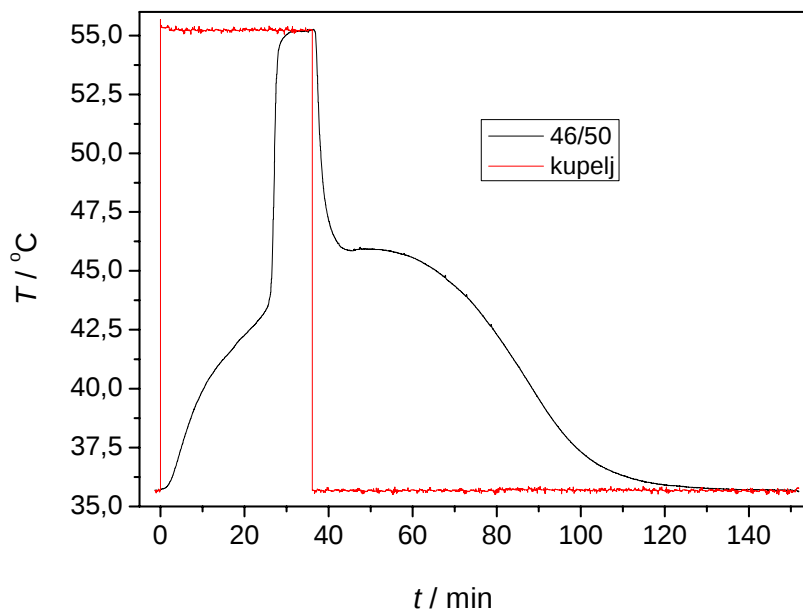
U *Tablici 4.* prikazani su rezultati DSC analize svih pet uzoraka parafina.

UZORAK	Brzina snimanja, $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	L_T , J/g	L_H , J/g
46-50	10	112,7	-108,1
52-54	10	123,3	-113,5
58-62	10	146,5	-159,0
62-70	0,5	128,8	-128,6
70-75	0,5	92,39	-82,62

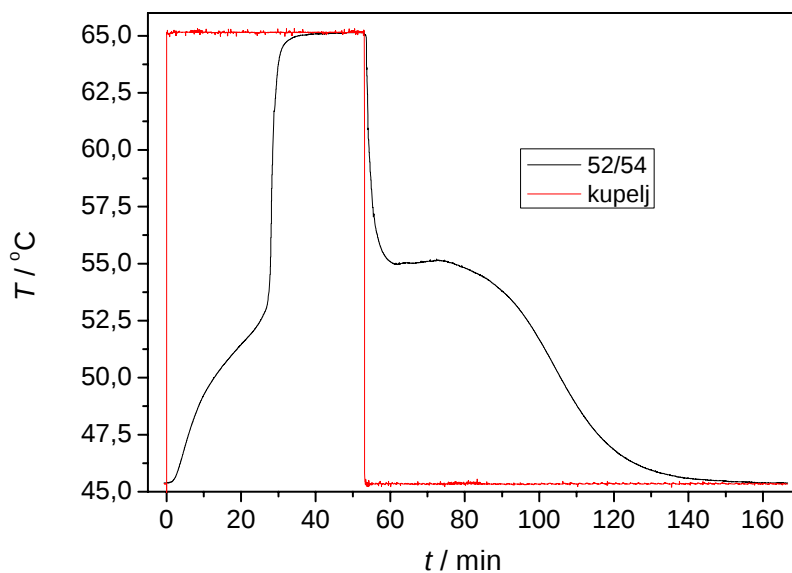
Tablica 4. Endotermne i egzotermne latentne topline fazne transformacije kruto/tekuće/kruto svih 5 uzoraka

4.2.) CIKLUS TALJENJE/HLAĐENJE U VODENOJ KUPELJI

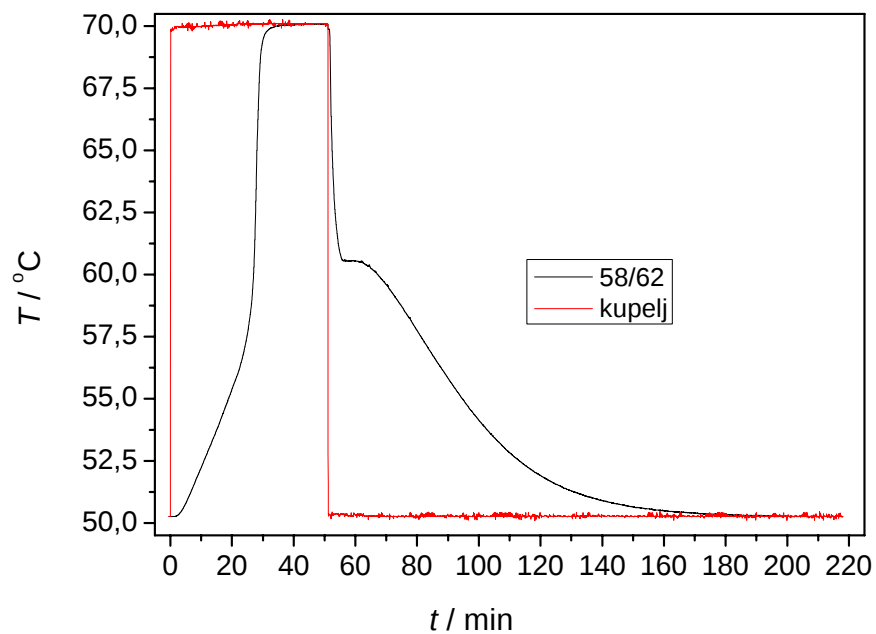
Na Slikama 21.-27. prikazane su temperature u ovisnosti o vremenu u pripravljenim cilindričnim uzorcima parafina ($L \times D = 160 \text{ mm} \times 26 \text{ mm}$) tijekom ciklusa taljenje/hlađenje.



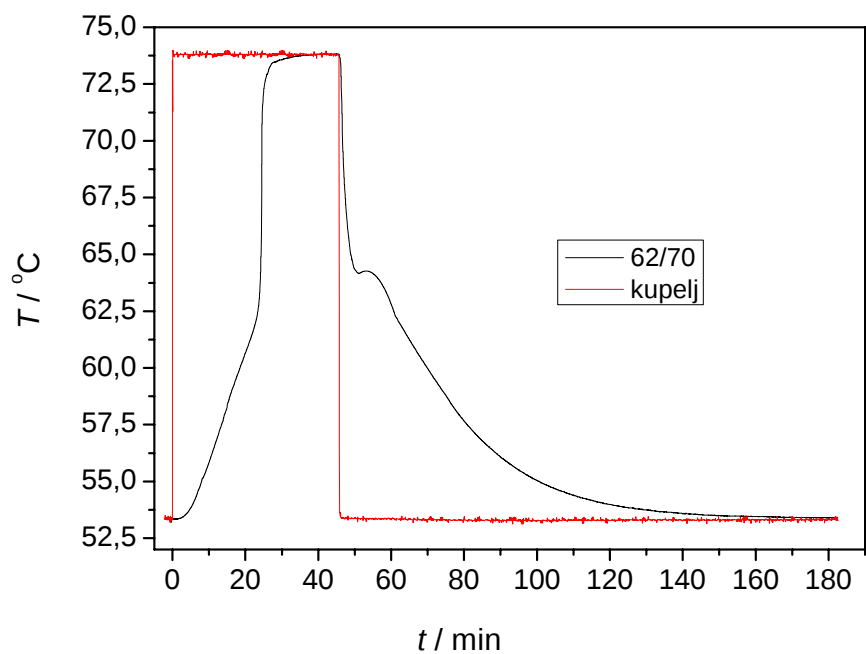
Slika 21. Ciklus taljenje/hlađenje u vodenoj kupelji uzorka 46-50, uzorak se nalazi u bakrenoj cijevi, u sredini cijevi nalazi se termopar



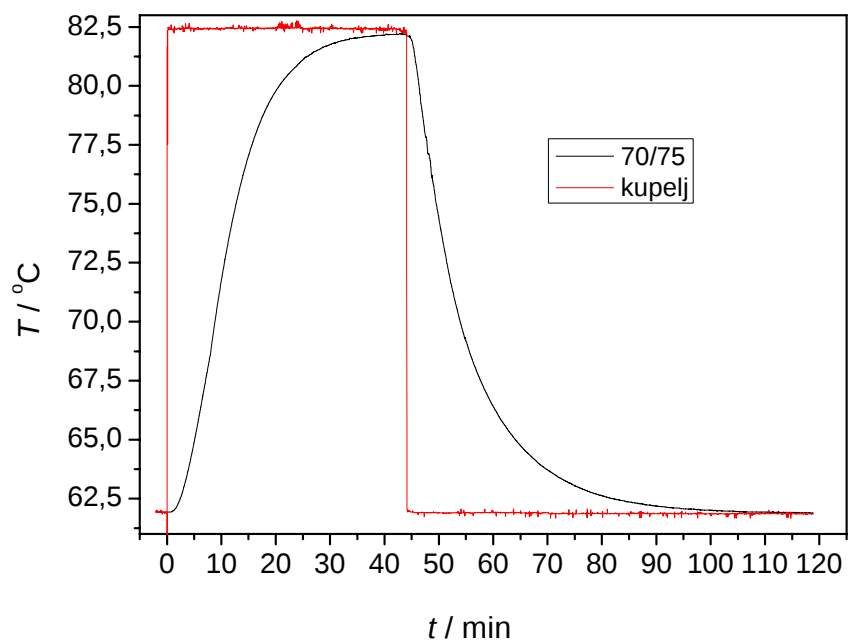
Slika 22. Ciklus taljenja/hlađenja u vodenoj kupelji uzorka 52-54, uzorak se nalazi u bakrenoj cijevi, u sredini cijevi nalazi se termopar



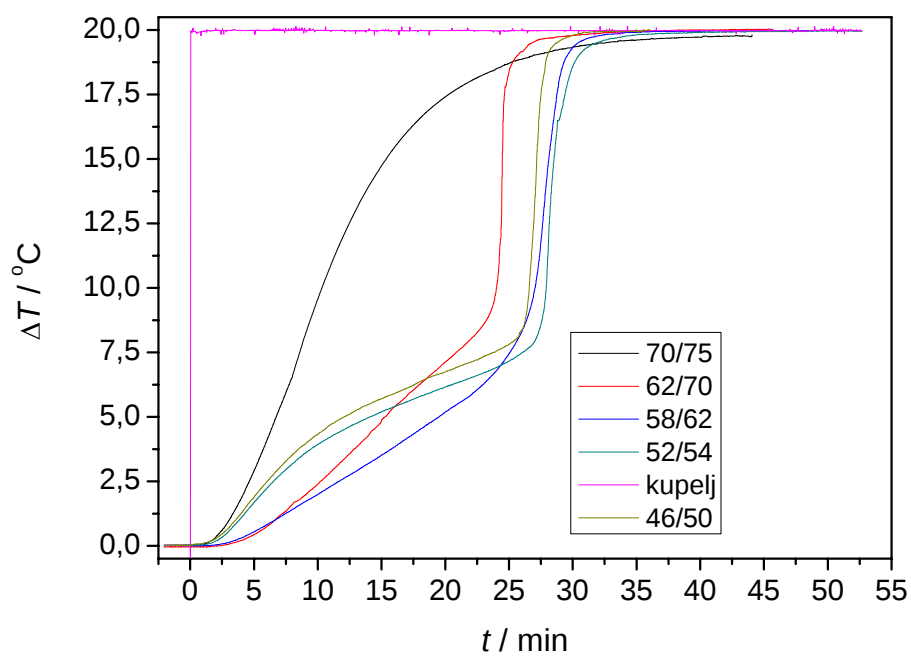
Slika 23. Ciklus taljenja/hlađenja u vodenoj kupelji uzorka 46-50, uzorak se nalazi u bakrenoj cijevi, u sredini cijevi nalazi se termopar



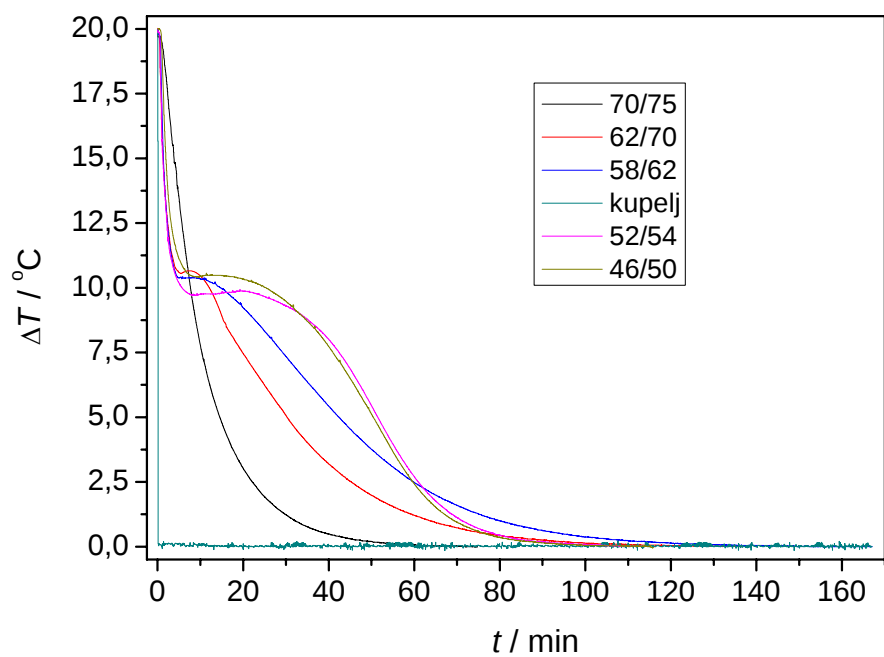
Slika 24. Ciklus taljenje/hlađenje u vodenoj kupelji uzorka 62-70, uzorak se nalazi u bakrenoj cijevi, u sredini cijevi nalazi se termopar



Slika 25. Ciklus taljenje/hlađenje u vodenoj kupelji uzorka 70-75, uzorak se nalazi u bakrenoj cijevi, u sredini cijevi nalazi se termopar



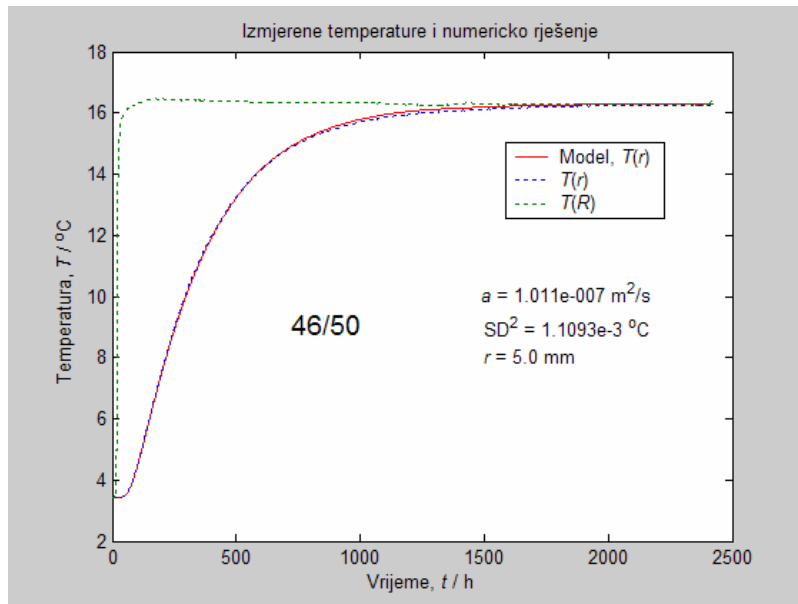
Slika 26. Usporedni prikaz taljenja svih pet uzoraka u vodenoj kupelji, $\Delta t = 20^\circ\text{C}$ oko raspona temperatura taljenja svih pet uzoraka



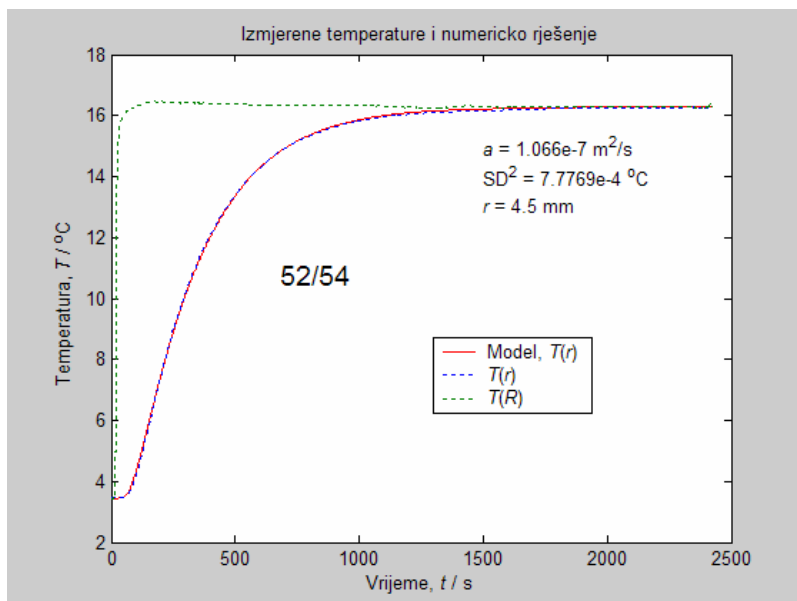
Slika 27. Usporedni prikaz hlađenja svih pet uzoraka u vodenoj kupelji, $\Delta t = 20^\circ\text{C}$ oko raspona temperatura taljenja svih pet uzoraka

4.3) TOPLINSKA DIFUZIVNOST

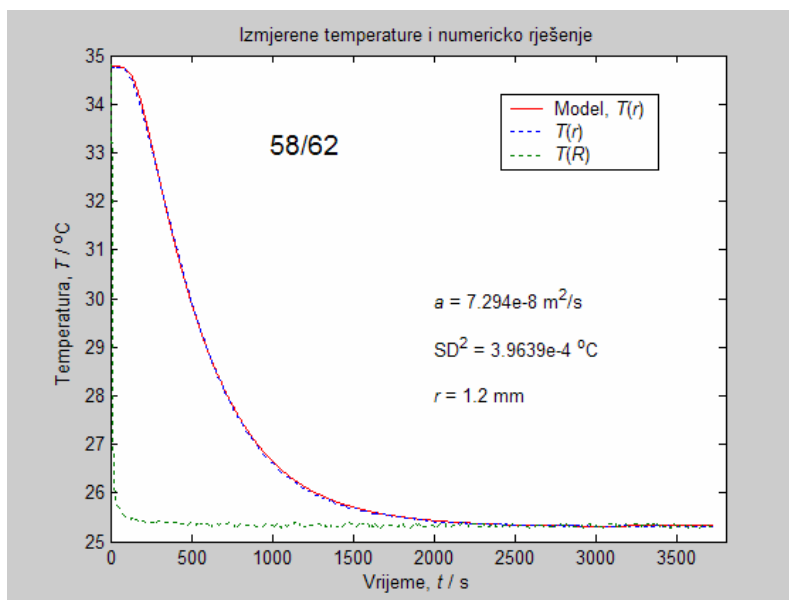
Na *Slikama* 28.-32. prikazana su rješenja numeričkog algoritma kao rješenja toplinske difuzivnosti. Naznačena je temperatura bakrene stijenke, temperatura na radijusu r i numeričko rješenje toplinske difuzivnosti.



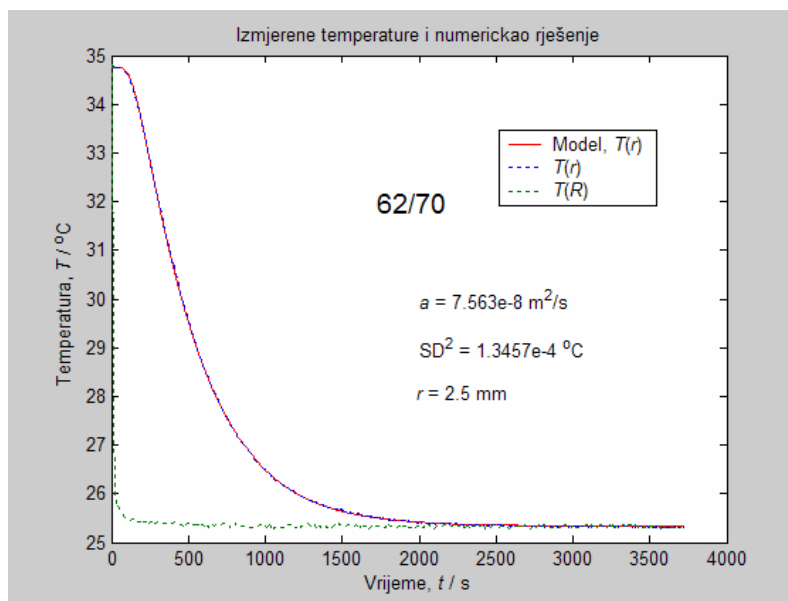
Slika 28. Grafički prikaz rješenja Levenberg-Marquadt algoritma²³⁻²⁸ za uzorak 46-50, numeričko rješenje toplinske difuzivnosti $\alpha / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$



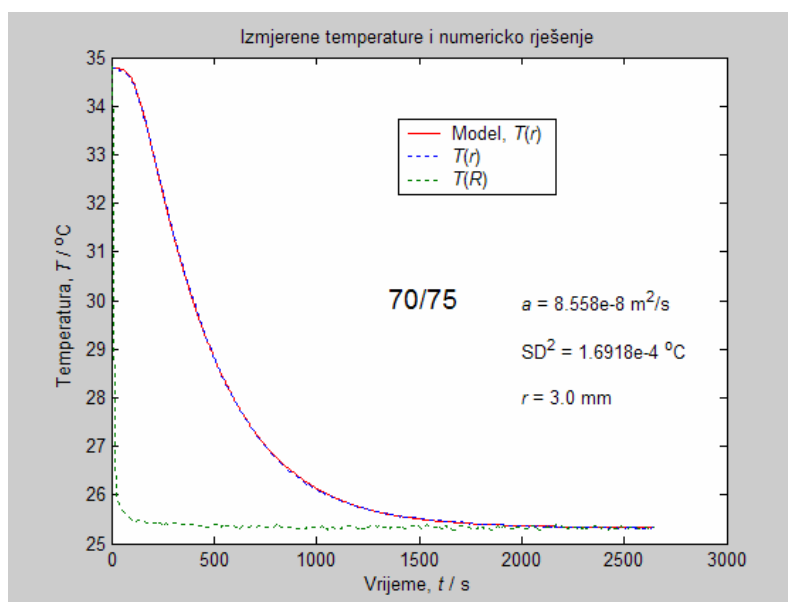
Slika 29. Grafički prikaz rješenja Levenberg-Marquadt algoritma²³⁻²⁸ za uzorak 52-54, numeričko rješenje toplinske difuzivnosti $\alpha / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$



Slika 30. Grafički prikaz rješenja Levenberg-Marquadt algoritma²³⁻²⁸ za uzorak 58-62, numeričko rješenje toplinske difuzivnosti $\alpha / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$



Slika 31. Grafički prikaz rješenja Levenberg-Marquadt algoritma²³⁻²⁸ za uzorak 62-70, numeričko rješenje toplinske difuzivnosti $\alpha / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$



°C

Slika 32. Grafički prikaz rješenja Levenberg-Marquadt algoritma²³⁻²⁸ za uzorak 70-75, numeričko rješenje toplinske difuzivnosti $\alpha / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$

U Tablici 5. rezultati su mjerenja toplinske difuzivnosti za istraživane uzorke parafina iz INA - MAZIVA . d.o.o..

UZORAK	$\alpha / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{SD}^2 / ^\circ\text{C}$	r/mm
46-50	$1,011 \cdot 10^{-7}$	$1,0193 \cdot 10^{-3}$	5,0
52-54	$1,066 \cdot 10^{-7}$	$7,7769 \cdot 10^{-4}$	4,5
58-62	$7,294 \cdot 10^{-8}$	$3,9639 \cdot 10^{-4}$	1,2
62-70	$7,563 \cdot 10^{-8}$	$1,3457 \cdot 10^{-4}$	2,5
70-75	$8,558 \cdot 10^{-8}$	$1,6918 \cdot 10^{-4}$	3,0

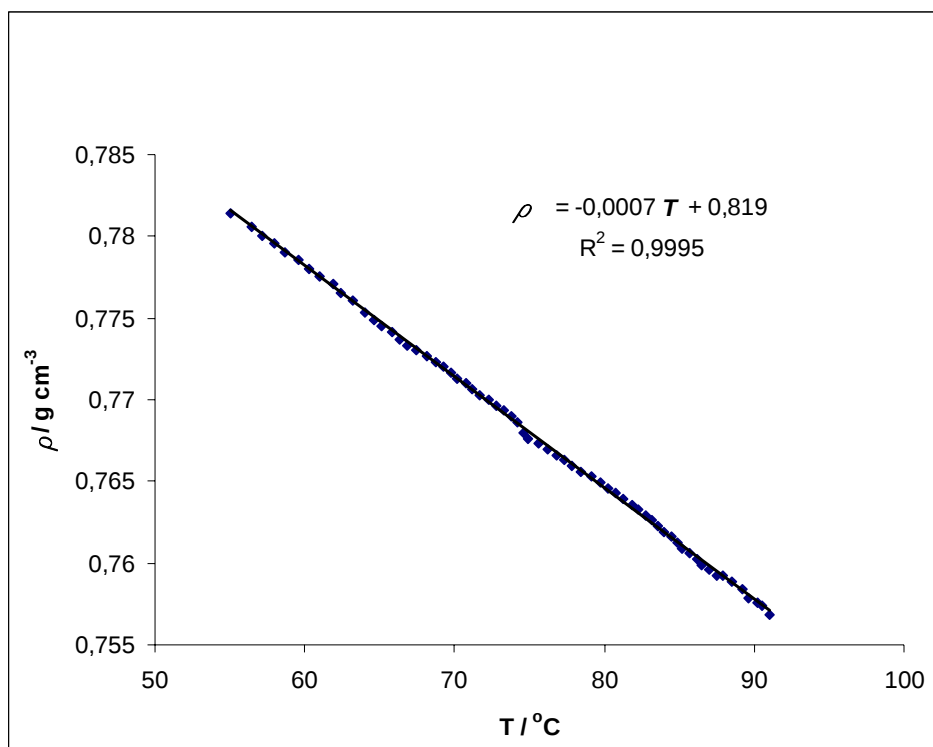
Tablica 5. Numerički dobivene difuzivnosti s pripadnim standardnim odstupanjem od modela²³⁻²⁸ na polumjeru r

4.4) GUSTOĆA TEKUĆEG I KRUTOG PARAFINA

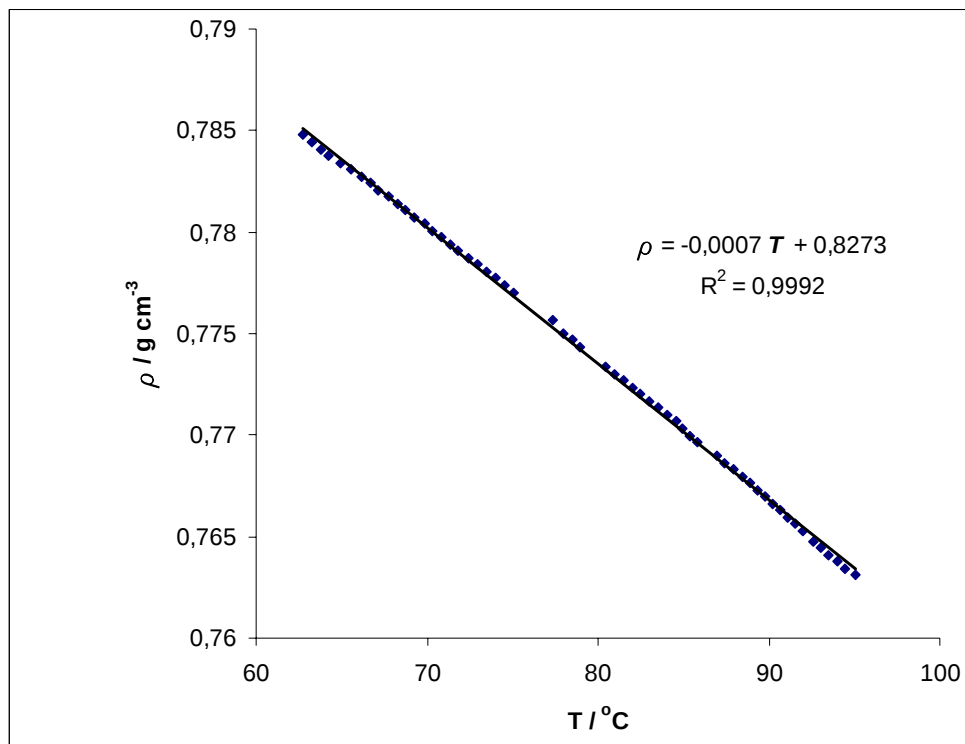
Na *Slikama 33.-38.* prikazani su rezultati mjerenje gustoće tekućeg parafina u ovisnosti o temperaturi.

Uronjeni uteg: $m(\text{uteg}) = 500 \text{ g}$

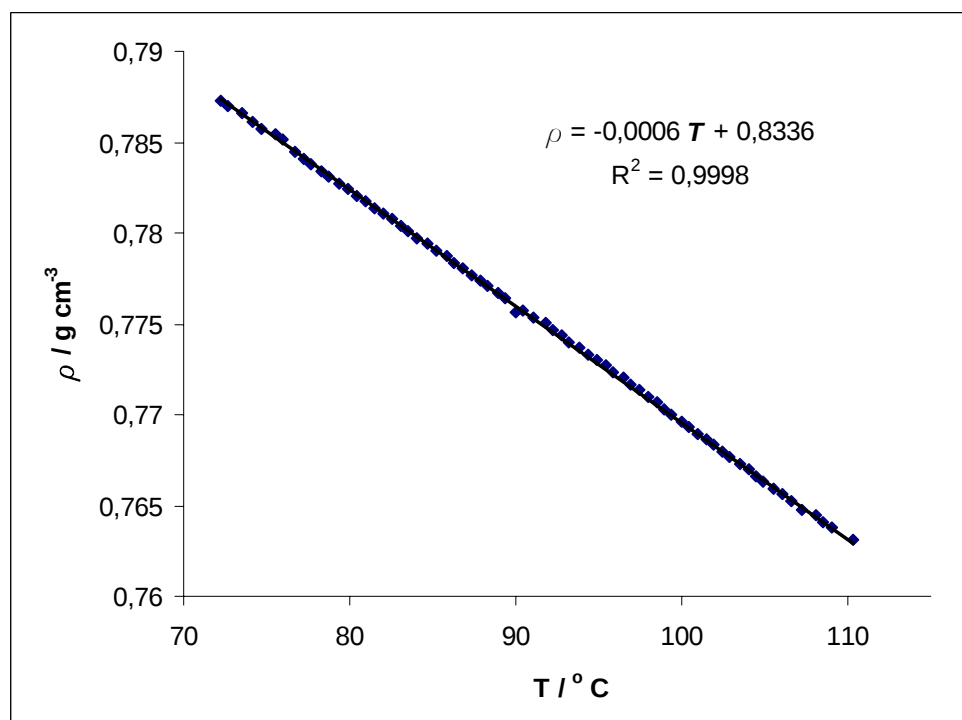
$V(\text{uteg}) = 59,5336 \text{ cm}^3$



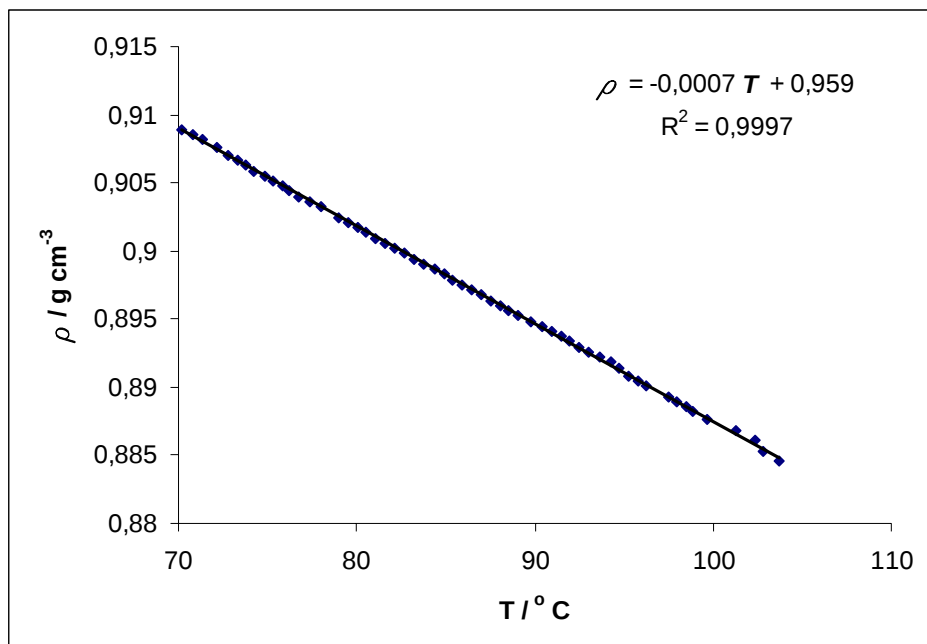
Slika 33. Ovisnost gustoće o temperaturi, rastaljeni uzorak 46-50



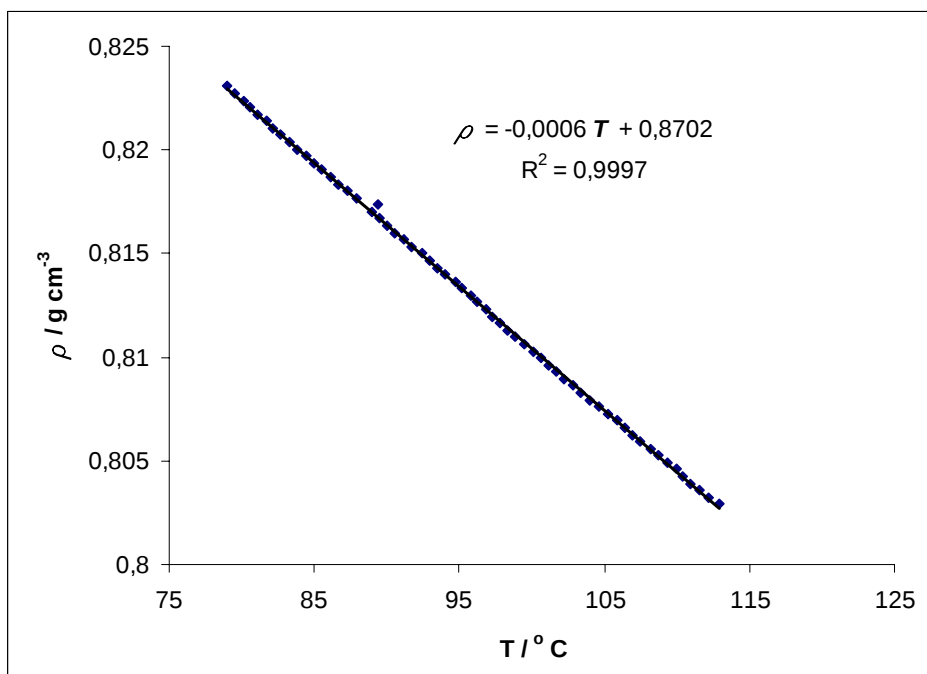
Slika 34. Ovisnost gustoće o temperaturi, rastaljeni uzorak 52-54



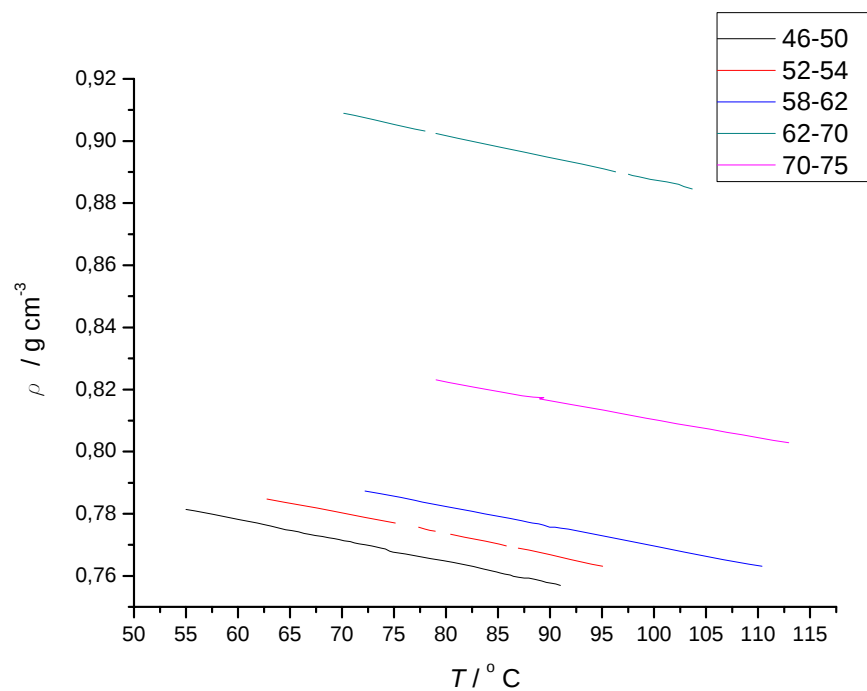
Slika 35. Ovisnost gustoće o temperaturi, rastaljeni uzorak 58-62



Slika 36. Ovisnost gustoće o temperaturi, rastaljeni uzorak 62- 70



Slika 37. Ovisnost gustoće o temperaturi, rastaljeni uzorak 70-75



Slika 38. Usporedni prikaz ovisnosti gustoća kapljevina o temperaturi svih pet uzoraka

U *Tablici 6.* nalaze se rezultati mjerenja gustoće krutog parafina.

Uzorak	Gustoća, gcm ⁻³
46-50	0,828
52-54	0,893
58-62	0,863
62-70	0,911
70-75	0,917

Tablica 6. Gustoća krutine , atmosferski tlak, 101 kPa, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.5) PROMJENA VOLUMENA

$$T_1 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$p = 101\text{ kPa}$$

$m(\text{uzorka}) = 1000\text{ g}$, vrijedi za svih pet uzoraka.

46-50:

$$\rho_{25} = 0,829\text{ g cm}^{-3}\text{ iz Slike 31.}$$

$$\rho_T = -0,0007 T + 0,819, \text{ tada slijedi,}$$

$$\rho_{100} = -0,0007 \cdot 100 + 0,819 = 0,749\text{ g cm}^{-3}$$

$$V_{25} = 1000/0,829 = 1206,27\text{ cm}^3$$

$$V_{100} = 1000/0,749 = 1335,11\text{ cm}^3$$

$$\Delta V/\% = (V_{100} - V_{25})/V_{25} = 10,68$$

U *Tablici 7.* prikazane su izračunate promjene volumena pri promjeni faze kruto - tekuće.

UZORAK	$\rho_{25}/\text{g cm}^{-3}$	$\rho_{100}/\text{g cm}^{-3}$	V_{25}/cm^3	V_{100}/cm^3	$\Delta V/\%$
46-50	0,829	0,749	1206,27	1335,11	10,68
52-54	0,893	0,757	1119,82	1320,48	17,91
58-62	0,863	0,774	1158,75	1291,99	11,50
62-70	0,911	0,889	1097,69	1124,86	2,48
70-75	0,917	0,810	1090,51	1234,57	13,21

Tablica 7. Promjena volumena koja se događa promjenom faze krute u tekuću



PRIJE

KASNIJE

Slika 39. Promjena volumena, s ekspanzijom volumena prilikom taljenja pomiče se gumeni čep

5.) RASPRAVA

Karakterizacija toplinskih svojstava pet uzoraka INA parafina napravljena je kako bi se mogla razmotriti njihova buduća primjena kao materijala za pohranu topline. Materijali⁵ za pohranu topline moraju imati određena termofizička, kinetička i kemijska svojstva (poglavlje 2.2)).

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije određene su latentne topline fazne transformacije svih pet uzoraka pri brzini grijanja/hlađenja od 0.5 °C/min, uz zrak kao rashladno sredstvo (*Slika 14.*). Mala brzina grijanja/hlađenja uzrokovala je širenje pikova te kod uzoraka 46-50 i 52-54 nismo mogli dobro proces predtaljenja prije glavnog pika taljenja. Uzorci 46-50 i 52-54 pokazuju efekt predtaljenja i taljenja. Činjenica jest da je parafin smjesa organskih spojeva, pa je pretpostavka da postoje spojevi koji imaju niže talište (20° C- 30 °C) i koji uzrokuju efekt predtaljenja. Pri brzini od 10 °C/min uz tekući N₂ kao rashladno sredstvo, lijepo su razlučeni pikovi i kod taljenja i kod hlađenja (*Slika 15.*), te su određene latentne topline predtaljenja (*Slika 16. i Slika 17.*)

Iz *Slika 21.-25.* može se vidjeti pothlađenje svih uzoraka jer se razlikuju temperature završetka taljenja i početka skrutnjavanja

Toplinska difuzivnost određuje se kako bi imali spoznaju o toplinskoj vodljivosti INA parafina i kako bismo kasnije mogli postaviti model nestacionarnog prijenosa topline za određenu geometriju MPT u primjeni (ploča, valjak ili kugla). Iz *Tablice 5.* može se zaključiti, na temelju izmjerenih malih toplinskih difuzivnosti, α , reda veličine 1×10^{-7} , da svi uzorci imaju niske toplinske vodljivosti.

Gustoća parafina u krutoj i tekućoj fazi određuje se iz dva razloga:

- 1) Pri projektiranju geometrije izmjenjivača topline moramo znati promjenu volumena prilikom promjene faze, *Tablica 7.*
- 2) Za potpunu toplinsku karakterizaciju materijala i postavljanje modela nestacionarnog prijenosa topline u određenoj geometriji.

Može se zaključiti da nam je jedina nepoznanica pri postavljanje modela nestacionarnog prijenosa topline u određenoj geometriji specifični toplinski kapacitet C_p . Ako zamislimo prividni toplinski kapacitet, $C_p' = L_T + C_{p(s)} = L_H + C_{p(l)}$ tada bi mogli postaviti model nestacionarnog prijenosa topline u nekoj geometriji.

Ako bismo na neki način povećali toplinsku vodljivost INA parafina tada bi našli široku primjenu kao toplinski spremnici: u sustavu solarnog grijanja vode, u sustavu podnog grijanja kuće, popuna ronilačkih odijela, za ronjenje na jako niskim temperaturama (NASA, na taj način nosimo toplinu u vodu i možemo duže roniti), punjenje termos boca s parafinom (održavanje željene stalne temperature), punjenje inkubatora za piliće parafinom (ušteta energije). U ovom radu prikazana je metodologija istraživanja MPT, no za konkretniju namjenu je potreban daljnji rad za točniju ocjenu primjenjivosti određenog MPT (primjerice parafin).

6.) ZAKLJUČAK

Primjena parafina kao materijala za pohranu topline (MPT):

a) *PREDNOSTI*: niska cijena, domaći proizvod (INA MAZIVA d.o.o. RIJEKA), visoka latentna toplina fazne transformacije (do 150 J/g), mali tlak para kapljevine na radnoj temperaturi, povratljiv ciklus hlađenje/taljenje, nema degradacije nakon velikog broja ciklusa, malo pothlađenje (do 2 °C), nekorozičan, neotrovan i neeksplozivni materijal.

b) *NEDOSTACI*: Mala toplinska vodljivost (difuzivnost cca 1×10^{-7} , λ otprilike 0.2 W/m²K), velika promjena volumena prilikom promjene faze, mekšaju polimerne materijale.

Zaključak je da svih pet uzoraka INA parafina nisu praktično primjenjivi kao MPT, ali miješanjem uzoraka INA parafina s nekim drugim materijalima dobio bi se kompozit s poboljšanim svojstvima. Recimo ukoliko bi se napravio kompozit s praškastim grafitom, kao dobrim toplinskim vodičem (ili nekim drugim materijalom, primjerice kvarcnim pijeskom niže veličinske frakcije), povećala bi se toplinska vodljivost, a smanjila promjena volumena i pothlađenje čime bi bili primjenjiviji kao MPT.

7.) LITERATURA

- [1] Yinping Zhang, Guobing Zhou, Kungping Lin, Qunli Zhong, Hongta Di, Application of latent heat thermal energy storage in buildings: State-of-the-art and outlook, *Building and Environment*, 42 (2007) 2197 – 2209
- [2] Hrvoje Požar, *Osnove energetike 1*, Školska knjiga - Zagreb, 1992.
- [3] Abden Mustafa Omer, Green energies and the environment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006.
- [4] Željko Jakopović, Petar Kulušić, *Fizika 1*, Školska knjiga Zagreb, 2000.
- [5] Vineet Veer Tyagi, D. Buddhi, PCM thermal storage in buildings: A state of art, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1146 – 1166
- [6] Vladimir Aksin, *Geologija nafte*, Novi Sad, 1967.
- [7] E. Assis, L. Katsman, G. Ziskind, R. Letan, Numerical and experimental study of melting paraffin in a spherical shell, *International Journal Of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 1790-1804
- [8] Banu D, Feldman D, Hawes D. Evaluation of thermal storage as latent heat in phase change material wallboard by differential scanning calorimeter and large scale thermal testing. *Thermochim Acta* 1998; 317:39-45.
- [9] Velraj R, Seeniraj RV, Hafner B, Faber C, Schwarzer K. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Sol Energ* 1999;65:171-80.
- [10] Cho K, Choi SH. Thermal characteristics of paraffin in a spherical capsule during freezing and melting processes. *Int J Heat Mass Tran* 2000;43:3183-96.
- [11] Hong Y, Xin-Shi G. Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid phase change material. *Sol Energ Mat Sol C* 2000;64:37-44.
- [12] Enibe SO. Performance of a natural circulation solar air heating system with phase change material energy storage. *Renew Energ* 2002;27:69-86.
- [13] He B, Setterwall F. Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool thermal storage and cool storage systems capital cost estimation. *Energy Conversion and Management* 2002;43:1709-23.
- [14] Sarı A. Form stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal

properties. *Energ Convers Manage* 2004;45:2033-42.

[15] Ettouney HM, Alatiqi I, Al-Shali M, Al-Ali SA. Heat transfer enhancement by metal screens and metal spheres in phase change energy storage system. *Renew Energ* 2004;29:841-60.

[16] Trp A. An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell- and-tube latent thermal energy storage unit. *Sol Energ* 2005;79: 648-60.

[17] Jelena Macan, Priprava hibridnih materijala za prevlake sol – gel procesom, Zagreb 2006.

[18] Petar Kulušić, *Mehanika i toplina, Školska knjiga- Zagreb*, 1998.

[19] Marechal J.-L. Determination simulance de la diffusivite et la conductivite thermique du beton pendant son hydratation, *Essais Mes.*, 1973., 306, 95-96

[20] Marechal J.-L. Determination simulance de la diffusivite et la conductivite thermique du beton pendant son hydratation, *Reunion CIB w40, Holzkirchen*, 1972.

[21] Hansen P.F. et al Thermal properties of hardening cement paste, *Proc. RILEM Int. Conf. On Concrete at early ages*, Paris 1982., 23-36

[22] A. BAiri, N. LAvagi, J.M. Garcia de Maria, Determination of foods using 1D Fourier cylindrical solution, *Journal Of Food Engineering*, 78 (2007) 669-675

[23] M.N. Ozisik, H.R.B. Orlande, *Inverse Heat Transfer, Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, New York and London, ISBN 1-56032-838-X

[24] Sadik Kakac, Yaman Yener, *Heat Conduction*, 2nd ed., London, 1985.

[25] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat In Solids*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 1959.

[26] Levenberg, K., "A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares," *Quart. Appl. Math.* Vol. 2, pp 164-168, 1944.

[27] Marquardt, D., "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters," *SIAM J. Appl. Math.* Vol. 11, pp 431-441, 1963.

[28] Skeel, R. D. and M. Berzins, "A Method for the Spatial Discretization of Parabolic Equations in One Space Variable," *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, **11**, (1990), 1-32.

[29] Branko Đurić, Živojin Čulum, Fizika 1. dio, Mehanika čvrstih, tečnih i gasovitih tela, Naučna knjiga Beograd 1971.

[30] Kuster, Thiel, Fishbeck, Logarithmische Rechentafeln, 100. AUFLAGE, Walter de Gruyter & CO., Berlin 1969.

8.0) PRILOG

Računalni KOD za procjenu toplinske difuzivnosti materijala MATLAB

Eksperiment – skokomična pobuda na stjenci beskonačnog (1D) cilindra

Optimiranje – napisan iteracijski računalni kod temeljen na Levenberg-Marquardt gradijentnoj metodi.

Rješavanje parcijalne diferencijalne jednačbe (fizičkog sustava i osjetljivosti-gradijenata) – metodom konačnih razlika: potprogram MATLAB M-file pdepe

Izradio: **dipl. kem. ing. Neven Ukrainczyk**

```
%1.KORAK rjesiti direktni problem s pretpostavljenim parametrima za dobivanje u(x,t)
%funkcija generacije S = 0
% parametri a
clear all
```

```
%mreža
x = linspace(0,13e-3,20); %!!!!____
xmr = [3e-3]; % položaj osjetila na radijusu
```

```
tTizmjereno = [...];
```

```
Tr = tTizmjereno(:,3);
t = tTizmjereno(:,1);
```

```
xi = x; ti = t;
npodataka = length(t);
```

```
% parametri inicijacija
brojac = 2; miLM = 0.00001;
a(1) = 5.6803e-008;
deltaParametri(1) = 0;
a = parametri(a,deltaParametri,brojac);
```

```
ax = a(brojac);
```

```
% 2.KORAK izra?unati kvadratno odstupanje: T(x,t)-mjereno;
% mu(x,t)-model
```

```
%numericko rjesenje
```

```
u = pdestep(x,t,ax,ti,Tr); %!!!____
usve = u;
uxmr_xint = interp1(x',u',xmr);
u = uxmr_xint';
```

```
dudt = gradient(usve',t(length(t))/(length(t)-1))';
```

```
cc = 1;
```

```
for redakcc = 1:npodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
    for stupacce = 1:length(xmr); % 1->r=0mm 3 radijusa na kojima se nalaze osjetila 4->r=20
```

```

        ux3r(cc) = u(redakcc,stupaccc); % T(p)!!!!!!!!!!-3 x osjetilo x t
[T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),....1,2,3(t=1)]
        cc = cc + 1;
    end
end
ux3 = ux3r';

% vektor Temp Y-> 3 x osjetilo x t [T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),....1,2,3(t=1)]
bb = 1;
for redakbb = 1:npodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
    for stupacbb = 2:length(xmr)+1; %1->t + 3 radijusa na kojima se nalaze osjetila
        Tx3(bb) = tTizmjereno(redakbb,stupacbb);
        bb = bb + 1;
    end
end
Tx3 = Tx3';

% u prvoj iteraciji svi težinski koeficijenti w(i,j) = 1;
LS(brojac) = sum((Tx3-ux3).^2);

kriterij = 0.003;
while LS(brojac) > kriterij
    if brojac == 8;
        kriterij = 2e200;
    end
    petlja = 1;

    %3.KORAK Izracunati matricu osjetljivosti za parametre
    %rješiti pocetnu PDJ diff po a

    %3.1. JA: PDJ diff po a;

    %numericko rjesenje
    Ja = pdeJA(x,t,ax,dudt,xi,ti);
    Jasve = Ja;
        Jaxmr_xint = interp1(x',Ja',xmr);
        Ja = Jaxmr_xint';

    dd = 1;
    for redakdd = 1:npodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
        for stupacdd = 1:length(xmr); % 3 radijusa na kojima se nalaze osjetila 1->r=0;5->r=20
            Jax3(dd) = Ja(redakdd,stupacdd); % T(p)!!!!!!!!!!-3 x osjetilo x t
[T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),....1,2,3(t=1)]
            dd = dd + 1;
        end
    end

    %matrica osjetljivosti
    J = [Jax3]';

    % 4.KORAK L-M metoda
    % 4.1. korak za A: Anovo=Astaro+deltaA; T(x,t)-mjereno; u(x,t)-model
    %miLM = 0.001;
    brojack = 1;

```

```

brojac = brojac + 1
LS(brojac) = 1000000000;
while LS(brojac) >= LS(brojac-1) % smanjuje korak deltaParametri
    petlja = 2;
    omegaLM = zeros(1,1);
    diagonalOmega = diag(J'*J);
    for k = 1:1
        omegaLM(k,k) = diagonalOmega(k);
    end
    deltaParametri = (J'*J + miLM*omegaLM)\(J*(Tx3-ux3));

% 5.KORAK novi parametri
a = parametri(a,deltaParametri,brojac);
ax = a(brojac);

% 6.KORAK PDJ sa Phovo
%numericko rjesenje
u = pdestep(x,t,ax,ti,Tr); %!!! ____
uxmr_xint = interp1(x',u',xmr);
u = uxmr_xint';

%ux1 = u(:,4); % za r = 3mm, drugi red
cc = 1;
for redacc = 1:npodataka; %za sva tranzijentna mjerenja po 1 osjetilu
    for stupaccc = 1:length(xmr); % 1->r=0mm 3 radijusa na kojima s enalaze osjetila 4->r=20
        ux3r(cc) = u(redacc,stupaccc); % T(p)!!!!!!!-3 x osjetilo x t
        [T1(t=0),T2(t=0),T3(t=0),....1,2,3(t=1)]
        cc = cc + 1;
    end
end
ux3 = ux3r';
% 6.1.KORAK izra?unati kvadratno odstupanje: T(x,t)-mjereno; u(x,t)-model s težinskim
koeficijentima!!! w(i,j) = 1/sigma_q(uk?)(i,j)
z = 1;

        % zz = 1;
        %     for i = 1:npodataka
        %         for j = 1:3
        %             w(zz) = 1/sigma_q_corr(i,j);
        %             zz = zz + 1;
        %         end
        %     end
        %LS(brojac) = sum(w*(Tx3-ux3).^2);

LS(brojac) = sum((Tx3-ux3).^2);
LSSD(brojack) = LS(brojac);
brojack = brojack + 1;
if LS(brojac) >= LS(brojac-1)
    petlja2(brojac)=13;
    miLM = 10*miLM; %smanjuje korak deltaParametri !! Steepest Descent method POCETAK
end
if miLM > 1e20;
    'error miLM > 10e20!!!!'
    break
end
end

```

```

end
% 7. i 8. KORAK

miLM = 0.1*miLM; %Gauss method veci korak, blizu rjesenja
miLMbrojac(brojac-1) = miLM;
end

SD2 = LS/((3*npodataka)-4); %3*npodataka

%prikaz rjesenja
%exp vs. model
figure;
plot(t,u,'r',t,tTizmjereno(:,[2,3]),'b');
title('Measured temperatures and numerical solution');
ylabel('Temperature, {\it T} / ^{\circ}C ');
xlabel('Time, {\it t} / h');
text ( 2000,30,['a = ', num2str(a(length(a))), 'm^2/s '])
text ( 2000,29,['SD^2 = ', num2str(SD2(length(a))), '^{\circ}C'])
text ( 2000,28,['r = ', num2str(xmr), 'mm'])

```