



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Gregor Kravanja

Določitev površinske napetosti z metodo kapilarnega dviga dvofaznih sistemov

Magistrsko delo



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Določitev površinske napetosti z metodo kapilarnega dviga dvofaznih sistemov

Magistrsko delo študijskega programa II. stopnje

Študent:	Gregor Kravanja
Študijski program:	magistrski študijski program II. stopnje Kemijska tehnika
Predvideni strokovni naslov:	magister/magistrica inženir/ka kemijske tehnike
Mentor:	red. prof. dr. Željko Knez
Komentor:	red. prof. dr. Mojca Škrget

Maribor, julij 2014



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Številka: K2000341

Datum: 03.03.2014

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 46/2012) izdajam

SKLEP O MAGISTRSKEM DELU

Gregor Kravanja, študent-ka študijskega programa 2. stopnje Kemijska tehnika, izpolnjuje pogoje, zato se ji-mu dovoljuje izdelati magistrsko delo.

Tema magistrskega dela je pretežno s področja katedre za kemijsko tehniko.

Mentor-ica: red. prof. dr. Željko Knez

Somentor-ica: red. prof. dr. Mojca Škerget

Datum veljavnosti teme: 03.03.2015

Tema podaljšana:

Naslov magistrskega dela:

DOLOČITEV POVRŠINSKE NAPETOSTI Z METODO KAPILARNEGA DVIGA DVOFAZNIH SISTEMOV

Naslov magistrskega dela v angleškem jeziku:

DETERMINATION OF THE SURFACE TENSION BY THE CAPILLARY RISE METHOD IN TWO-PHASE SYSTEMS

Magistrsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo magistrskega dela« in ga do 03.03.2015 v treh izvodih oddati v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

V skladu z Navodili o pripravi in oddaji e-diplom je potrebno magistrsko delo oddati v Digitalno knjižnico Univerze v Mariboru.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



DEKAN:

red. prof. dr. Željko Knez

po pooblastilu dekana
prodekan
red. prof. dr. Peter KRAJNC



FAKULTETA ZA KEMIJO IN
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

IZJAVA

Izjavljam, da sem magistrsko delo izdelal/a sam/a, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal/a sem literaturo s področja magistrskega dela po naslednjih geslih:

Vir: Web of Knowledge (apps.isiknowledge.com)	
Gesla:	Število referenc
surface tension IN capillary rise	134

Vir: Science Direct (http://www.sciencedirect.com)	
Gesla:	Število referenc
surface tension IN capillary rise	32
surface tension IN capillary rise IN CO ₂	5
supercritical density	3

Vir: COBIB-COBISS (http://www.cobiss.si/scripts/cobiss?ukaz=getid)	
Gesla:	Število referenc
surface tension	39
površinska napetost	14
Superkritični fluidi	3

Skupno število pregledanih člankov: 59

Skupno število pregledanih knjig: 4

Maribor, julij 2014

Gregor Kravanja
podpis

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju red. prof. Željku Knezu in somentorici red. prof. Mojci Škerget za strokovne nasvete, ideje in menja pri snovanju magistrske naloge.

Hvala vsem iz Laboratorija za separacijske procese in produktivno tehniko za prijetno vzdušje in tehnično pomoč, posebej pa mladi raziskovalki Maši Knez Hrnčič za uvajanje v eksperimentalni del magistrske naloge, za usmerjenje, popravke in nasvete.

Zahvaljujem se prof. as. dr. Makfire Sadiku iz Prištinske univerze in dr. Jakobu Žiljcov iz Laboratorija za tehnološke meritve Fakultete za strojništvo v Mariboru za pomoč ter nasvete pri eksperimentalnem delu magistrske naloge.

Posebna zahvala velja moji družini za vso podporo. Hvala prijateljem in vsem, ki ste mi olajšali in polepšali študijske dni.

Določitev površinske napetosti z metodo kapilarnega dviga dvofaznih sistemov

Povzetek

Namen magistrske naloge je bil postavitev merilne naprave in razvoj nove metode merjenja površinske napetosti s kapilarnim dvigom dvofaznih sistemov v okolici kritične točke. Za pridobitev natančnih in primerljivih meritev je bilo potrebno poznati natančni notranji premer tankih kapilar. Določili smo ga z metodo laserskega tipanja na nemški koordinatni merilni napravi ZEISS tipa UMC-850 s pomočjo merilne programske opreme CALYPSO 5.1.4. Za merjenje ravnotežne višine smo uporabili računalniški program Logger Pro, ki omogoča natančno analizo razdalj med dvema točkama. Gostote dvofaznih sistemov smo dobili iz podatkovne baze NIST ali jih izmerili s pomočjo gravimetrične metode jemanja vzorcev iz mešalnega avtoklava.

Površinsko napetost smo merili v treh dvofaznih sistemih: voda/CO₂, slanica/CO₂ in polimer PEG/CO₂ v razponu od 1 bara do 200 barov. Prve meritve smo izvedli za sistem voda/CO₂ pri treh izotermah (25 °C, 45 °C in 60 °C) in jih primerjali z literaturo. Ugotovili smo, da daje naša metoda primerljive in ponovljive rezultate, ki kažejo, da se s povečanjem tlaka površinska napetost linearno zmanjšuje do območja fazne spremembe CO₂, v območju višjih tlakov pa doseže konstantno vrednost. Zanimiva je tudi ugotovitev, da se površinska napetost pri atmosferskih pogojih z nižanjem temperature poveča, v območju višjih tlakov pa pada. Zaradi možnosti skladiščenja toplogrednega plina CO₂ v slanico smo v avtoklavu simulirali razmere, ki potekajo pri vbrizgavanju CO₂ v slane reke več kilometrov pod zemljo. Ugotovili smo, da se z višanjem koncentracije soli v vodni raztopini (od 14 g/l do 200 g/l) viša vrednost površinske napetosti. Z namenom pridobitve še neraziskanih termodinamskih podatkov v okolici kritične točke smo izmerili površinsko napetost sistema polimera PEG/CO₂. Rezultati kažejo, da se je površinska napetost sistema PEG/CO₂ (molske mase PEG: 200, 400, 600) s povečanjem tlaka prav tako linearno zmanjševala.

Ključne besede: površinska napetost, kapilarni dvig, gostota, slanica, PEG

UDK: 536.2:683.97(043.2)

Determination of the surface tension by the capillary rise method in two-phase systems.

Abstract

The aim of the thesis was to install a measuring device for determination of the surface tension by the capillary rise method in two-phase systems at higher pressures. In order to obtain accurate and comparable measurements, it was necessary to know the exact inner diameter of the thin capillaries, which we have determined by measuring on the German coordinate machine ZEISS type UMC - 850 using a software CALYPSO 5.1.4. To measure the equilibrium height, we used a computer program Logger Pro, which enables detailed analysis of distances between two points. The densities of two-phase systems were obtained from the NIST database, or measured by the gravimetric method of taking samples from the mixing autoclave.

Surface tension was measured in the three two-phase systems: water/CO₂ brine/CO₂ and polymer PEG/CO₂ in the range from 1 bar to 200 bar. The first measurements were performed for the system water/CO₂ for three isotherms (25° C, 45° C and 60° C) and compared with the literature. We found that our method provides comparable and reproducible results. As pressure increases, a decrease in the interfacial tension is observed, which is more pronounced at lower temperatures. At lower pressures surface tension decreases with rising temperature; at higher pressures the opposite effect is found. Due to the potential of storage of the greenhouse gas CO₂ in brine, we simulated conditions in an autoclave, which take place when injecting CO₂ into saline river several hundred meters underground. We found that by increasing the salt concentration in the aqueous solution (from 14g/l to 200g/l) the surface tension value increases. In order to obtain so far unexplored thermodynamic data, surface tension of the system polymer PEG/CO₂ was measured. The results show that by increasing pressure the surface tension of the system PEG/CO₂ (molar mass of PEG: 200, 400, 600) decreased linearly likewise.

Key words: surface tension, capillary rise method, density, brine, PEG

UDK: 536.2:683.97(043.2)

Kazalo

1	Uvod.....	1
1.1	Namen.....	2
2	Teoretični del.....	3
2.1	Površinska napetost.....	3
2.1.1	Temperaturna odvisnost.....	5
2.1.2	Koncentracijska odvisnost.....	6
2.1.3	Odvisnost od vrste faznega stika.....	7
2.1.4	Kapilarnost-močenje površine.....	8
2.1.5	Uporaba v industriji.....	9
2.2	Merjenje površinske in medfazne napetosti.....	11
2.2.1	Kapilarni dvig.....	12
2.3	Merjenje dimenzije kapljice (PD).....	16
2.4	Površinska napetost in skladiščenje CO ₂ v slanico.....	17
2.5	Superkritični fluidi.....	19
2.5.1	Lastnosti superkritičnih tekočin.....	20
2.5.2	Uporaba SCF.....	23
2.6	Polimeri.....	24
2.6.1	Polietilen glikol.....	24
3	Eksperimentalni del.....	26
3.1	Materiali.....	26
3.2	Laboratorijske metode.....	27
3.2.1	Kalibracija notranjega premera kapilare s klasično metodo.....	27
3.2.2	Določevanje notranjega premera kapilare z metodo laserskega tipanja.....	29
3.2.3	Gravimetrična metoda merjena gostot v okolici kritične točke.....	31
3.3	Postavitev naprave za merjenje površinske napetosti.....	34
3.3.1	Merjenje kapilarnega dviga s računalniškim Program Logger Pro.....	36
4	Rezultati in diskusija.....	38
4.1	Primerjava določitve notranjega premera s klasično in lasersko metodo.....	38
4.2	Dinamika kapilarnega dviga.....	39
4.2.1	Dinamika kapilarnega dviga pred fazno spremembo.....	39
4.2.2	Dinamika kapilarnega dviga po fazni spremembi.....	40
4.3	Merjenje površinske napetosti binarnega sistema voda/CO ₂	42
4.3.1	Merjenje površinske napetosti sistema voda/CO ₂ pri 25°C.....	43
4.3.2	Merjenje površinske napetosti sistema voda/CO ₂ pri 45°C.....	45
4.4	Merjenje površinske napetosti sistema voda/CO ₂ pri 60°C.....	46
4.4.1	Vpliv temperature na površinske napetosti pri visokih tlakih.....	47
4.5	Merjenje površinske napetosti sistema slanica/CO ₂	48
4.5.1	Merjenje površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ pri 25°C.....	48
4.5.2	Merjenje površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ pri 45°C.....	49
4.6	Merjenje površinske napetosti taline PEG/CO ₂	50
4.6.1	Kalibracija gravimetrične metode s čistim CO ₂	50
4.6.2	Merjenje gostote PEG 200/CO ₂	51
4.6.3	Merjenje površinske napetosti PEG 200/CO ₂	52
4.6.4	Gostote PEG 400, določene z tehniko vibracijske strune.....	53
4.6.5	Merjenje površinske napetosti PEG 400/CO ₂	54
4.6.6	Merjenje gostote PEG 600/CO ₂	55
4.6.7	Merjenje površinske napetosti PEG 600/CO ₂	56

5	Zaključek	57
6	Literatura.....	59
7	Priloge.....	63
7.1	Meritev notranjega premera v treh ciklih s pomočjo programske opreme Calypso	
5.4.12.	63
7.2	Rezultati meritev notranjega premera s programsko opremo Calypso.	64
7.3	Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO ₂	65
7.3.1	Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO ₂ pri 25°C	65
7.3.2	Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO ₂ pri 45°	65
7.3.3	Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO ₂ pri 60°C	66
7.4	Podatki za izračun površinske napetosti sistema slanica/CO ₂	67
7.4.1	Površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ s koncent. soli 1,4 g/L pri 25°C ...	67
7.4.2	Površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ s koncent. soli 100 g/L pri 25°C ..	67
7.4.3	Površinske napetosti sistema slanica / CO ₂ s koncent. soli 200 g/L pri 25°C	68
7.4.4	Površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ s koncent. soli 14 g/L pri 45°C	68
7.4.5	Površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ s koncent. soli 100 g/L pri 45°C ..	69
7.4.6	Površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ s koncent. soli 200 g/L pri 45°C ..	69
7.4.7	Površinske napetosti sistema slanica/CO ₂ s koncent. soli 14 g/L pri 60°C	70
7.5	Podatki za izračun gostote in površinske napetosti sistema PEG/CO ₂	71
7.5.1	Podatki za izračun gostote sistema PEG 200/CO ₂ pri 40°C	71
7.5.2	Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 200/CO ₂ pri 40°C	71
7.5.3	Podatki za izračun gostote sistema PEG 200/CO ₂ pri 60°C	72
7.5.4	Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 200/CO ₂ pri 60°C	72
7.5.5	Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 400/CO ₂ pri 40°C	73
7.5.6	Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 400/CO ₂ pri 60°C	73
7.5.7	Podatki za izračun gostote sistema PEG 600/CO ₂ pri 40°C	74
7.5.8	Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 600/CO ₂ pri 40°C	74
7.5.9	Podatki za izračun gostote sistema PEG 600/CO ₂ pri 60°C	75
7.5.10	Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 600/CO ₂ pri 60°C	75
8	Življenjepis	76

Seznam tabel

Tabela 2-1: Fazne napetosti pri 20°C [15].....	7
Tabela 2-2: Primerjava natančnosti in primernosti klasičnih metod merjenja γ [24].....	11
Tabela 2-3: Red velikosti fizikalnih veličin [34].....	20
Tabela 2-4 : Vrednost kritičnih vrednosti v odvisnosti od strukture spojine [36].....	22
Tabela 2-5: Karakteristike in lastnosti PEG [53].....	25
Tabela 3-1: Podatki za izračun volumna cevke	32
Tabela 4-1: Primerjava meritev	38
Tabela 4-2: Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/ CO ₂ pri 25°C	43
Tabela 4-3: Vrednosti AARD meritev pri 25°C:.....	44
Tabela 4-4 : Vrednosti AARD meritve pri 45°C	45
Tabela 4-5: Vrednosti AARD meritev pri 60 °C.....	46
Tabela 4-6: Kalibracija gravimetrične metode s čistim CO ₂	50

Seznam slik

Slika 2-1 : Pogoj za nastanek površinske napetosti sta vedno dve površini z različno sestavo snovi (tekočina-zrak).....	3
Slika 2-2: Pri kritični temperaturi vode (T_c) je njena površinska napetost enaka 0 [10].....	5
Slika 2-3 : Razporeditev molekul dveh različnih raztopinah [11]	6
Slika 2-4: Kot močenja tekočine-plina-trdnine. a) hidrofilna površina: kapljevina moči površino, saj je (ϕ) < 90 (b) hidrofobna površina: kapljevina ne moči površine (ϕ) >90.....	8
Slika 2-5: Površinsko aktivne snovi se dodajajo barvilom in črnilom za izboljšanje njihovih lastnosti z zniževanjem površinske napetosti ter v naftni industriji za povečanje izkoristka izčrpane količine nafte [19].....	9
Slika 2-6: S sušenjem aerogelov povzročimo zmanjšanje površinske napetosti [23].....	10
Slika 2-7: Meniskus kapilare[8]	13
Slika 2-8: Ravnotežna višina kapilarnega dviga je odvisna od polmera kapilare (večji polmer pomeni manjši kapilarni dvig, in obratno). Tlak na strani vode P_w je nižji od atmosferskega tlaka P_0 , kar povzroči, da meniskus vode naraste do ravnotežne višine [25].	13
Slika 2-9: Primerjava izračunanega kapilarnega dviga z eksperimentalnimi vrednostmi za etilen glikol [29].....	15
Slika 2-10: Z merjenjem dimenzij viseče kapljice do vrednosti površinske napetosti [31].	16
Slika 2-11: Vtiskanje CO ₂ lahko poteka v geološke rezervoarje pod superkritičnimi pogoji [35].	17
Slika 2-12: Pri vtisku CO ₂ v skladiščno plast slanice se sprožijo štiri mehanizmi, ki potekajo v različnih časovnih okvirih: Prvi in najpomembnejši je akumulacija SCF CO ₂ v geološki plasti in drugi imobilizacija v majhne pore (zelena) , tretji ujetje z raztapljanjem CO ₂ v porah s slano vodo (rdeče) in četrti ujetje v kamninah (rjava) [36].	18
Slika 2-13: Tri daljice delijo diagram v odvisnosti tlaka od temperature na tri področja: trdno, plinasti in tekoče. Območje SCF komponente (topila) se nahaja nad njeno kritično temperaturo (T_c) in tlakom (P_c) [33].	19
Slika 2-14: Viskoznost superkritičnega CO ₂ je približno istega razreda kot je plinska faza CO ₂ [46].	20
Slika 2-15: Gostota CO ₂ se v bližini kritične točke močno spremeni, kar ugodno vpliva na topnost številnih snovi [40].	21
Slika 2-16: Kemična struktura polietilen glikola (PEG) [49].	24
Slika 3-1: Določevanje notranjega premera s klasično metodo kapilarnega dviga.	28
Slika 3-2: Kapilari uporabljeni za določevanje kapilarnega dviga.	28
Slika 3-3: Merjenje notranjih premerov z merilno napravo ZEISS tipa UMC – 850.	29
Slika 3-4: Umerjanje na kalibracijski kroglici in kovinskem obroču.	30
Slika 3-5: Merjenje notranjega premera kapilare in določitev koordinatnega sistema merjenja	30
Slika 3-6: Avtoklav z magnetnim mešalom in grelnim plaščem.	31
Slika 3-7: Ventil s cevko in snemljivim vijakom manjše mase.	32
Slika 3-8: Shema merilne naprave: 1. jeklenka čistega CO ₂ , 2. cevno omrežje, 3. visokotlačna pumpa, 4. avtoklav Sitec AG 5. svetlobni vir, 6. elektronski merilec tlaka, 7. termočlen, 8. izhod lažje faze, 9. izhod težje faze, 10. HD kamera, 11. prenosnik.	35
Slika 3-9: Naprava za merjenje površinske napetosti binarnih sistemov s kapilarno metodo.	35

Slika 3-10: Določitev kapilarnega dviga s programsko opremo Logger Pro.	36
Slika 4-1: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 25 °C in 1 baru.	39
Slika 4-2: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 50 barih	40
Slika 4-3: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 100 barih	40
Slika 4-4: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 150 barih	41
Slika 4-5: Kapilarni dvig v okolici kritičnega tlaka CO ₂ pri 25°C (utekočinjanje CO ₂).	42
Slika 4-6: Primerjava meritev površinskih napetosti pri izotermi 25°C.....	44
Slika 4-7: Primerjava meritve površinskih napetosti sistema voda/CO ₂ pri izotermi 45°C.	45
Slika 4-8: Primerjava meritve površinskih napetosti sistema voda / CO ₂ pri izotermi 60°C.....	46
Slika 4-9: Vpliv temperature na površinske napetosti pri visokih tlakih.....	47
Slika 4-10: Vpliv koncentracije slanice na površinsko napetost pri 25°C.....	48
Slika 4-11: Vpliv koncentracije slanice na površinsko napetost pri 45°C.....	49
Slika 4-12: Primerjava eksperimentalnih podatkov s podatki iz NIST-a.	50
Slika 4-13: Gostote sistema PEG 200 / CO ₂ pri 25 °C v območju tlakov od 1 do 200 barov.	51
Slika 4-14: Površinska napetost PEG 200/CO ₂ pri temperaturi 40°C in 60 °C v območju od 1 do 200 barov.	52
Slika 4-15: Kapilarni dvig sistema peg 200/CO ₂ pri 60 °C in 180 bar.....	52
Slika 4-16: Vrednosti gostot binarnega sistema PEG 400/CO ₂	53
Slika 4-17: Površinska napetost sistema PEG 400/CO ₂	54
Slika 4-18: Gostote PEG 600/CO ₂	55
Slika 4-19: Površinska napetost sistema PEG 600/CO ₂	56

Uporabljeni simboli in kratice

A	površina (m^2)
c_{razt}	množinska koncentracija (mol/l)
D	difuzivnost ($1/m^2s$)
ΔE	sprememba površinske energije (J)
F	sila (N)
g	gravitacijska konstanta (m/s^2)
H	korekcijski faktor
h	višina kapilarnega dviga (m)
dG	Gibbsova energija (J)
l	dolžina (m)
M	molska masa (g/mol)
n	množina (mol)
p	tlak (bar)
p_c	kritični tlak (bar)
r	notranji radij kapilare
S	entropija (J/K)
t	čas (s)
T	temperatura (K)
T_c	kritična temperatura (K)
V	prostornina (m^3)
V_m	molski volumen (m^3/mol)
W	delo (J)
dx	premik v smeri x (m)

Grški simboli

γ	površinska napetost (N/m)
η	viskoznost (kg/ms)
Γ	presežek površinske koncentracije topljenca (mol/m)

Kratice

AARD	standardna absolutna relativna deviacija
CR	metoda kapilarnega dviga
GS	plinska kromatografija
HD	visoka ločljivost
NIST	podatkovna baza
PD	metoda viseče kapljice
PEG	polietilen glikol
SFC	superkritični fluid
SCE	superkritična ekstrakcija
SITEC	znamka visokotlačnih naprav

1 Uvod

V okviru magistrskega dela smo določevali površinske napetosti dvofaznih sistemov z metodo kapilarnega dviga. Poznavanje površinske napetosti v okolici kritične točke je pomembno v kemijski industriji pri načrtovanju konvencionalnih in superkritičnih ekstrahiranj, v naftni industriji pri izboljšanju transportnih lastnosti nafte in v farmacevtski industriji pri razvoju lahkih materialov aerogelov ter mikroemulzij. Je neposredni indikator kakovosti in čistosti znane kemikalije oz. njenih mešanic v procesnem toku. V primeru, če se znani snovi spremeni začetna formulacija zaradi dodatka nove kemikalije (organsko aktivne snovi), ali se mešanica onesnaži z nezaželeno substanco, se spremeni tudi njena površinska napetost. Že majhne spremembe v molekularni sestavi poznanih topil, kemikalij, privedejo do sprememb vrednosti površinske napetosti.

V literaturi smo zasledili veliko podatkov o meritvah površinske napetosti pri atmosferskem tlaku, manj pa v primeru dvofaznih sistemov v okolici kritične točke CO₂. Podrobneje smo preučili raziskave: A. Henbach, A. Oberhof [1], B.S. Chun, G.T Wilkinson [2], C. Jho, D. Neilson [3] o površinski napetosti dvofaznega sistema voda/CO₂. Opisali so metodo kapilarnega dviga tekočine in metodo viseče kapljice, kjer se z računalnikom analizira geometrija kapljice, preko katere se določi površinska napetost. Njihove raziskave kažejo, da je bilo s povečanjem tlaka opaziti linearno zmanjšanje površinske napetosti, ki je bila še izrazitejša pri nižjih temperaturah. V območju višjih tlakov pa je bilo opaziti skorajšnjo neodvisnost spremembe površinske napetosti po tlaku.

Zasledili smo tudi številne raziskave in meritve površinskih napetosti dvofaznega sistema slanica/CO₂ [4] [33] [35], ki je pomembno pri skladiščenju toplogrednega plina CO₂ v slane podzemne reke (slanico). Poznavanje površinske napetosti med fazama slane vode (slanice) in plina CO₂ je pomembna pri kontroli tesnjenja in ujetja CO₂ v slanih vodonosnikih v geološki formaciji. Merjenje napetosti stika med fazama slane vode in plina CO₂ je težavno, ker zajema visokotlačne pogoje, ki so prisotni več kilometrov pod zemljo in korozijsko odporne materiale. Raziskave kažejo, da se površinska napetost s tlakom zmanjšuje in je odvisna od koncentracije slanice. Pri višjih koncentracijah slanice je tudi površinska

napetost po celotnem razponu tlaka višja. Obetavna je tudi možnost vbrizgavanja odpadnega komprimiranega CO₂ namesto vode, v izčrpane naravne rezervoarje nafte. To poveča izkoristek končne količine izčrpane nafte od 8 do 16% in hkrati izboljšuje njeno mobilnost transporta z zmanjšanjem medfazne napetosti in viskoznosti težje naftne faze.

1.1 Namen

Namen magistrske naloge je bila postavitve merilne naprave in razvoj nove metode merjenja površinske napetosti s kapilarnim dvigom dvofaznih sistemov v okolici kritične točke. Za pridobitev natančnih in primerljivih meritev je bilo potrebno poznati natančni notranji premer tankih kapilar. Določili smo ga z metodo laserskega tipanja na nemški koordinatni merilni napravi ZEISS tipa UMC – 850 s pomočjo merilne programske opreme CALYPSO 5.1.4. Rezultate z metodo laserskega tipanja smo primerjali s klasično metodo kapilarnega dviga, da smo ovrednotili njeno natančnost. Za merjenje ravnotežne višine smo uporabili računalniški program Logger Pro, ki omogoča natančno analizo razdalj med dvema točkama z napako velikosti 0,01 mm. Gostote dvofaznih sistemov smo dobili iz podatkovne baze NIST ali jih izmerili s pomočjo gravimetrične metode jemanja vzorcev iz mešalnega avtoklava.

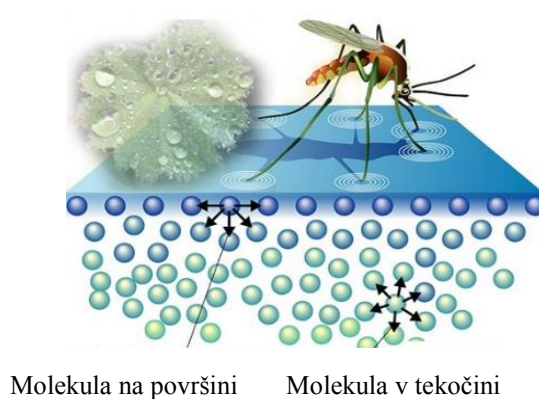
Površinsko napetost smo merili v treh dvofaznih sistemih: voda/CO₂, slanica/CO₂ in polimer PEG/CO₂. Metodo smo umerili v dvofaznem sistemu voda/CO₂ in jo primerjali z podatki iz literature. Zaradi možnosti skladiščenja toplogrednega plina CO₂ v slanico, smo v avtoklavu simulirali razmere, ki potekajo pri vbrizgavanju CO₂ v slane reke več kilometrov pod zemljo. Merili smo površinske napetosti dvofaznega sistema slanice/CO₂, saj je pomemben parameter pri kontroli tesnjenja in trajnega ujetja CO₂. Obetavno postaja tudi procesiranje polimerov s SCF CO₂. Z namenom pridobitve še neraziskanih termodinamskih podatkov v okolici kritične točke smo izmerili površinsko napetosti sistema polimera PEG/CO₂.

2 Teoretični del

2.1 Površinska napetost

Površinska napetost je pojav, ki ga zasledimo pri tekočinah. Opišemo ga lahko s pomočjo delovanja kohezivnih sil, ki delujejo med molekulami. Te sile so šibke Van der Waalsove interakcije, ki nastanejo zaradi bližine molekul in so posledica elektrostatičnega privlaka oz. odboja, ki deluje v tekočini in na njeni površini. Ker imajo privlačnih sile veliko daljši razpon od odbojnih, te dominirajo (razen v primeru visokih tlakov).

V tekočini je rezultanta sil oziroma interakcij enaka nič, saj je molekula tekočine obdana s sosednimi molekulami, ki delujejo s silo iz vseh strani. Na površini tekočine pa je rezultanta sil usmerjena navzdol (pravokotno na gladino), saj je površinska molekula tekočine obdana z molekulami tekoče faze le od spodaj. Površinske molekule s silo težijo proti notranjosti tekočine in skušajo zmanjšati njeno površino (težijo po manjši potencialni energiji) in so v povprečju rahlo bližje sosednjim molekulam, kot molekule globlje v tekočini. Posledica je elastična plast površinskih molekul, ki omogočajo nekaterim žuželkam hojo po vodi in močenje (kapilarnost) steklenih površin (slika 1) [6].



Slika 2-1 : Pogoj za nastanek površinske napetosti sta vedno dve površini z različno sestavo snovi (tekočina-zrak)

V kolikor želimo povečati gladino tekočine, moramo potegniti molekule tekočine iz njene notranjosti na površje, in pri tem opraviti delo [7]. Sorazmernostni koeficient med opravljenim delom (W) in povečanjem površine (A) je površinska napetost (γ):

$$W = \gamma \cdot \Delta A \quad (2.1)$$

Enota za površinsko napetost je J/m^2 oziroma N/m . Z njo opisujemo lastnost stika med dvema snovema, ki sta medsebojno odvisna [7]. Pri povečanju površine (A) poteka prenos molekul iz mesta z nižjo potencialno energijo na mesto višje potencialne energije gladine, pri čemer se spreminja površinska energija tekočine (E), katere sprememba je enaka prejetemu delu (W). Ta dodatno povečana površina predstavlja novo zalogo površinske energije:

$$\Delta E = W = \gamma \cdot \Delta A \quad (2.2)$$

Učinek površinske energije si lahko razložimo pri razlitju nafte po morski gladini. Molekule nafte se namreč razširijo po morski gladini, da zmanjšajo površinsko napetost vode in s tem površinsko energijo. Stabilno ravnovesje tekočine je povezano z minimalno potencialno energijo, tekočina pa ima minimalno potencialno energijo, ko je njena površina najmanjša. Zato se v naravi kapljevine z majhno maso oblikujejo v kroglaste kaplje, saj ima krogla od vse teles najmanjšo prostornino.

Delovanje površinske napetosti lahko razložimo tudi tako, da tekočino obdamo s kovinsko zanko in jo na eni strani poljubno pomikamo naprej in nazaj. Za premik v razdalji dx potrebujemo silo, ki je potrebna zaradi delovanja površinske napetosti in je enaka produktu površinske napetosti in dolžine roba, na katerem deluje $F = \gamma l$ [7]. Ko se površina poveča za $dA = l dx$, opravi sila F delo $F \cdot dx$, ki je enako spremembi površinske energije tekočine:

$$\partial W = F \cdot dx = dE = l dx \gamma = dA \cdot \gamma \quad (2.3)$$

Delo W je vključeno v izraz za prosto Gibbsovo energijo, saj je prosta energija merilo sistema za delo, ki je na voljo:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA \quad (2.4)$$

Termodinamsko gledano, površinska napetost se interpretira kot prosta Gibbsova energija (G^S) na enoto površine (A) pri konstantnem tlaku (P) in temperaturi (T):

$$G^S = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} = \gamma \quad (2.5)$$

2.1.1 Temperaturna odvisnost

Na osnovi eksperimentov je razvidno, da površinska napetost pri atmosferskem tlaku za večino tekočin pada linearno s povečanjem temperature do vrednosti kritične temperature (T_c), kjer fazna meja izgine in z njo površinska napetost (slika 2.2). Pri tem termična ekspanzija reducira gostoto tekočine in s tem tudi kohezivne sile na površju in v notranjosti tekoče faze [9]. Spremembo površinske napetosti s temperaturo lahko opišemo tudi z empirično enačbo 2.6:

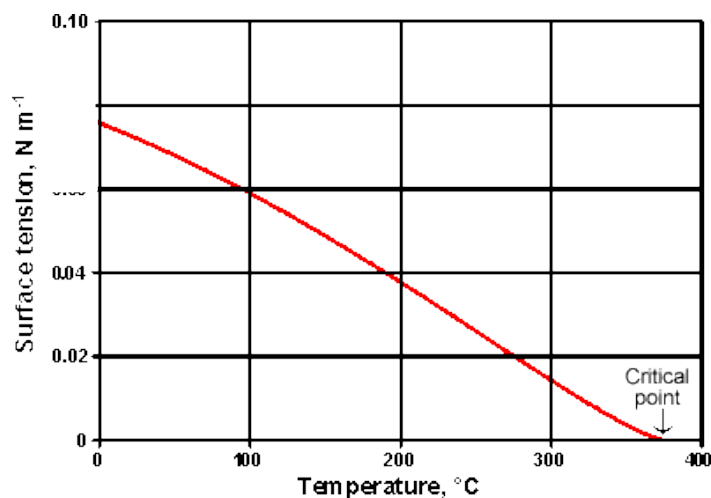
$$\gamma V_m^{2/3} = k (T_c - T) \quad (2.6)$$

V_m - molski volumen substance (V_m za vodo je 18 ml/mol),

k - konstanta ($2.1 \cdot 10^{-7} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-2/3}]$),

T_c - kritična temperatura (T_c za vodo je 374 °C).

Voda ima pri 25 °C površinsko napetost $72 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ oziroma 72 mN/m, kar pomeni, da bi potrebovali silo 72 mN, da bi prekinil 1 m površinskega filma vode. Z višanjem temperature pri atmosferskem tlaku pa prihaja do efekta zmanjšanja sile, ki je potrebna za prekinitev površinskega filma vode. Zato se pri čiščenju uporablja topla voda, ki je boljše čistilno sredstvo od hladne vode, saj ima nižjo površinsko napetost in omogoča boljše močenje ter prehod molekul do nečistoč v pore in reže.



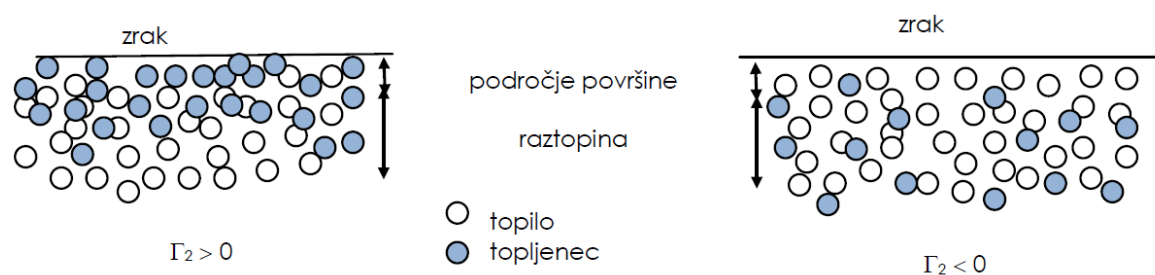
Slika 2-2: Pri kritični temperaturi vode (T_c) je njena površinska napetost enaka 0 [10]

2.1.2 Koncentracijska odvisnost

Površinska napetost je odvisna tudi od primesi in nečistoč, ki so v tekočini. Koncentracijsko odvisnost bomo opisali z enačbo (2.7) v binarnem sistemu topila (1) in topljenca (2) s presežno površinsko koncentracijo topljenca [11], [12] :

$$\Gamma = \frac{n_2^S}{A} \quad (2.7)$$

kjer n_2^S število molov topljenca blizu površine raztopine. Pozitivna vrednost presežne koncentracije topljenca nakazuje, da se topljenec nabira ob površini raztopine in obratno, kadar je vrednost Γ negativna se pa topilo nabira ob površini.



Slika 2-3 : Razporeditev molekul dveh različnih raztopinah [11]

Za nekatere enostavne elektrolite (NaCl) v vodnih raztopinah velja, da je $\Gamma < 0$, kar pomeni, da se molekule vode (topila) naberejo na površini in pritiskajo na molekule raztopine, kar privede do povečanja površinske napetosti. Po drugi strani pa lahko majhne polarne molekule, t.i. površinsko aktivne snovi (surfaktanti), ustvarjajo vodne sisteme, kjer je $\Gamma > 0$. V takem primeru tudi povečanje koncentracije raztopine (c) ne bo spremenilo presežne površinske koncentracije topljenca, spremenila se bo pa površinska napetost, saj bodo aktivne snovi zasedle mesta ob površini in zmanjšale njeno površinsko energijo. Za razredčene binarne raztopine velja zveza (2.8):

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_{T,P} \quad (2.8)$$

2.1.3 Odvisnost od vrste faznega stika

Površinska napetost je odvisna tudi od vrste stika med fazama, zato je pomembno razlikovati pojme površinska in medfazna napetost, ki se ju v literaturi pogosto zamenjuje. Izraz površinska napetost se običajno uporablja za opis faznih stikov, kjer je ena faza tekoča, druga pa plinska, izraz medfazna napetost pa v primeru stikov faz, kjer sta obe fazi tekoči. Od tod tudi dejstvo, da se vrednosti površinske in medfazne napetosti običajno med seboj zelo razlikujeta. Na primer površinska napetost vode proti zraku pri 20 °C je približno 73 mN/m, medtem ko je medfazna napetosti vode proti benzenu pri enaki vrednosti temperature 35 mN/m. V starejši literaturi smo tudi opazili, da se za opisovanje napetosti med različnima fazama uporabljajo enote dyne/cm, ki so ekvivalentne mN/m [14].

Tabela 2-1: Fazne napetosti pri 20°C [15].

<i>Fazi (tekoče-plin)</i>	<i>Površinska napetost</i> <i>mN/ m</i>	<i>Fazi (tekoče-tekoče)</i>	<i>Medfazna napetost</i> <i>mN/ m</i>
voda-zrak	72,75	voda- benzen	35,0
metilen jodid-zrak	67	voda-etil acetat	6,8
benzen-zrak	28,85	voda-olje	15,6
propan. kis. -zrak	26,69	voda-heptanska kis.	7,0
kloroform-zrak	26,67	voda- kloroform	31,6
metanol-zrak	22,50	etanol-živo srebro	389,0
etanol-zrak	21,55	voda-etanol	8,5
živo srebro-zrak	486,5	voda-živo srebro	415,0

2.1.4 Kapilarnost-močenje površine

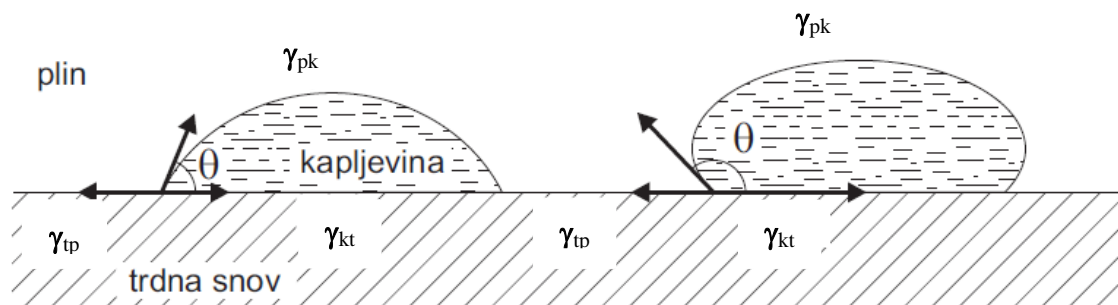
Kadar so adhezijske sile (posledica privlaka molekule tekočine na trdno snov) večje od kohezijskih sil (posledica delovanja sil med tekočinam), govorimo, da tekočina moči trdno površino. V tem primeru se voda na stekleni površini razleze in razmaže v tanek sloj, ob steni pa zakrivi navzgor ter začne dvigovati po steni navzgor. V kolikor pa je steklo namaščeno, se voda ne razlije po površini, ampak se ob steni kozarca zakrivi navzdol (voda ne moči mastnega stekla). Do podobnega pojava pride, ko stekleni površini izpostavimo živo srebro.

Če na gladki površini trdne snovi leži kapljica kapljevine, imamo tri različne mejne površine. Ko kapljica miruje, oklepa tangenta na gladino kapljice ob stiku s trdno snovjo kot močenja (ϕ). Ta kot je odvisen od površinskih napetosti med plinom in kapljevino (γ_{pk}), med kapljevino in trdno snovjo (γ_{kt}) ter med trdno snovjo in plinom (γ_{tp}). Rob kapljevine se ne pomika v vodoravni smeri ploskve, zato je vsota vseh površinskih sil, ki delujejo nanj, enaka nič [7]:

$$\gamma_{pk} = \gamma_{kt} + \gamma_{tp} \cos(\phi) \quad (9)$$

$$\cos(\phi) = (\gamma_{pk} - \gamma_{kt}) / \gamma_{tp} \quad (10)$$

Kapljevina moči trdnino, če je (ϕ) $< 90^\circ$ oz. $\cos(\phi) > 0$, kar se zgodi, če je površinska napetost med kapljevino in trdnino večja, od površinske napetosti med plinom in tekočino ($\gamma_{tp} > \gamma_{kt}$). Dve fazi, sta tem raje skupaj (se močita), čim manjša je njuna skupna površinska energija, oziroma površinska napetost [7]:



Slika 2-4: Kot močenja tekočine-plina-trdnine. a) hidrofilna površina: kapljevina moči površino, saj je (ϕ) < 90 (b) hidrofobna površina: kapljevina ne moči površine (ϕ) > 90

2.1.5 Uporaba v industriji

Poznavanje faznega stika je pomembno v številnih vejah industrijah, saj omogoča razumevanje fizikalno-kemijskih lastnosti materialov, kemikalij in fluidov v procesnih tokovih. Spodaj so navedene najpogostejše uporabe površinske napetosti v industriji.

a) Naftna industrija

Naftna industrija se zanima za številne podatke površinskih napetosti n-alkanov pri visokih tlakih, saj ima njihovo poznavanje pomembno vlogo pri transportu in predelavi nafte ter plina. Za izboljšanje in povečanje izčrpane količine nafte, se pri ekstrakciji surove nafte dodajajo biološke aktivne snovi, ki zmanjšajo napetosti med fazama nafte in geološkega rezervoarja in posledično omogočijo boljši pretok nafte [16].

b) Industrija premazov in barv

Pri barvanju oziroma impregnaciji površin, mora biti površinska napetost skrbno vzdrževana, da dobimo konstantno debelino. Prav tako je potrebno poznavati površinsko napetost pri tiskanju, da se barva ne razlije, oziroma, da se na podlagi dovolj hitro posuši [17][18].



Slika 2-5: Površinsko aktivne snovi se dodajajo barvilom in črnilom za izboljšanje njihovih lastnosti z zniževanjem površinske napetosti ter v naftni industriji za povečanje izkoristka izčrpane količine nafte [19].

c) **Industrija detergentov in pralnih praškov**

Razvoj detergentov in pralnih praškov je tesno povezan s poznavanjem površinske napetosti vode. Njihov dodatek v vodo poveča učinek čiščenja oblačil z znižanjem površinske napetosti vode, tako da se ta lažje vpije v pore in umazana območja. Zanimive so tudi najnovejše modifikacije in plemenitenje površin vlaknin, kjer je pomembna površinska prosta energija, ki kvantitativno opiše površinske lastnosti vlaken s površinsko prosto energijo, iz katere sklepamo na omočljivost vlaken [20] [21].

d) **Kemijska industrija**

Površinska napetost in poznavanje faznega stika je pomembna za številne aplikacije ter različne smeri v kemijski procesni industriji, saj je neposredni indikator delovanja, kakovosti in čistosti katerekoli procesnega toka. Poznavanje napetosti med fazama je posebej pomembno pri modeliranju konvencionalnih in superkritičnih ekstrakcij, ter tudi drugih aplikacij z uporabo SFC.

e) **Farmacevtska industrija**

Fenomen medfaznega stika je pomembna fizikalno-kemijska lastnost v farmacevtski industriji pri razvoju novih miroemulzij, tablet, kapljic za oči in naprednih lahkih materialov aerogelov [22][23].



Slika 2-6: S sušenjem aerogelov povzročimo zmanjšanje površinske napetosti [23]

2.2 Merjenje površinske in medfazne napetosti

Poznamo različne metode merjenja površinske in medfazne napetosti. Njihova natančnost in ponovljivost se je v zadnjih letih močno povečala, predvsem zaradi uporabe modernih elektronskih naprav in računalnikov. Najpogostejše tehnike merjenja površinske in medfazne napetosti so: metoda kapilarnega dviga (*capillary rise method (CR)*), merjenje viseče kapljice (*pendant drop method (PD)*), merjenje volumna po dinamični metodi (*drop volume*), merjenje kontaktnega kota kapljice (*Sessile drop method*), Wilhelmyjeva plošča (*Wilhelmyjeva plate*), du Noüyev obroč (*du Noüyev ring*), maksimalni tlak mehurčka (*Maximum bubble pressure*) in metoda pronicanja tekočine (Washburn method).

Tabela 2-2: Primerjava natančnosti in primernosti klasičnih metod merjenja γ [24].

Metoda	Natančnost (mN/M)	Primerna za mešanice	Primerna za raztopine z surfaktantom	Primerna za viskozne tekočine	Primerna za raztopljene kovine
kapilarni dvig (CR)	$\ll 0,1$	zelo dobra	zelo dobra	ni priporočeno	ni priporočeno
viseča kapljica (PD)	$\cong 0,1$	zelo dobra	zelo dobra	ni priporočeno	da
volumen kapljic	0,1-0,2	dobra	omejeno	ni priporočeno	da
kontaktni kot kaplic	$\cong 0,1$	zelo dobra	dobra	zelo dobra	da
Wilhelmyjeva plošča	$\cong 0,1$	dobra	omejno	zelo dobra	ni priporočeno
du Noüyev obroč	$\cong 0,1$	dobra	omejeno	ni priporočeno	ni priporočeno

Iz tabele vidimo, da se natančnost in primernost klasičnih metod razlikuje med seboj, zato je smiselno izbrati takšno, ki je najbolj primerna za dosego naših ciljnih meritev. Za nas sta zanimivi metodi kapilarnega dviga (CR) in viseče kapljice (PD), saj se najpogosteje uporabljata pri meritvah pri visokih tlakih in temperaturah. Princip obeh metod je podrobneje predstavljen v nadaljevanju.

2.2.1 Kapilarni dvig

Kapilarni dvig je posledica delovanja površinske napetosti. Če kapilaro (majhno cevko) s polmerom r , ki je na obeh koncih odprta, potopimo v tekočino na poljubni strani, se tekočina v cevki povzpne do ravnotežne višine h . Ravnotežje se vzpostavi, ko je sila teže tekočine v kapilarni enaka sili površinske napetosti. Gladina tekočine v tem primeru moči notranjo površino stekla kapilare, kot močenja je ϕ . Zakrivljena gladina tekočine se imenuje meniskus in ima kroglasto obliko [26]. Tlak na notranji strani zakrivljene površine je večji od tlaka na zunanji strani. Površinska napetost je posledica razlike tlakov Δp , ki je večja, če je površinska napetost med fazama večja in če je površina bolj zakrivljena.

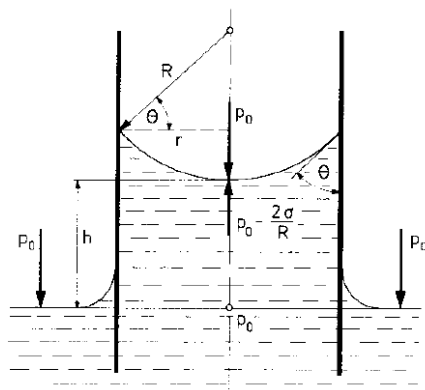
Za lažje razumevanje zveze med γ in h si predstavljajo mehurček okrogle oblike s polmerom r , ki je enak polmeru meniskusa v kapilare. Če mehurček povečamo za dr , se poveča površina mehurčka ($A = 4\pi r^2$), za $dA = 8\pi r dr$, njegova prostornina ($V = 4\pi r^3/3$), pa za $dV = 4\pi r^2 dr$. Za povečanje površine mehurčka je potrebno delo ($W = \gamma \cdot dA = \gamma \cdot 8\pi r dr$), za povečanje volumna mehurčka pa ekspanzijsko delo ($W = 4\pi r^2 dr \Delta p$). Z izenačitvijo dela potrebnega za povečanje površine in volumna mehurčka dobimo Laplaceovo enačbo, ki podaja mehansko ravnotežje razlike tlakov, zaradi zakrivljene površine okroglega mehurčka:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.11)$$

Zakrivljena gladina tekočine (meniskus) ima torej kroglasto obliko s polmerom r , ki je enak polmeru kapilare $R = r/\cos \phi$. Tik nad zakrivljeno gladino tekočine je tlak enak zunanjemu zračnemu tlaku p_0 , tik pod zakrivljeno gladino pa $p_0 - 2\gamma/R$ (glej sliko 2.7). Na dnu dvignjenega stolpca tekočine je tlak za $\rho g h$ večji kot na vrhu in znaša $p_0 - 2\gamma/R + \rho g h$, ki mora biti enak zunanjemu zračnemu tlaku p_0 , ki je na enaki višini pritiska na ravnino okoliške tekočine $p_0 - 2\gamma/R + \rho g h = p_0$ [8]. Po preoblikovanju sledi:

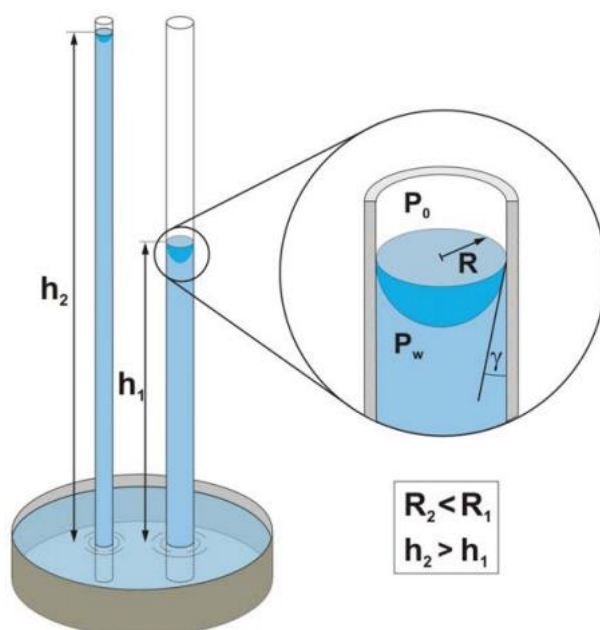
$$h = \frac{2\gamma}{\Delta \rho g R} = \frac{2\gamma \cos(\phi)}{\Delta \rho g r} \quad (2.12)$$

$$\gamma = \frac{\Delta \rho h g r}{2 \cos \phi} \quad (2.13)$$



Slika 2-7: Meniskus kapilare[8]

Manjši polmer cevi (r) daje večji kapilarni dvig (h) in posledično natančnejšo meritev, (slika 7) Za zagotovitev natančnih in ponovljivih meritev po enačbi (2.13) je potrebno upoštevati razmerje: $r / h \leq 1$. Kontaktni kot pri meniskusu lahko v večini vodnih raztopin poenostavimo, da popolnoma omoči stekleno površino $\phi = 0$ (pod pogojem, da je temeljito čista). Uporabljajo se večinoma steklene cevke z gladko površino, ki omogočajo dobro vidljivost in posledično natančno merjenje višine dviga tekočine.



Slika 2-8: Ravnotežna višina kapilarnega dviga je odvisna od polmera kapilare (večji polmer pomeni manjši kapilarni dvig, in obratno). Tlak na strani vode P_w je nižji od atmosferskega tlaka P_0 , kar povzroči, da meniskus vode naraste do ravnotežne višine [25].

2.2.1.1 Korelacija enačbe površinske napetosti

Ker gre za zelo staro in dobro poznano tehniko merjenja, so bile do sedaj predlagane številne korekcije enačbe (13), vendar ta zajema samo težo tekočine pod vrhom meniskusa, ne pa tudi teže tekočine v meniskusu (temno modra regija meniskusa na sliki 1.3-2). Prvo in enostavno rešitev s korelacijo z implementacijo polinomske širitve, ki predstavlja odlično rešitev je podal leta 1915 lord Rayleigh [26]:

$$\gamma = \frac{r\Delta\rho}{2} \cdot \left(h + \frac{r}{3} + \frac{0,1288r^2}{3} + \frac{0,1288r^3}{3} + \dots \right) \quad (2.14)$$

Z merjenjem višine h , s poznavanjem notranjega polmera kapilare r in razlike gostote $\Delta\rho$ je mogoče rešiti enačbo. Dokaj natančno rešitev dobimo že, če upoštevamo samo prvi člen polinoma, ostale pa zanemarimo (enačba 2.15).

$$\gamma = \frac{r\Delta\rho}{2} \cdot \left(h + \frac{r}{3} \right) \quad (2.15)$$

h - kapilarni višina (m)

r - notranji radij (m)

g - gravitacijska konstanta (9,81 m/s²)

$\Delta\rho$ - razlika gostot težje in lažje faze binarnega sistema določena (kg/m³)

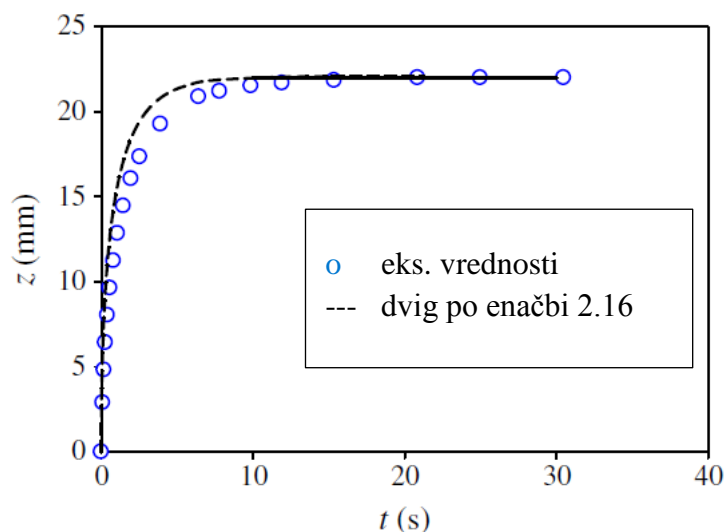
2.2.1.2 Dinamika kapilarnega dviga

Poznavanje časa, ko se vzpostavi ravnotežje v kapilari je ključnega pomena za natančne in ponovljive meritve s kapilarno metodo. Prav tako pomembno je tudi poznavanje hitrosti kapilarnega dviga tekočine po času, ki ima pogosto znatni pomen v naravi in številnih industrijskih procesih. Zato so številni avtorji razvili matematične modele, s katerimi lahko računsko določimo spreminjanje kapilarne višine tekočine po času [28][29][30].

Ko se dno kapilare polmera r dotakne tekočine, pride steklena površina v stik s površinsko napetost (γ_i), gostoto (ρ) in dinamičnostjo viskoznostjo (μ) tekočine, ki začne močiti površino znotraj steklene kapilare s kotom močenja (ϕ) in posledično naraščati v navpični smeri sprva hitro, nato počasneje. Potrebi čas (t) za doseg ravnotežne višine, se lahko aproksimira z Lucas-Washburnovo enačbo [29]:

$$t = \frac{-128 \cdot \gamma_i \cdot \mu}{\rho^2 g^2 r^3} \left[\frac{\rho g r}{4 \gamma_i} + \cos \phi \cdot \left(1 - \frac{\rho g r}{4 \gamma_i \cos \phi} \right) \right] \quad (2.16)$$

Iz enačbe vidimo, da je čas vzpostavljanja ravnotežne višine odvisen tudi od viskoznosti tekočine. Večja viskoznost se kaže v nekoliko daljšem času vzpostavljanja ravnotežne višine. Slika 9 prikazuje primerjavo izračunanega kapilarnega dviga po enačbi (2.16) z eksperimentalnimi vrednostmi za spojino etilen glikol z dinamično viskoznostjo 20mPas v stekleni kapilari notranjega premera 8 mm.



Slika 2-9: Primerjava izračunanega kapilarnega dviga z eksperimentalnimi vrednostmi za etilen glikol [29].

2.3 Merjenje dimenzije kapljice (PD)

Številne metode merjenja površinske napetosti slonijo na analizi geometrije kapljice, med njimi tudi metoda viseče kapljice. Za nas je zanimiva, saj smo jo primerjali z metodo kapilarnega dviga, z namenom pridobitve podatkov primerljivosti med različnima metodama.

Princip merjenja in določevanja parametrov je dokaj enostaven. Iz kapilarne igle se izloči majhna količina tekočine, ki tvori visečo kapljico določenih dimenzij iz katerih se lahko simultano določi površinsko napetost in gostoto. Pod mikroskopom se analizira maksimalni premer (d_e) kapljice v horizontalni ravnini in manjši premer (d_s) na mestu, ki je od roba največje oddaljenosti od igle v razdalji d_e (glej sliko 2.10). Tako kot številne druge tehnike tudi ta tehnika zahteva, za natančne in ponovljive rezultate, izjemo čistočo sistema. Igla na kateri visi kapljica je narejena iz nerjavečega jekla ali stekla, ki se ga da relativno enostavno čistiti. Priporoča se uporaba igle velikost premera manjše od 0,5 D. Površinska napetost se določi z enačbo (2.17) [24]:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D^2}{H}, \quad (2.17)$$

Kjer je H korekcijski faktor odvisen od vrednosti dimenzijskega faktorja $S = d/D$. Podatki odvisnosti parametra H od faktorja S so podrobno raziskani in zajeti v literaturi. Vrednost parametra $1/H$ se določijo z uporabno empirične enačbe :

$$\frac{1}{H} = \frac{B_4}{S^4} + B_3 S^3 - B_2 S^2 + B_1 - B_0 \quad (2.18)$$

Bi ($i = 0,1,2,3,4$) in a so empirične vrednosti za določen odsek dimenzijskega faktorja S.



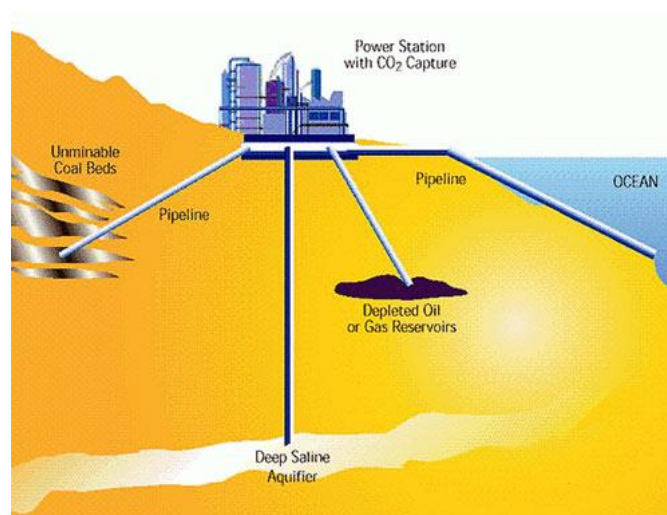
Slika 2-10: Z merjenjem dimenzij viseče kapljice do vrednosti površinske napetosti [31].

2.4 Površinska napetost in skladiščenje CO₂ v slanico

Vse od začetka industrijske dobe je naš svet odvisen od fosilnih goriv, zato ne preseneča, da bo prehod v družbo, ki bo temeljila na okolju prijaznih energetskih virih, zahteval čas in denar. Ena kratkoročna rešitev, ki bo zmanjšala onesnaženost ozračja zaradi uporabe enormnih količin fosilnih goriv je ustvariti zaprto zanko, kjer ogljik, ki smo ga v obliki plina, nafte ali premoga vzeli iz tal, vračamo nazaj v obliki CO₂. Prav zaradi obetavne možnosti reševanja okolja je skladiščenja CO₂ tema številnih svetovnih raziskav [26-30].

Poznavanje površinske napetosti med fazama slane vode in plina CO₂ je ključnega pomeni pri kontroli tesnjenja in ujetje CO₂ v slanih vodonosnikih v geološki formaciji. Pri čemer je merjenje napetosti stika med fazama slane vode in plina CO₂ težavna naloga, ki ne zajema samo visokih tlakov, ki so prisotni več kilometrov pod zemljo, ampak mora zajeti tudi korozijsko odporne materiale, posebej v primeru visokih koncentracij soli v vodi in ob prisotnosti raztopljenih kislih plinov.

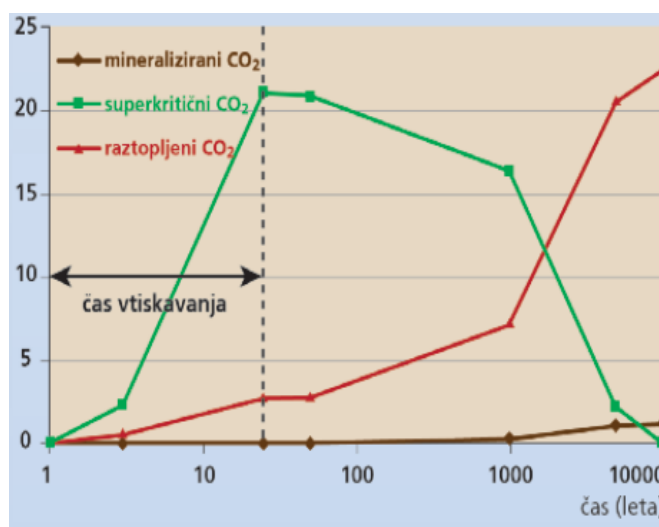
Zanimiva iz praktičnih vidikov je tudi možnost vbrizgavanja odpadnega komprimiranega CO₂ namesto vode v izčrpane naravne rezervoarje nafte, kar poveča izkoristek končne količine izčrpane nafte za 8 do 16% in hkrati izboljšuje mobilnost transporta z zmanjšanjem medfazne napetosti in viskoznosti težje naftne faze.



Slika 2-11: Vtiskanje CO₂ lahko poteka v geološke rezervoarje pod superkritičnimi pogoji [35].

Za skladiščenje je kot prvo potrebno najti primerno geološko formacijo, ki je dovolj velika in ne prepušča CO₂. Ocenjujejo, da so vodonosniki s slano vodo največji potencial za geološko skladiščenje CO₂ na svetu. Če v porozno in prepustno plast, v kateri je slana voda, injiciramo CO₂, se bo del tega raztopil v slani vodi in razširil v vodonosniku, del pa bo reagiral s kamnino in ostal tam trajno vezan. Najprimernejši so vodonosniki v globini, večji kot 800 m, ker je pri tlaku v takšni globini CO₂ utekočinjen in ga lahko uskladiščimo večjo količino [31].

Pri vtisku CO₂ v skladiščno plast slanice se sprožijo štirje mehanizmi, ki potekajo v različnih časovnih okvirih in pripomorejo k trajnemu ujetju CO₂ (slika 2.12). Prvi in najpomembnejši je akumulacija pod tesnilno geološko plastjo, ki zadrži uhajanje CO₂, saj se ta zaradi nižje gostote od slane vode začne dvigovati vse do tesnilne plasti (običajno glina ali kamena sol) Drugi mehanizem je imobilizacija v majhne pore, ki se pojavi med migracijo CO₂, ko so pore tako majhne, da se CO₂ ne more več dvigovati. Tretji in četrti mehanizem sta razmeroma počasna. Pri tretjem gre za ujetje z raztapljanjem, kjer se CO₂ začne raztapljati v porah s slano vodo. Pri četrtem pa gre za ujetje z mineralizacijo, kjer CO₂ v kombinaciji s slanico reagira z minerali iz kamnin in ostane trajno ujet [31].

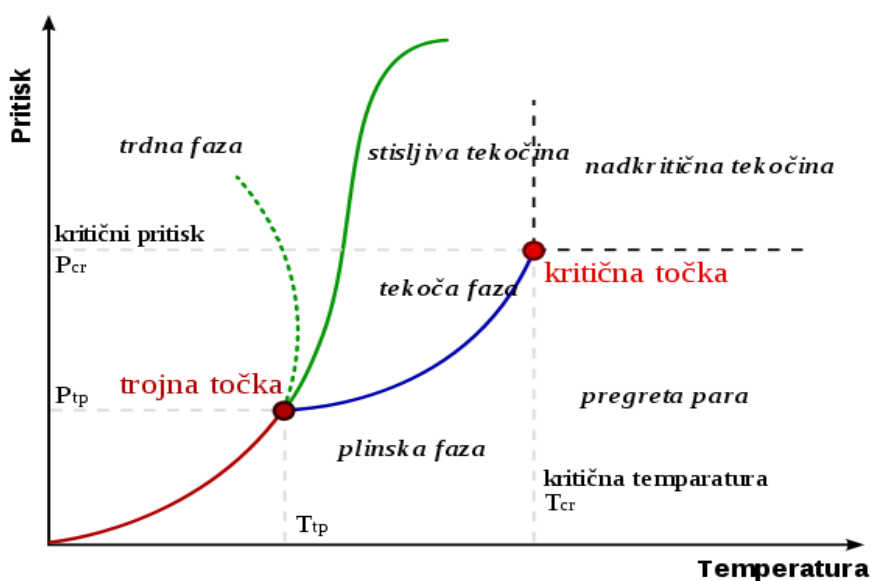


Slika 2-12: Pri vtisku CO₂ v skladiščno plast slanice se sprožijo štiri mehanizmi, ki potekajo v različnih časovnih okvirih: Prvi in najpomembnejši je akumulacija SCF CO₂ v geološki plasti in drugi imobilizacija v majhne pore (zelena), tretji ujetje z raztapljanjem CO₂ v porah s slano vodo (rdeče) in četrti ujetje v kamninah (rjava) [36].

2.5 Superkritični fluidi

Superkritičnih fluidov (SCF) v naravi praktično ni, nahajajo se le v ekstremnih razmerah ob delujočih podvodnih vulkanih, ki ležijo globoko pod morskim dnom, kjer visok tlak in temperatura omogoča nastanek superkritične vode. Prav tako se pojavljajo v atmosferah nekaterih planetov, v in izven našega osončja (npr. v atmosferi Venere, ki sestoji pretežno iz superkritičnega CO₂). Po drugi strani, pa se SCF vedno pogosteje omenjajo kot ključni del trajnostnega razvoja, zaradi številnih lastnosti na raziskovalnem in industrijskem področju razvoja novih »zelenih« tehnologij, ki zmanjšujejo uporabo navadnih separacijskih metod in procesiranja materialov z nevarnimi kemikalijami in topili [32].

Za lažje razumevanje nastanka SCF bomo podrobneje predstavili fazni diagram, ki prikazuje soobstoj različnih agregatnih stanj (slika 2.13). V trojni točki obstaja komponenta v treh agregatnih stanjih: trdnem, plinastem in tekočem. Nad trojno točko je z modro barvo predstavljena izparilna krivulja, kjer sta v ravnotežju tekoča in plinasta faza. Z višanjem tlaka in temperature vzdolž izparilne krivulje se gostota tekoče faze zmanjšuje, zaradi zvišanja temperature, gostota plinaste faze pa povečuje zaradi povečanja tlaka. V določeni točki se zaradi izenačitve razlik med tekočino (kapljevino) in plinom, izparilna krivulja konča. Ta točka se imenuje kritična točka, nad katero nastane nova nadkritična (superkritična) faza s komponento (topilom), ki jo pravimo superkritični fluid.



Slika 2-13: Tri daljice delijo diagram v odvisnosti tlaka od temperature na tri področja: trdno, plinasti in tekoče. Območje SCF komponente (topila) se nahaja nad njeno kritično temperaturo (T_c) in tlakom (P_c) [33].

2.5.1 Lastnosti superkritičnih tekočin

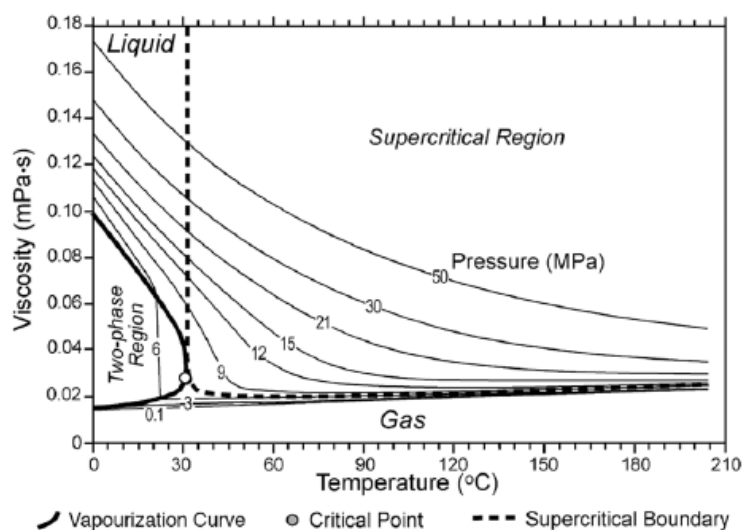
SCF imajo lastnosti plinov in tekočin. Podobno kot tekočine lahko raztapljajo različne snovi, podobno kot plini pa lahko difundirajo skozi trdne snovi. Posebne so tudi druge lastnosti, kot so gostota, topnost, viskoznost, površinska napetost ter prenos toplote in snovi. Primerjavo gostote, difuzivnosti in dinamične viskoznosti prikazuje tabela 4.

Tabela 2-3: Red velikosti fizikalnih veličin [34]

Veličina	Plin	Superkrit. fluid	Tekočina
D ($m^2 s^{-1}$)	10^{-4}	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-10}$
η ($kg m^{-1} s^{-1}$)	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}
ρ (kg / m^3)	1	$0,3 \cdot 10^3$	10^3

Difuzivnost superkritičnih fluidov je med vrednostmi, ki so značilne tako za pline kot za tekočine. Difuzijski koeficienti superkritičnih fluidov pri konstantni temperaturi padajo z naraščajočim tlakom, po drugi strani pa z naraščajočo temperaturo pri konstantnem tlaku tudi naraščajo [45].

Viskoznost vpliva na transportne lastnosti fluida. Manjša kot je viskoznost in s tem površinska napetost, boljše so transportne lastnosti fluida. Na viskoznost močno vpliva sprememba tlaka. V območju visokih tlakov velja, da se viskoznost močno poveča pri tlakih višjih od kritičnega, pri nižjih tlakih pa je trend skoraj konstanten [45] [46].

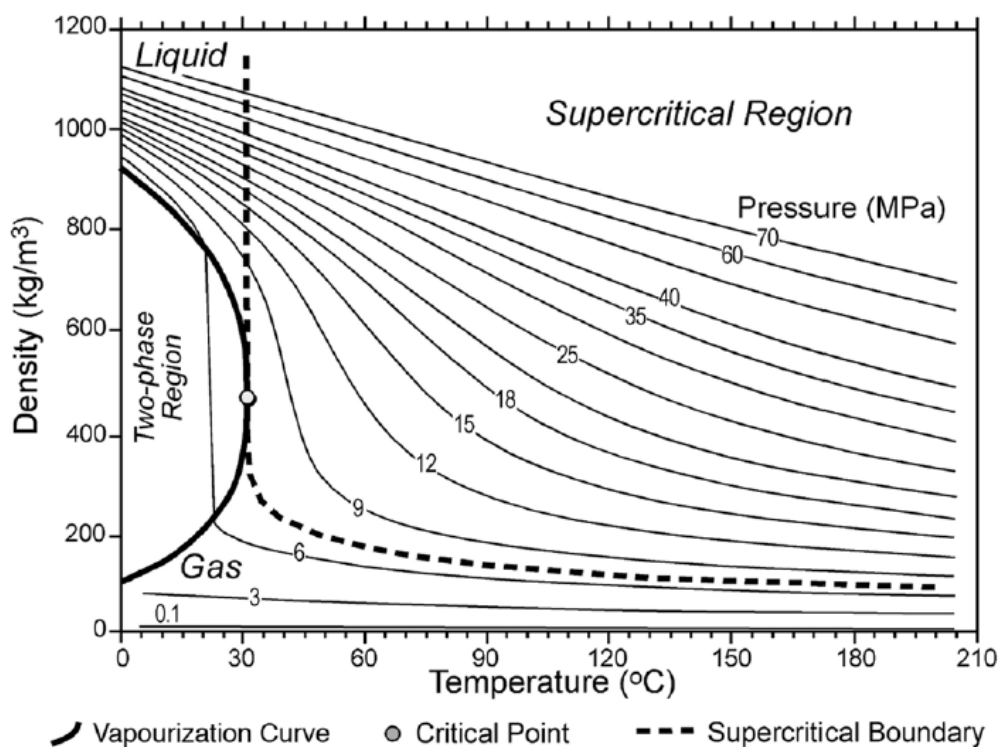


Slika 2-14: Viskoznost superkritičnega CO₂ je približno istega razreda kot je plinska faza CO₂ [46].

2.5.1.1 Gostota in topnost

SCF imajo gostoto med tekočino in plinom, vrednosti so bližje tekočinam. V superkritičnem območju se gostota SCF vidno poveča s povečanjem tlaka pri konstantni temperaturi, saj se zmanjša razdalja med molekulami. Vpliv temperature pri konstantnem tlaku je na gostoto opazno manjši.

Pomembna lastnost SCF, ki se pogosto v industrijskih aplikacijah uporablja ko topilo je sposobnost povečanja topnosti snovi s spremembo (večanjem) gostote. Z majhno spremembo tlaka in temperature v bližini kritične točke lahko vplivamo na povečanje gostote in s tem na večjo topnost snovi, saj se z naraščajočo gostoto povečujejo interakcije med topilom in topljencem. Topnost je odvisna od vrste topila in vrste snovi, ki jo raztapljamo, zato je poznavanje vseh elementov bistvenega pomena pri številnih superkritičnih ekstrakcijah (SCE) [34].



Slika 2-15: Gostota CO₂ se v bližini kritične točke močno spremeni, kar ugodno vpliva na topnost številnih snovi [40].

2.5.1.2 Polarnost

Položaj kritične točke na faznem diagramu (slika 2-13) je odvisna tudi od molekulske strukture spojin. Polarne spojine (voda, metanol, amonijak) imajo v primerjavi z nepolarnimi spojinami (ogljikov dioksid, etan, propan) dosti višjo kritično točko (kjer se meja med tekočino in plinom popolnoma zbrise), saj so povezane z močnejšimi vodikovimi vezmi (glej tabelo 4) [41].

Tabela 2-4 : Vrednost kritičnih vrednosti v odvisnosti od strukture spojine [36].

	$T_c / (K)$	$P_c / (MPa)$	Vodikova vez
<i>Ogljikov dioksid</i>	304	7,4	ne
<i>Etan</i>	305	4,9	ne
<i>Propan</i>	370	4,3	ne
<i>voda</i>	647	22,1	da
<i>amonijak</i>	406	11,4	da

2.5.1.3 Lastnosti CO₂ kot SFC v industrijskih aplikacijah

Prednosti uporabe superkritičnega CO₂ so številne. Je cenovno ugoden in dostopen v dokaj čisti obliki, je nereaktiven in ni toksičen. Večinoma je dobljen iz odpadnih procesnih tokov (predvsem pri proizvodnji rastlinskih gnojil). Uporablja se kot topilo, ki je okolju prijazno. Ker ima nizko kritično temperaturo ($T_c = 31 \text{ }^\circ\text{C}$) in tlak ($P_c = 74 \text{ bar}$), zmanjša porabo energije v industriji in je bolj ekonomičen kot drugi SCF. CO₂ velja za selektivno topilo, saj raztaplja nepolarne, hidrofobne spojine (na primer lipide, rastlinska olja, maščobe in ogljikovodike). Ne raztaplja pa hidrofilnih spojin (proteinov, nekaterih mineralov, soli in kovin). Njegova moč raztapljanja hidrofilnih spojin se lahko spremeni z dodatkom organskega topila, sotopila- v glavnem se kot sotopilo izbere alkohol, ester ali keton s kratko stransko verigo (običajno etanol) [43].

2.5.2 Uporaba SCF

SCF se v industriji najpogosteje uporabljajo pri ekstrakcijah, saj so zaradi večje topnosti izkoristki ekstrakcije zelo visoki. Iz končnega produkta ga zlahka odstranimo [44][45]. (Primer je ekstrakcija kofeina iz kave ali čaja s SCF CO₂).

Kromatografija s SCF

Kromatografija s SCF je med kromatografijami po uporabi takoj za plinsko kromatografijo (GS) in tekočinske kromatografije visoke ločljivosti (HPLC). Združuje pozitivne lastnosti tako plinske kot tekočinske kromatografije, saj se lahko uporabi za analizo nehlapnih, termično neobstoječih analitov. V praksi se, zaradi visokih stroškov obratovanja uporablja večinoma v farmacevtske namene, kjer je potrebna velika čistost produkta.

Superkrično sušenje

Zanimivo je tudi superkrično sušenje, kjer ni negativnih učinkov površinske napetosti, ki povzročajo krčenje materiala pri sušenju tekočine, saj vleče majhne strukture navlaženega materiala. Pod kritičnimi pogoji pa ni površinske napetosti in se lahko tekočino odstrani brez deformacij materiala. Povečini se uporablja za pripravo aerogelov (snov podobna gelu, v kateri tekočinsko sestavino zamenja plin) in sušenje občutljivih materialov.

Ostala področja

Poleg naštetega se še uporabljajo za proizvodnjo električne energije, kot toplotne črpalke, pri proizvodnji biodizla, pri kemičnem čiščenju, pri tvorbi nano/mikro delcev, spremembo kinetike reakcij itd...

Predvsem zaradi zanimive možnosti procesiranja polimerov s SCF, bomo v nadaljevanju predstavili lastnosti pogosto uporabljenega polimera polietilen glikola (PEG). Specifične interakcije med superkritični fluidi in polimerov privedejo do številnih zanimivih lastnosti. Večina polimerov nabrekne s dodatkom SFC, ki delujejo kot mehčala tako, da močno zmanjšajo polimerno temperaturo steklenega prehoda, omogočijo enostavnejši vdor v material (impregnacija), privedejo do morfoloških sprememb (pređenje vlaken) itd.

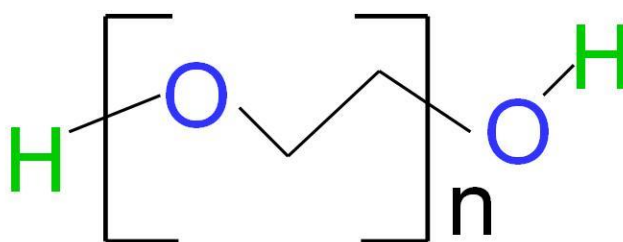
2.6 Polimeri

Polimeri (gr. Poli - mnogo, meros - delec) so sestavljeni iz makromolekul, ki so nastale z združevanjem (polimerizacijo) številnih manjših molekul (monomer). Monomere so lahko enake ali pa sestavljene iz dveh ali več različnih spojin. Polimere se sintetizira glede na zgradbo monomer z dvema postopkoma. Prvi je adicijska polimerizacija, kjer se združujejo majhne nenasičene molekule, drugi postopek pa je kondenzacijska polimerizacija, kjer se združijo majhne nasičene molekule, pri tem pa se mora odcepiti manjša molekula. Poleg sinteze novih polimerov je zanimivo tudi njihovo procesiranje. V industrija premazov in farmacevtski industriji se uporabljajo praškasti fini delci polimerov, ki jih lahko ekonomično in okolju prijazno oblikujemo z uporabo visokotlačnih metod s SFC.

Polimeri so izredno pomembni materiali, saj imajo edinstvene lastnosti: visoko natezno trdnost, so plastično raztegljivi, so relativno lahki in visoko viskozni kot taline ter trdnine. Intenzivno se uporabljajo v tekstilni industriji, medicinskih pripomočkih, informacijski tehnologiji itd. Eden od bolj pogosto uporabljenih polimerov je polietilen glikol [47].

2.6.1 Polietilen glikol

Polietilen glikol (PEG) je sintetični polimer, ki ga izdelujejo iz etilen glikola (etan-1,2-diola), s pomočjo alkalnega katalizatorja. Ko je željena molekulska masa dosežena (kontrolira se jo z merjenjem viskoznosti), se reakcija zaključi z nevtralizacijo s kislim katalizatorjem, običajno očetno kislino. Rezultat je enostavna kemična struktura: HO-[CH₂-CH₂-O]_n-H, kjer n predstavlja število enot etilen glikola, vsebovanih v PEG polimeru (slika) [48].



Slika 2-16: Kemična struktura polietilen glikola (PEG) [49].

Polimeri PEG so netoksični, brez vonja in barve in spadajo med inertne snovi (ne reagirajo z ostalimi materiali). Karakteristike in lastnosti PEG so močno odvisne od velikost molske mase polimera PEG. Tako je PEG z molsko maso do 400 pri sobnih pogojih brezbarvna tekočina, medtem ko je PEG 600 že bolj viskozna tekočina. Med molsko maso 800 do 2000 g/mol najdemo PEG v obliki paste, ki ima nizko točko taljenja, nad molsko maso 3000 g/mol pa v trdni obliki. PEG so topni v številnih organskih topilih (benzen, etanol, kloroform, acetonu, metilen klorid) kot tudi v vodi, vendar topnost pada z višanjem molske mase polimera (glej tabelo) [52].

Tabela 2-5: Karakteristike in lastnosti PEG [53].

	<i>PEG 200</i>	<i>PEG 400</i>	<i>PEG 600</i>	<i>PEG 1000</i>	<i>PEG 10000</i>	<i>PEG 35000</i>
<i>Gostota pri 20°C (g/cm³)</i>	1,12	1,13	1,13	1,13	1,2	1,2
<i>Tališče (°C)</i>	-50	4-8	17-22	35-40	55-60	60+
<i>Topnost v vodi (g/100g)</i>	popolna	popolna	popolna	75	53	50

Zaradi ustreznih fizioloških lastnosti ga množično uporabljata farmacevtska in kozmetična industrija kot: mazivo, topilo in dispergirano sredstvo. Prav tako se uporablja za ustvarjanje visokih osmotskih tlakov v vodnih sistemih, je osnova pripenjanja kozmetičnih krem ter je dodan v kombinaciji z ostalimi snovmi v zobnih pastah, zaradi antibakterijskega delovanja [53].

3 Eksperimentalni del

3.1 Materiali

Prečiščena voda

-Uporabili smo visoko prečiščeno vodo z električno prevodnostjo 18 M Ω -cm (The PURELAB Classic)

Sol NaCl

-Sol, namenjeno laboratorijskim poskusom, ki vsebuje 99% NaCl. št v katalogu 7647-14-5

Ogljikov dioksid (CO₂)

-Uporabili smo ogljikov dioksid dobavitelja Messer (Slovenija, Ruše) čistoče 2,5.

Polietilen glikol (PEG)

Vzorci so se uporabljali takšni kot so bili zapakirani, brez kasnejše obdelave. PEG z molskimi masami od 200 g/ mol do 600 g /mol so bili v tekočem agregatnem stanju:

-PEG 200 - Merck-Schuchardt (Nemčija), št. v katalogu 855126

-PEG 400 - Merck-Schuchardt (Nemčija), št. v katalogu 855124

-PEG 600 - Merck-Schuchardt (Nemčija), št. v katalogu 855047

Steklene kapilare

-5 μ l Hirschmann Micropipette (Nemčija)

-50 μ l Hirschmann Micropipette (Nemčija)

3.2 Laboratorijske metode

Eksperimentalni del magistrske naloge je bil opravljen v laboratoriju za Separacijske Procese in Produktno tehniko. Za merjenje površinske napetosti binarnih sistemov v okolici kritične točke s kapilarnim dvigom smo postavili primerno merilno napravo in razvili novo metodo merjenja. Za pridobitev natančnih in primerljivih meritev je bilo potrebno pridobiti natančni notranji premer tankih kapilar in izmeriti gostote binarnih mešanic pri superkritičnih pogojih.

3.2.1 Kalibracija notranjega premera kapilare s klasično metodo

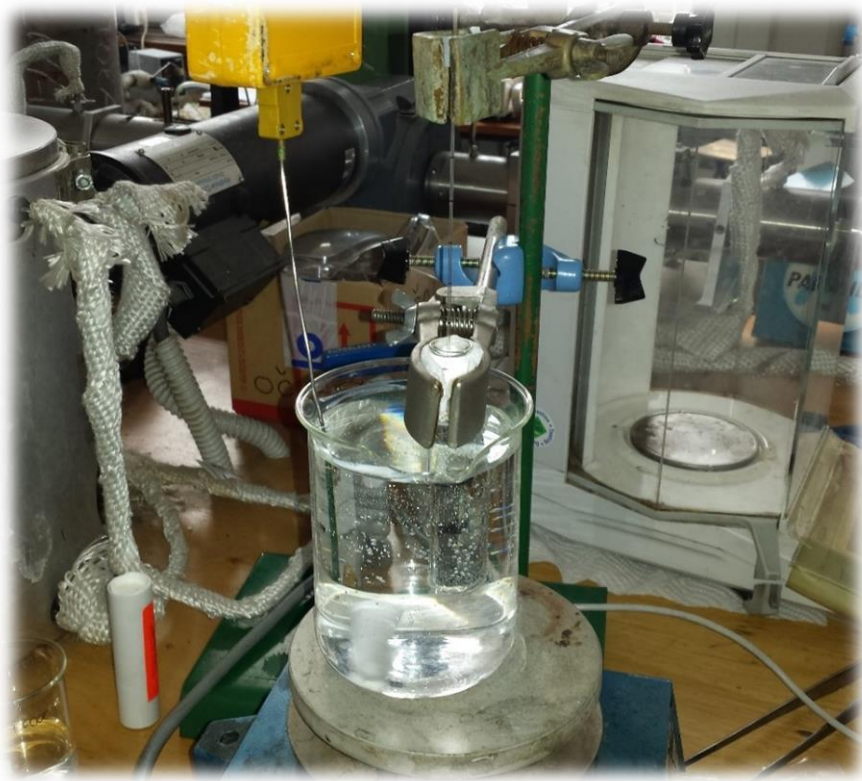
S klasično metodo kapilarnega dviga smo izvedli prve meritve namenjene kalibraciji (določitvi) notranjega premera kapilare (tanke cevke). Določevali smo notranji premer dveh tankih kapilar: 1. 50 μl in 2. 5 μl . Izbrano kapilarno smo pričvrstili pravokotno na gladino vode in jo nato za natanko 5 mm potopili v prečiščeno vodo.

Ob stiku z vodo se je meniskus v kapilari začel dvigovati, dokler se ni vzpostavilo ravnotežje. Višino kapilarnega dviga (h) smo umerili z milimetrskim merilom in predstavlja razdaljo med gladino vode in spodnjim delom meniskusa. Zakrivljen kot v kapilari (meniskus) smo predpostavili, da je enak 0 ($\cos(0) = 1$), vrednost gravitacijske konstante pa je $9,81 \text{ m/s}^2$. Iz enačbe (2.13) smo izrazili iskani radij (enačba 3.1), podatke površinske napetosti in gostote pri dani temperaturi pa smo dobili iz NIST-a [54].

$$\gamma = \frac{\Delta\rho h g r}{2 \cos \phi} \quad (2.13)$$

$$r = \frac{2 \cos \phi}{\rho h g} \quad (3.1)$$

Pri umerjanju notranjega premera smo konstantno temperaturo ohranjali z grelcem, ki smo ga postavili pod stekleno čašo z mešalom, da se je vršil temperaturni prenos po celotni posodi. Temperaturo smo merili s termočlenom, ki smo ga pomočili do sredine globine čaše. V čašo smo fiksirali epruveto s visoko prečiščeno vodo v katero smo pomočili tanko kapilarno (slika 3.17).



Slika 3-1: Določevanje notranjega premera s klasično metodo kapilarnega dviga.



Slika 3-2: Kapilari uporabljeni za določevanje kapilarnega dviga.

3.2.2 Določevanje notranjega premera kapilare z metodo laserskega tipanja

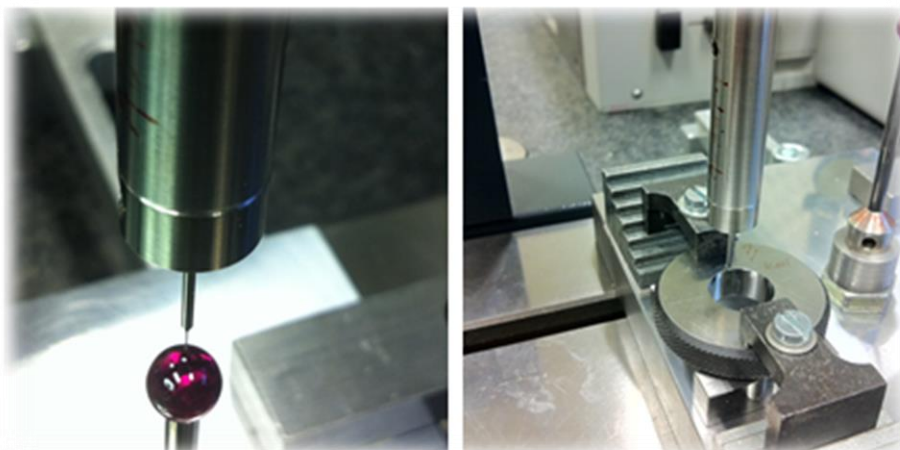
V Laboratoriju za tehnološke meritve na Fakulteti za strojništvo smo določevali notranje premere kapilar z napredno lasersko metodo, ki poteka po načelu kontaktnega tipanja z merilno silo 100 mN. Pri merjenju je sistem na svoji obodni poti s hitrostjo zveznega tipanja 1 mm/s registriral cca 550 koordinat. Ne glede na krhkost merilnega objekta in na relativno majhno merilno silo smo morali uporabiti togo in trdno vpenjalno pripravo z enostavnim in učinkovitim načinom vpenjanja. Kapilaro smo vstavili med jekleni utor in valjčka, ki sta jo držala v vertikalni legi. Z laserskim tipalom smo lahko merili (z natančnostjo nekaj desetink mikrometra) kapilare, ki so imele notranji premer večji od 0,5 mm.

Merjenje notranjih premerov smo izvedli na nemški koordinatni merilni napravi ZEISS tipa UMC – 850 (slika 3.3) in sicer s pomočjo merilne programske opreme CALYPSO 5.1.4. Naprava omogoča merjenje v CNC modusu po predhodni pripravi in programiranju vseh željenih geometrijskih veličin.



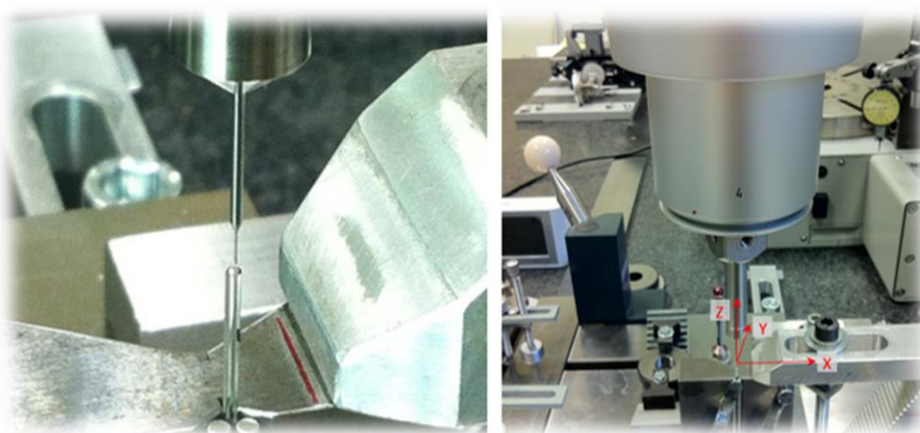
Slika 3-3: Merjenje notranjih premerov z merilno napravo ZEISS tipa UMC – 850.

Pred vsako meritvijo smo morali merilno napravo umeriti na kroglici (rdeče barve), ki ima znan premer in nato še izvesti tako imenovano skening kalibracijo na majhnem kovinskem obroču. Skenning kalibracija se mora izvesti v primeru merjenja krožnic z zveznim tipanjem velikega števila koordinat.



Slika 3-4: Umerjanje na kalibracijski kroglici in kovinskem obroču.

Merjenje notranjega premera je bilo izvedeno na globini 1 mm od zgornjega roba. Na tej višini smo ponovili tri meritve in iz njih izračunali srednjo aritmetično vrednost. Iz 550 koordinat je sistem hkrati izračunal tudi tri krožnosti s pomočjo Gauss-ovega algoritma. Meritve so bile izvedene na obeh koncih pipet. Pred vsako meritvijo na kapilari smo določili koordinatno izhodišče. Vzeli smo os zunanje valja v višini 3 mm kot osnovo za računsko izravnavo in ničlišče v X, Y smeri ter točko na čelni strani za ničlišče v Z smeri (slika 3.5).

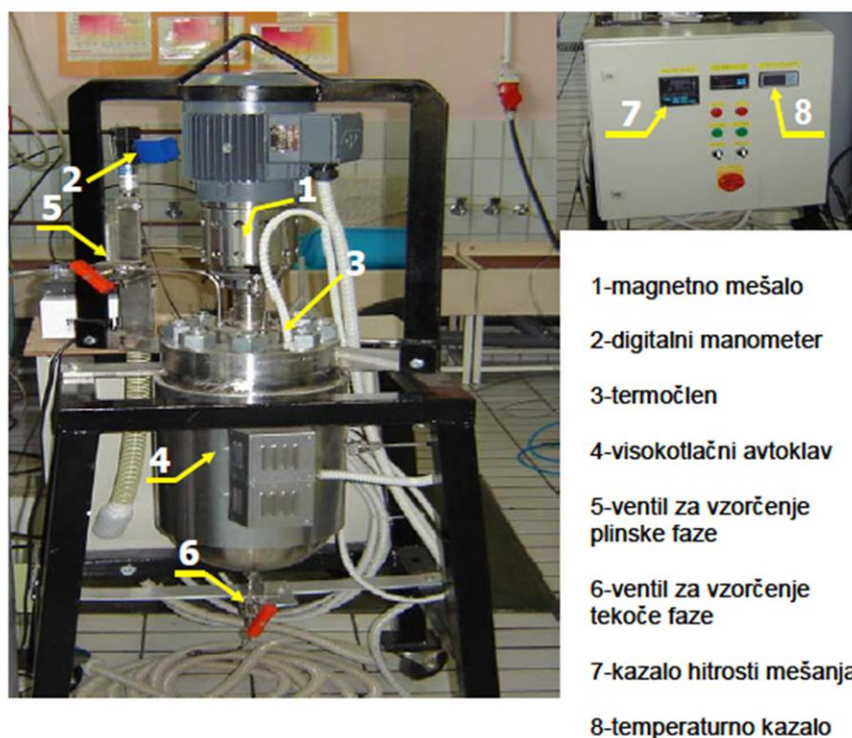


Slika 3-5: Merjenje notranjega premera kapilare in določitev koordinatnega sistema merjenja

3.2.3 Gravimetrična metoda merjena gostot v okolici kritične točke

Pri merjenju površinske napetosti s kapilarnim dvigom je potrebno poznati gostote sistema.. Gostote pogosto merjenih komponent (vode, CO₂) pri visokih tlakih smo našli v literaturi, medtem ko smo za pridobitev približnih vrednosti gostot dvokomponentnega sistema PEG/CO₂ uporabili gravimetrično metodo z jemanjem in tehtanjem vzorcev iz visokotlačne aparature (avtoklava) z magnetnim mešalom in grelnim plaščem [55].

Na visokotlačni aparaturi smo uporabili dvoje ventilov, zgornjega za dovod in spraznitev lažje faze CO₂, spodnjega pa za vzorčenje sistema PEG/CO₂. Težjo fazo PEG smo predhodno nalili v 4,9 L rezervoar avtoklava tako, da smo ga prečno odprli in nato nepredušno zaprli. Tlak smo merili z digitalnim barometrom in ga uravnavali z visokotlačno črpalko NWA PM-101 (slika 3.6).



Slika 3-6: Avtoklav z magnetnim mešalom in grelnim plaščem.

Predhodno smo določili volumen cevke, odprte na obeh straneh, na eni strani z ventilom, na drugi strani pa z lažjim snemljivim vijakom. Volumen smo določili tako, da smo cevko napolnili z destilirano vode in iz obeh strani zaprli. Z zunanje strani smo cevko obrisali s

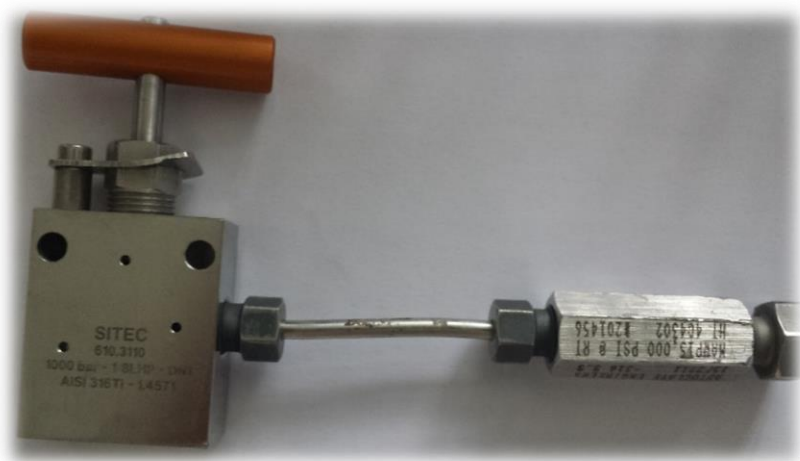
krpo in spihali s komprimiranim zrakom, ter nato stehali na analitski tehnici (m_2) \pm 0,0001g. Nato smo jo spraznili, sčistili z acetonom, ponovno spihali s komprimiranim zrakom ter ponovno stehali (m_1). Iz razlike mas ($m_2 - m_1$) in podatka za gostoto vode pri danih pogojih (p , T) smo izračunali volumen. Postopek smo ponovili trikrat.

Tabela 3-1: Podatki za izračun volumna cevke

<i>masa praznega sistema (cevka in ventila)</i>	$m_1 = 186,5422 \text{ g}$
<i>masa polnega sistema</i>	$m_2 = 186,9189$
<i>zunanji tlak</i>	$p = 0,998 \text{ bar}$
<i>zunanja temperatura</i>	$t = 22^\circ\text{C}$
<i>Gostota vode pri p (bar) in t ($^\circ\text{C}$) (NIST)</i>	$\rho = 0,99754 \text{ g/mL}$

$$V_{\text{ventil}} = (m_2 - m_1) / \rho = 0,3766 \text{ g} / 0,99754 \text{ g/mL} = 0,3776 \text{ mL} \quad (3.2)$$

Postopek smo umerili z merjenjem čistega CO_2 , preden smo prešli na merjenje sistema PEG/ CO_2 . Tlak v avtoklavu smo povečevali z dovajanjem plina CO_2 , želene izotermne pogoje pa dosegli z uporabo grelnega plašča. Pred vsakim vzorčenjem smo vsebino v avtoklavu mešali z mešalom (282 obr./min) dobre pol ure in nato počakali 1h, da se je vzpostavilo ravnotežje. Vzorce težje faze smo ujeli v cevko na spodnjem ventilu avtoklava tako, da smo jo pritrdili na avtoklavu in spustili težjo fazo pod tlakom v cevko in jo nato zaprli. Po enačbi (3.2) smo iz razlike mas v števcu in določenega volumna v imenovalcu lahko izračunali gostoto vzorca.



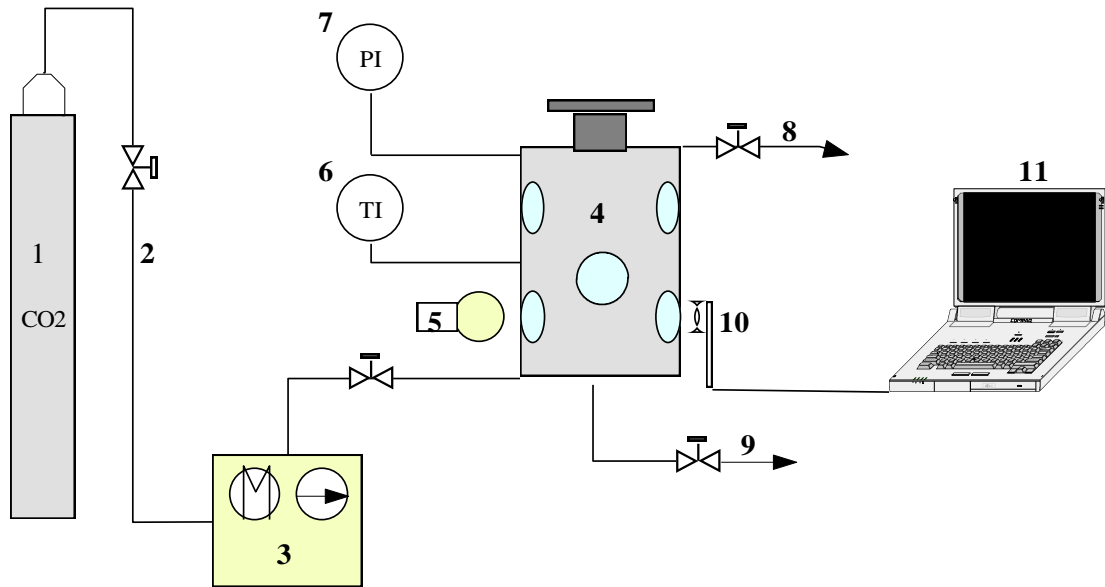
Slika 3-7: Ventil s cevko in snemljivim vijakom manjše mase.

3.3 Postavitev naprave za merjenje površinske napetosti

Glavni izziv magistrske naloge je bila postavitev naprave za merjenje površinske napetosti binarnih sistemov s kapilarno metodo v sistemih tekočina/SFC. Naprava je sestavljena iz: visokotlačne celice (avtoklava) z opazovalnimi okni, jeklenega stojala za kapilare, visokotlačne črpalke, svetlobnega vira, cevnega omrežja, kamere in prenosnega računalnika (slika 23).

Uporabili smo avtoklav s prostornino 500 ml (Sitec AG, Zurich, CH) iz nerjavečega železa, s šestimi safirnimi opazovalnimi okni, kar nam omogoča opazovanje sistema tekom eksperimenta. Tlak v notranjosti avtoklava smo merili z elektronskim merilcem tlaka (WIKA Alexander Wiegand GmbH & Co. KG, Alexander-Wiegand-Straße, Klingenberg, Germany) in ga uravnavali z visokotlačno črpalko tipa NWA PM-101. Zunanost avtoklava je obdana s električnim ogrevalnim plaščem reguliranim z umerjenim termočlenom nameščenim v notranjosti. Dizajniran je tako, da prenese tlak 500 barov ter temperaturo 423 K [56].

V notranjost avtoklava smo namestili jekleno stojalo s kapilaro, ki je omogočala stabilen prijem kapilare na poljubni višini. Vidljivost smo povečali z namestitvijo žarnice in LED diod na zunanji strani avtoklava. Po namestitvi kapilare smo napravo najprej napolnili z gostejšo tekočino do območja 5 mm nad spodnjim delom kapilare. Nato smo avtoklav napolnili s pomočjo tlačne črpalke do željene vrednosti. Pri merjenju ravnotežne višine sta nam velikost in lokacija steklenih oken, nameščenih v notranjost avtoklava, onemogočila uporabo večje kamere z opremljenim mikroskopskim nastavkom, saj je nismo mogli dovolj približat steklu za zagotovitev fokusa slike. Rešitev za merjenje višin v kapilari smo našli v uporabi visoko ločljive digitalne kamere (Samsung Galaxy S4) s 13 milijoni točk in full HD videokamero (1080p), ki je odlično fokusirala sliko v večji oddaljenosti od opazovalnega stekla. Kamero smo povezali s prenosnim računalnikom, na katerem smo izvedli analizo HD slik višine kapilarnega dviga, s pomočjo računalniškega programa Logger Pro.



Slika 3-8: Shema merilne naprave: 1. jeklenka čistega CO₂, 2. cevno omrežje, 3. visokotlačna pumpa, 4. avtoklav Sitec AG 5. svetlobni vir, 6. elektronski merilec tlaka, 7. termočlen, 8. izhod lažje faze, 9. izhod težje faze, 10. HD kamera, 11. prenosnik.

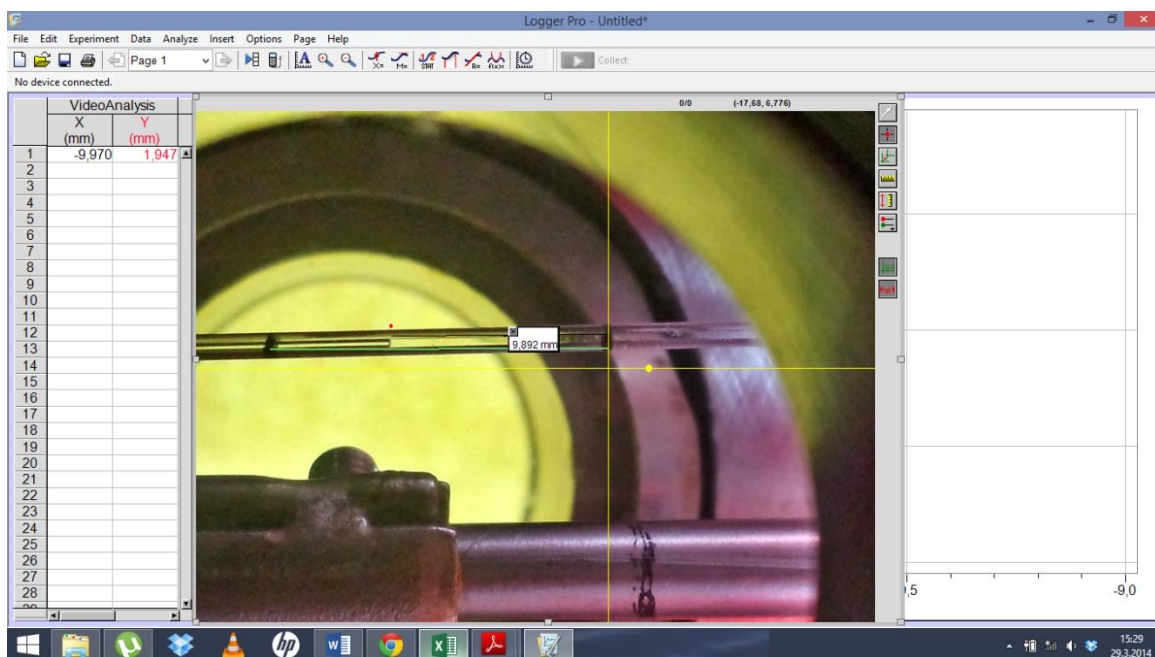


Slika 3-9: Naprava za merjenje površinske napetosti binarnih sistemov s kapilarno metodo.

3.3.1 Merjenje kapilarnega dviga s računalniškim Program Logger Pro

Ravnotežne višine v kapilari smo analizirali s pomočjo računalniškega programa Logger Pro, ki omogoča natančno merjenje razdalj med dvema točkama. Pred vsakim merjenjem je bilo potrebno sliko oz. videoposnetek umeriti s pomočjo znane razdalje med dvema črticama na kapilari. Program je omogočal hitre in natančne meritve z natančnostjo 0,01 mm [57].

Zaradi majhnih odprtin steklenih oken v notranjost avtoklava smo imeli istočasno vpogled samo iz dveh oken v dva odseka 125 mm kapilare. V spodnjem oknu smo določili 5 mm ugrez kapilare v tekočino, v zgornjem oknu pa izvedli video analizo s pomočjo kamere. Višina kapilarnega dviga se je določila kot navpična razdalja od gladine tekočine do zakrivljenega meniskusa v kapilari. Analizirali smo slike dveh različnih kapilar, ki sta imeli različne postavitve črtic, s katerimi smo umerjali sliko in določevali razdalje.



Slika 3-10: Določitev kapilarnega dviga s programsko opremo Logger Pro.

3.3.1.1 Izračun površinske napetosti

Ko se je vzpostavilo lokalno ravnotežje v tanki kapilari premera manjšega od 1 mm fiksirani na jekleno ogrodje znotraj avtoklava smo določili površinsko napetost po enačbi 2.13 (izpeljava v teoretičnem delu) v mN/ m:

$$\gamma = \frac{r\Delta\rho g}{2} \cdot \left(h + \frac{r}{3} \right) \quad (3.2)$$

h- kapilarni višina določena računalniškim programom Logger Pro. (m)

r- notranji radij kalibriran po klasični ali laserski metodi (m)

g- gravitacijska konstanta (9,81 m/s²)

$\Delta\rho$ - razlika gostot težje in lažje faze binarnega sistema odčitana iz NIST-a ali določena s gravimetrično metodo (kg/m³)

4 Rezultati in diskusija

4.1 Primerjava določitve notranjega premera s klasično in lasersko metodo

Pri merjenju površinske napetosti je pomembno določiti natančni notranji radij kapilare. Izjemno natančne rezultate (z odstopanjem $\pm 0,01$ mm) smo dobili z metodo laserskega tipanja, ki smo jo primerjali s klasično metodo, da smo lahko ovrednotili njeno natančnost.

Ugotovili smo, da je možno s klasično metodo kapilarnega dviga kalibrirati notranje premere z dovolj veliko natančnostjo (± 0.1), da še dobimo primerljive rezultate. Podali smo tudi odstopanje (%) klasične metode napram metodi z laserskim tipanjem. Potrditev natančnosti merjenja s klasično metodo smo potrebovali pri umeritvi notranjega premera tanjše kapilare (D_2), ki je nismo mogli umeriti z metodo laserskega tipanja zaradi premajhnega notranjega premera (omejitev merjenja $\leq 0,4$ mm).

Tabela 4-1: Primerjava meritev

	Klasična metoda	Metoda laserskega tipanja
Povpr. notranji premer širše kapilare D_1 (mm)	0,94554	0,95680
Povpr. notranji premer tanjše kapilare D_2 (mm)	0,30955	/

$$\text{Napaka (\%)} = 100 * (D_{\text{laserska metoda}} - D_{\text{klasična}}) / D_{\text{laserska metoda}} \quad (4.1)$$

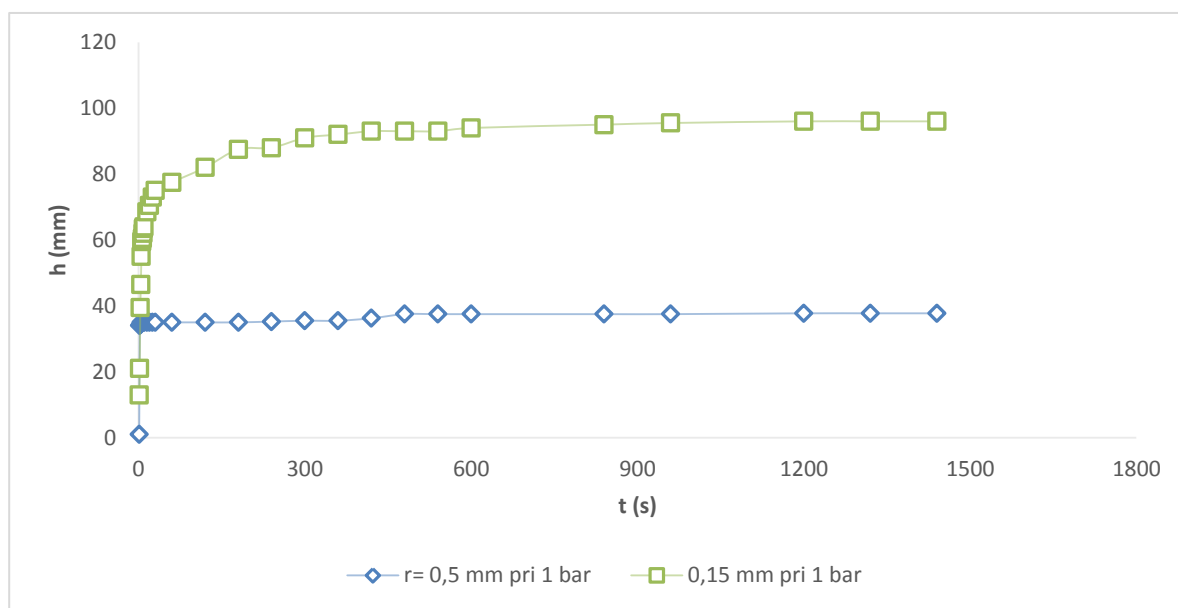
$$\text{Napaka (\%)} = 1,18$$

Z lasersko metodo smo 50 μl kapilarno izmerili trikrat in podali povprečno vrednost (tabela 4.1). Meritev je prikazana na sliki v dvodimenzionalnem koordinatnem sistemu x in y, kjer zunanji dve rdeči krožnici predstavljata prvo meritev, tretja in četrta rdeča krožnica drugo meritev, in notranji dve tretjo meritev (glej prilogo 7.1).

4.2 Dinamika kapilarnega dviga

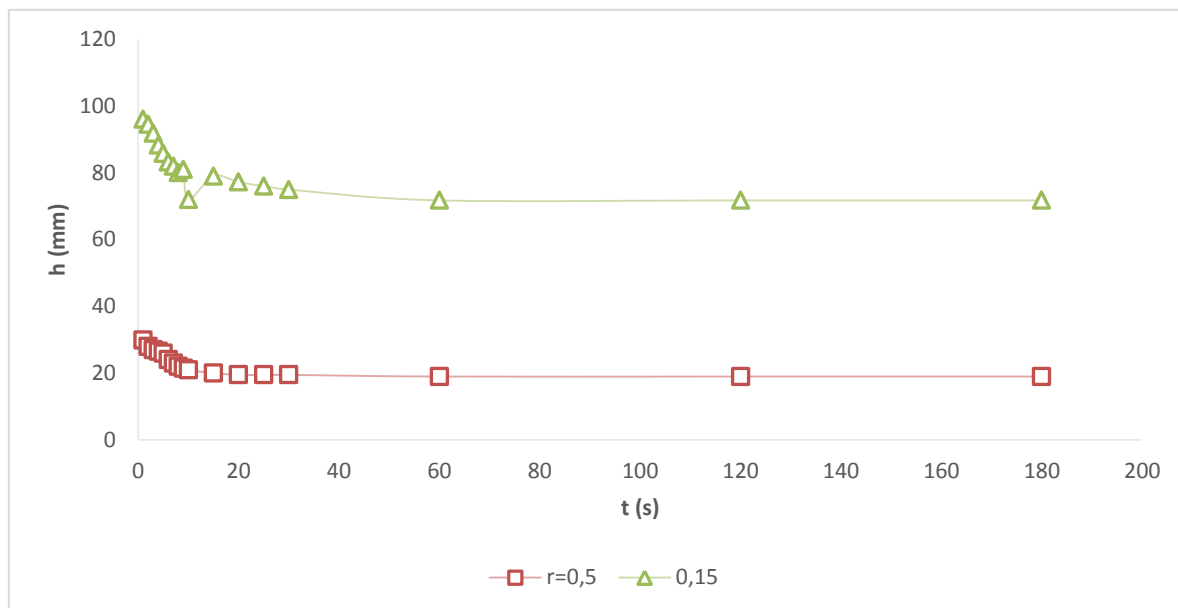
Pred začetkom merjenja površinske napetosti smo določili potreben čas za vzpostavitev ravnotežne višine oz. ravnotežja v kapilari, kot posledice izenačenja sile gravitacije in sile površinske napetosti.

4.2.1 Dinamika kapilarnega dviga pred fazno spremembo



Slika 4-1: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 25 °C in 1 baru.

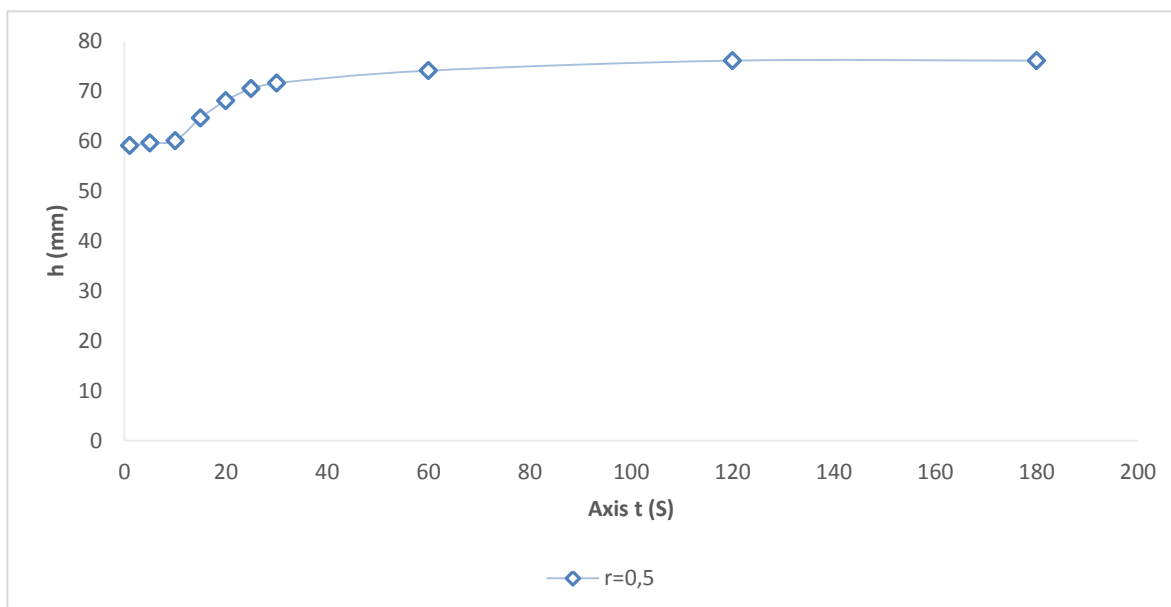
Slika 4-1 prikazuje čas vzpostavitve ravnotežne višine v dveh kapilarah pri sobnih pogojih. Razvidno je, da je ob stiku obeh kapilar z vodo prišlo do hitrega dviga meniskusa v kapilari po času, ki se je nato upočasnil in dosegel konstantno vrednost. Pri tanjši kapilari, radija 0,1534 mm, se je pri tlaku 1 bar meniskus v kapilari umiril šele po 20 min, medtem ko smo opazili hitrejšo umiritev (doseg ravnotežja) kapilarnega dviga pri širši kapilari z radijem 0,4723 mm. Predvidevamo, da je tako zaradi večjega radija kapilare, ki posledično daje manjši kapilarni dvig in navidezno hitrejšo vzpostavitev ravnotežja. Po določitvi časa vzpostavitve ravnotežne višine pri sobnih pogojih, smo prešli na preučevanje vzpostavitve ravnotežne višine pri višjih tlakih.



Slika 4-2: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 50 barih

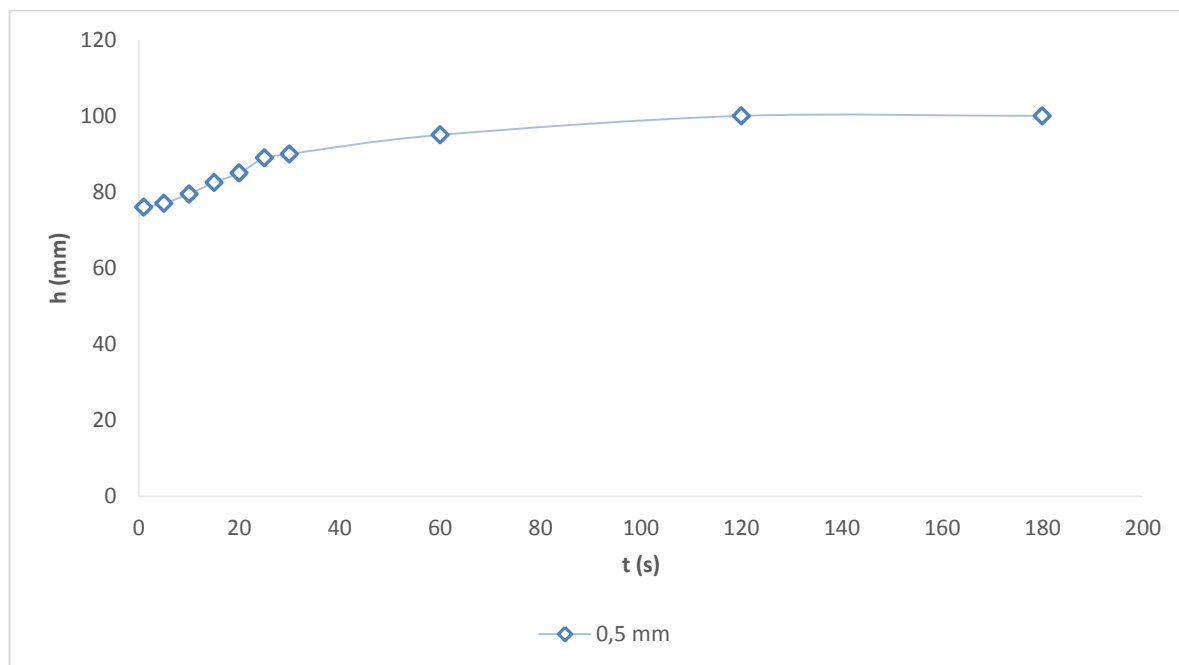
Slika 4-2 prikazuje čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri tlaku 50 barov. Razvidno je, da se je višina v tanjši in širši kapilari zmanjševala do vzpostavitve ravnotežja, ki se je vzpostavilo v manj kot dveh minutah.

4.2.2 Dinamika kapilarnega dviga po fazni spremembi



Slika 4-3: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 100 barih

Slika 4-3 prikazuje čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari z radijem 0,4723 mm pri tlaku 100 barov. Razvidno je, da se je po fazni spremembi meniskus v kapilari dvigoval dobri dve minuti in nato dosegel konstantno vrednost.



Slika 4-4: Čas vzpostavitve ravnotežne višine v kapilari pri 150 barih

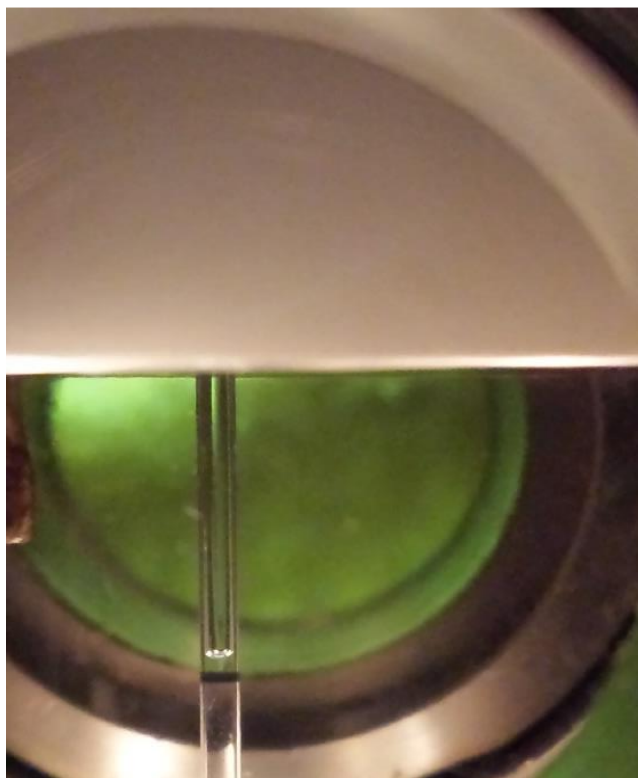
Slika 4-4 prikazuje čas potreben za vzpostavitev ravnotežne višine v kapilari z radijem 0,5 mm pri tlaku 150 barov. Trend rasti kapilarnega dviga in čas potreben za vzpostavitev ravnotežja je enak vrednostnim grafa 4-3 pri 100 barih. O podobnem fenomenu poroča Chun [2] v svojih raziskavah dinamike kapilarnega dviga.

Iz rezultatov sledi, da je potrebno za vzpostavitev ravnotežne višine ob začetku merjena pri tlaku 1 bar počakati minimalno 20 min, pri višjih tlakih pa je čas za vzpostavitev ravnotežja precej krajši - ravnotežje se je vzpostavilo že v dobrih 2 minutah.

4.3 Merjenje površinske napetosti binarnega sistema voda/CO₂

Prve meritve površinske napetosti s kapilarno metodo smo izvedli za sistem voda/CO₂ pri treh izotermah (25 °C, 45 °C in 60 °C) in jih primerjali z literaturo. Ugotovili smo, da daje naša metoda primerljive in ponovljive rezultate.

Pred vsako meritvijo smo visoko prečiščeno vodo v posodi zamenjali in napravo večkrat sprali s tekočim CO₂. Po vsakem izpiranju smo opravili meritev pri atmosferskem tlaku. Če je bila izmerjena površinska napetost v območju napake do največ 2%, smo nadaljevali z meritvami. Pri merjenju površinske napetosti smo uporabljali dvoje kapilar z različnima notranjima premeroma, saj se je v območju nizkih tlakov bolje obnesla kapilara z manjšim premerom, v območju nad kritičnim tlakom pa kapilara z večjim premerom. Potrdili smo, da daje tanjša kapilara večji kapilarni dvig in na osnovi meritv ugotovili, da je s kapilarami dolžine 125 mm, ki imajo manjši notranji premer od 0,9 mm nemogoče meriti nad območjem kritične točke CO₂. Raziskave kažejo, da se višina kapilarnega dviga pri fazni spremembi CO₂ močno poveča.



Slika 4-5: Kapilarni dvig v okolici kritičnega tlaka CO₂ pri 25°C (utekočinjanje CO₂).

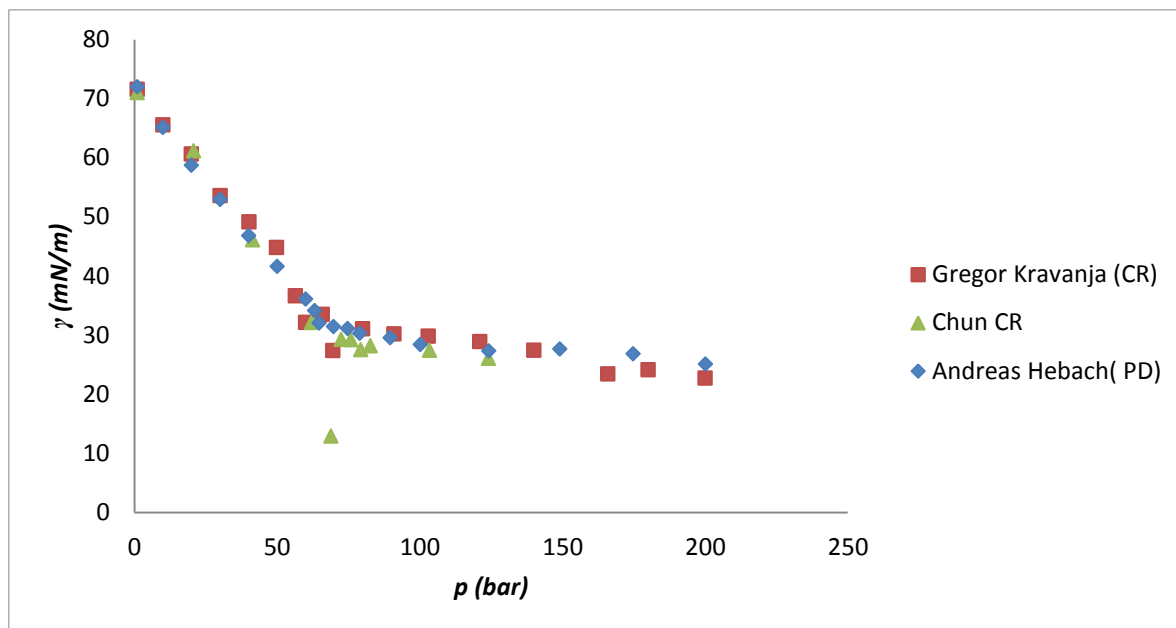
4.3.1 Merjenje površinske napetosti sistema voda/CO₂ pri 25°CTabela 4-2: Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/ CO₂ pri 25°C

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	<i>h</i> (m)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	97,64	0,09764	997,01	1,829	9,81	0,00015	71,52905
10	91	0,091	997,05	18,725	9,81	0,00015	65,53803
20	86	0,086	997,09	39,805	9,81	0,00015	60,60695
30	78	0,078	997,14	64,185	9,81	0,00015	53,57521
56,4	67,351	0,067351	997,27	258,400	9,81	0,00015	36,64077
60	54,1	0,0541	997,32	191,450	9,81	0,00015	32,10656
69,5	51,99	0,05199	997,41	783,49	9,81	0,00048	26,1777
80	57,10	0,05710	997,45	776,64	9,81	0,00048	29,66699
90,9	62,67	0,06267	997,54	801,63	9,81	0,00048	28,88352
102,9	68,52	0,06852	997,68	820,82	9,81	0,00048	28,50275
121	77,72	0,07772	997,81	846,67	9,81	0,00048	27,62057
140	85,32	0,08532	997,9	867,12	9,81	0,00048	26,23212
165,9	87,42	0,08742	998,13	889,15	9,81	0,00048	22,39646
180	100,6	0,1006	998,23	900,800	9,81	0,00048	23,03609
200	110,6	0,1106	998,35	914,780	9,81	0,00048	21,72008

Podatki izračunov za ostale meritve površinske napetosti so prikazani in tabelirani v prilogi 8.2.

Iz tabele 7. vidimo, da se je višina vode v tanjši kapilari (radij 0,1543 mm) z višanjem tlaka nižala do fazne spremembe CO₂, po njej pa ponovno povečala. Po fazni spremembi CO₂ smo uporabili širšo kapilarno z radijem 0,4723 mm. Višina vode v njej je bila praktično ista tisti s tanjšo kapilarno pred fazno spremembo in se je še postopoma povečevala. Iz meritev sklepamo, da se je po fazni spremembi CO₂ višina tekočine v kapilari povečala za več razredov, glede na meritve pred fazno spremembo.

Iz NIST-s smo odčitali vrednosti gostote čiste vode in gostote CO₂, saj raziskave po Kingu [58] nakazujejo, da ni bistvenih razlik med vrednostmi gostot CO₂- bogate faze v stiku z vodo in čistega CO₂ pri 298 K. Topnost vode v CO₂ znaša nekaj manj kot 0,4 mol %. V nadaljevanju je prikazana primerjava naših meritev z literaturo.



Slika 4-6: Primerjava meritev površinskih napetosti pri izotermi 25°C

Slika 4-6 prikazuje primerljivost naših meritev površinske napetosti pri 25°C s podatki avtorjev Chun-a in A. Hebach-a [1,2]. Da bi primerjali naše meritve z metodo kapilarnega dviga (CR) z uveljavljeno istoimensko metodo, smo uporabili podatke Chun-a. Za primerljivost metode kapilarnega dviga z metodo merjenja visečih kapljic (PD), pa smo uporabili podatke A. Hebach-a.

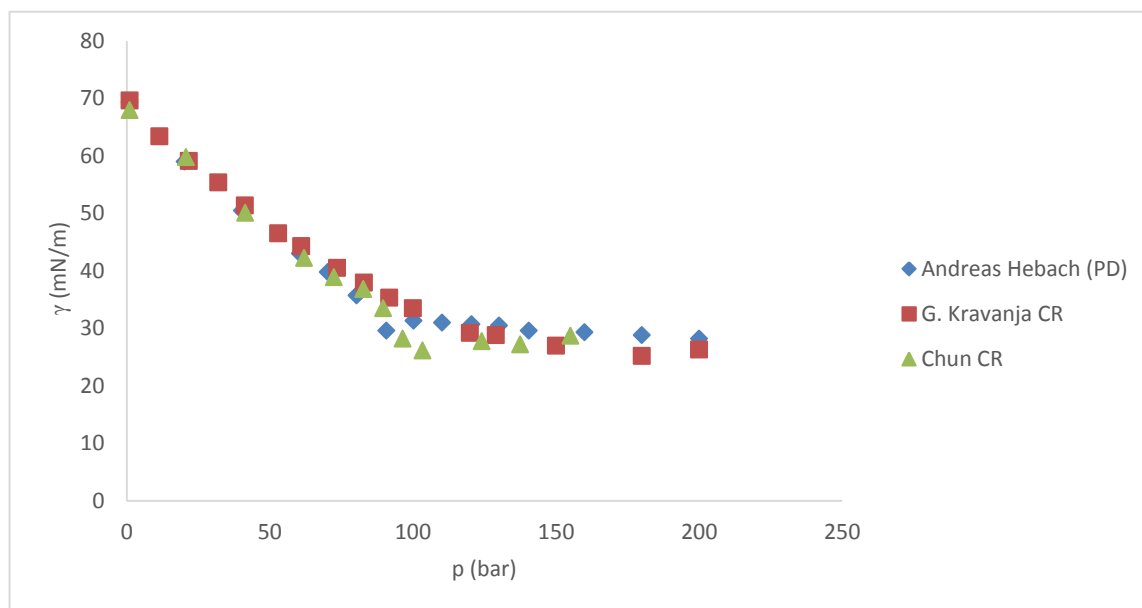
Razvidno je, da se izoterme pri 25 °C, kar je nižje kot T_c za CO_2 , ločijo na dva dela pri točki kritičnega tlaka CO_2 . Površinska napetost se skoraj linearno zmanjšuje v območju tlakov nižjih od kritičnega tlaka CO_2 , v območju višjih delovnih tlakov pa je bilo opaziti skorajšnjo neodvisnost spremembe površinske napetosti od tlaka. Izračunali smo tudi odstopanja izotermnih vrednosti površinske napetosti pri različnih tlakih po enačbi 4.2 in jih sešteli, da smo dobili standardno absolutno relativno deviacijo (AARD) meritev (tabela 4-3). Pri primerjavi z literaturo smo zajeli samo tiste točke, kjer je bila tlačna vrednost relativno enaka našim.

$$\text{Napaka (\%)} = 100 * (\gamma_{literatura} - \gamma_{eks.}) / \gamma_{literatura} \quad (4.2)$$

Tabela 4-3: Vrednosti AARD meritev pri 25°C:

Chun (CR)	A. Hebach
2,33 %	4,96 %

4.3.2 Merjenje površinske napetosti sistema voda/CO₂ pri 45°C



Slika 4-7: Primerjava meritve površinskih napetosti sistema voda/CO₂ pri izotermi 45°C

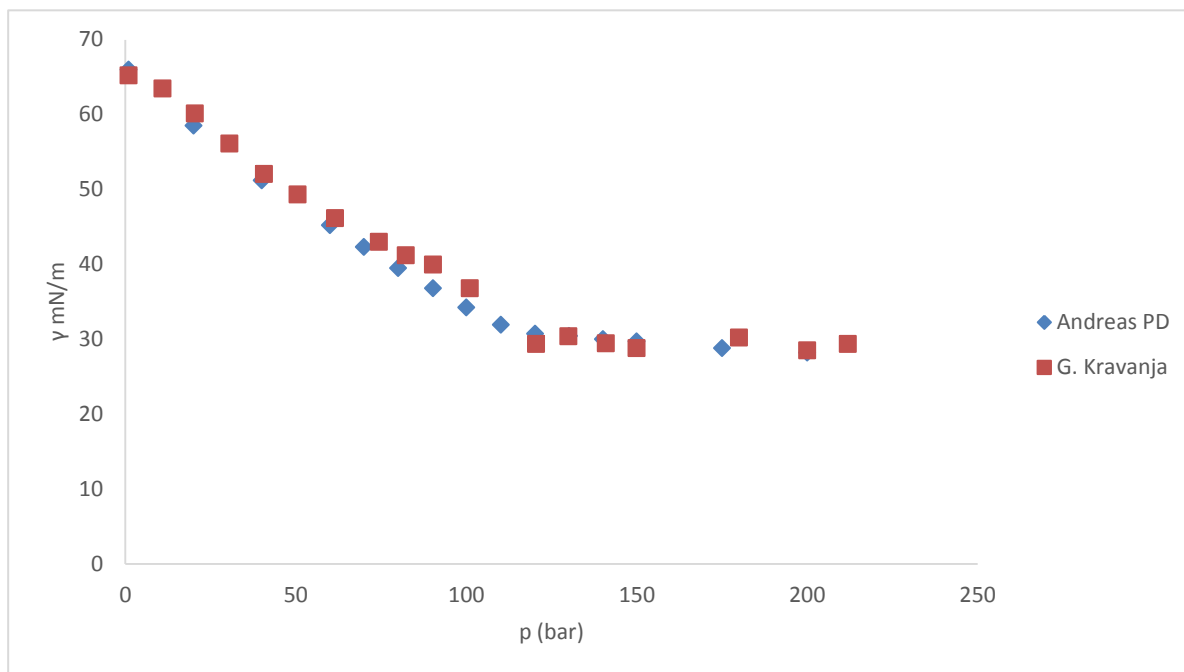
Slika 4-7 prikazuje primerljivost naših meritev pri izotermi 45°C (superkritičnih pogojih) s podatki avtorjev Chun-a in A. Hebach-a. Izotermo sestavlja vsaj 10 točk, v razponu tlakov od 1 bara do 200 barov. Podatki so primerljivi z obema metodama merjenja: kapilarnim dvigom (CR) in merjenje viseče kapljice (PD), saj imajo majhno AARD (tabela 4-4).

Iz slike 4-7 vidimo, da se izoterme pri 45°C v okolici kritične točke ne lomijo na dva dela kot izoterme pri 25°C iz slike 4-6, ampak so bolj zaobljene.

Tabela 4-4 : Vrednosti AARD meritve pri 45°C

<i>Chun (CR)</i>	A. Hebach
4,16 %	4,96 %

4.4 Merjenje površinske napetosti sistema voda/CO₂ pri 60°C



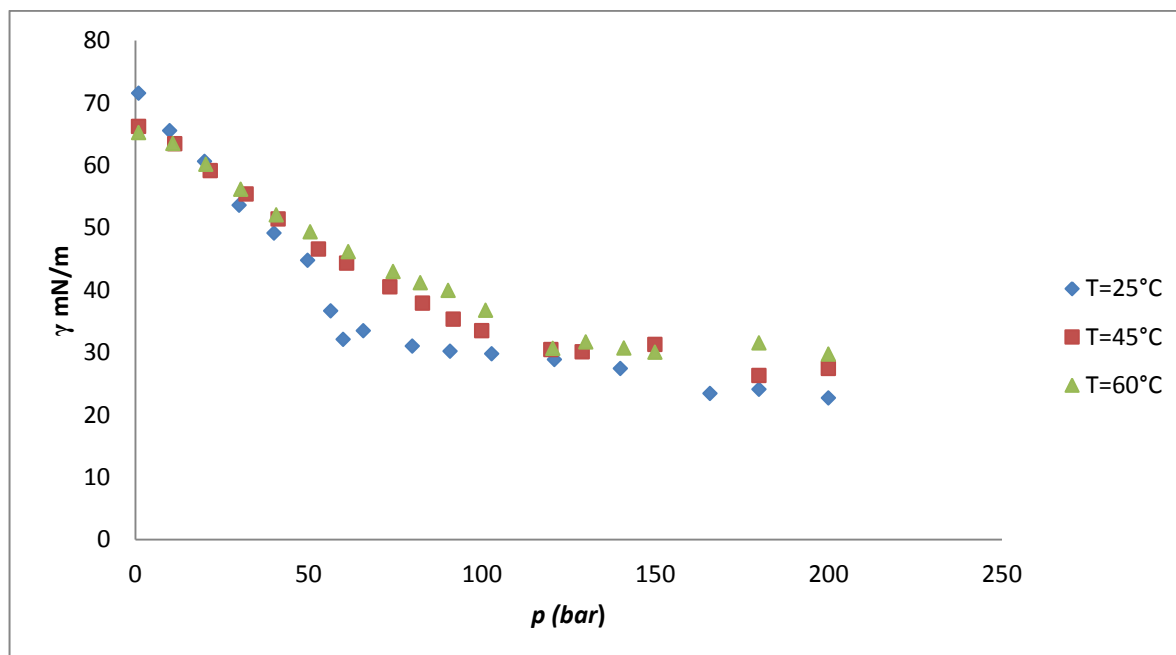
Slika 4-8: Primerjava meritve površinskih napetosti sistema voda / CO₂ pri izotermi 60°C

Slika 4-8 prikazuje primerljivost naših meritev pri temperaturi 60°C (superkritičnih pogojih) s podatki A. Hebach-a. Izoterma sestavlja vsaj 10 točk, v razponu tlakov od 1 bara do 200 barov. V tabeli 4-5 je podan AARD (zajeto je večina točk).

Tabela 4-5: Vrednosti AARD meritev pri 60 °C

<i>Chun (CR)</i>	A. Hebach
/	2,98 %

4.4.1 Vpliv temperature na površinske napetosti pri visokih tlakih



Slika 4-9: Vpliv temperature na površinske napetosti pri visokih tlakih

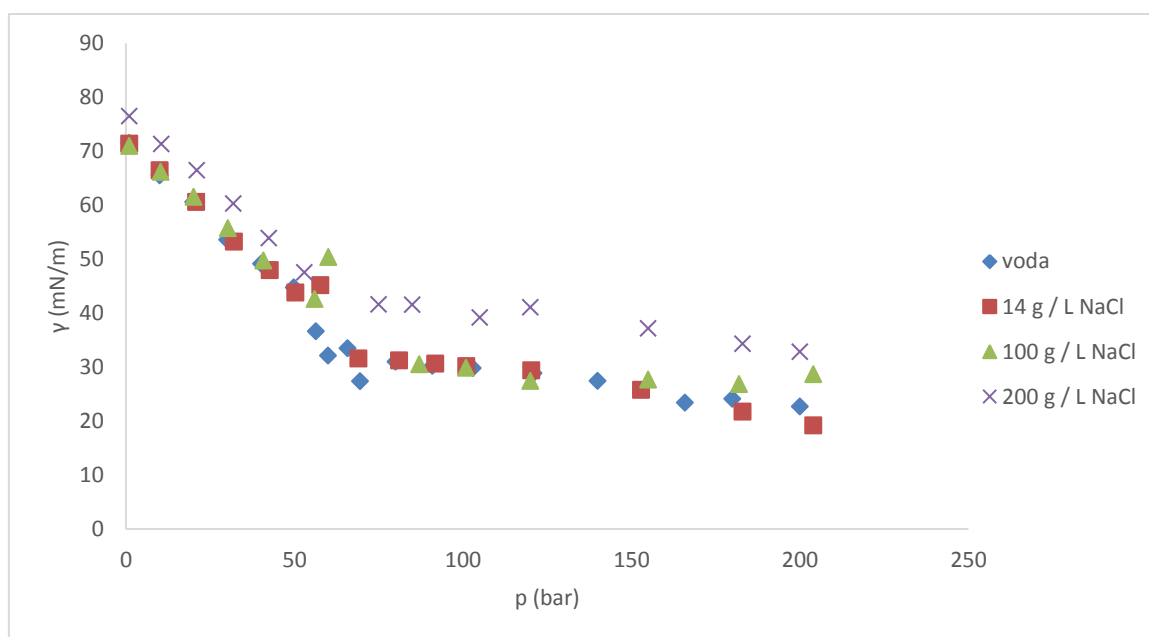
Slika 4-9 prikazuje vpliv vrednosti površinskih napetosti s kapilarno metodo pri treh izotermnih temperaturah. Modro obarvane točke izoterm predstavljajo vrednosti pri 25°C, kjer je tudi dobro viden fazen prehod CO₂. Rdeče in zeleno obarvane točke predstavljajo meritve izoterm površinske napetosti v območju pod in nad kritično točko CO₂.

S povečevanjem tlaka je opaziti linearno zmanjšanje površinske napetosti do $p = 50$ barov, ki je bolj izrazito pri $T = 25^\circ\text{C}$. Zanimiva je tudi ugotovitev, da je za razliko od atmosferskih pogojev, kjer je površinska napetost padala z višanjem temperature, v območju višjih tlakov naraščala. Z drugimi besedami, površinska napetost se je pri visokih tlakih nižala z nižanjem temperature, kar je lahko pozitivno pri obratovanju s procesnimi tokovi in ekstrakcijah (manjša poraba energije za gretje procesov).

4.5 Merjenje površinske napetosti sistema slanica/CO₂

Zaradi obetavne možnosti skladiščenja toplogrednega plina CO₂ v slanico, smo simulirali v avtoklavu razmere, ki potekajo pri vbrizgavanju CO₂ v slane reke več kilometrov pod zemljo. Gostoto, ki je bila potrebna pri izračunu, smo za čisti CO₂ dobili iz NIST-a, za slano vodo pa s pomočjo simulatorja gostot na različnih koncentracijah slanosti in globin morske vode[50][51].

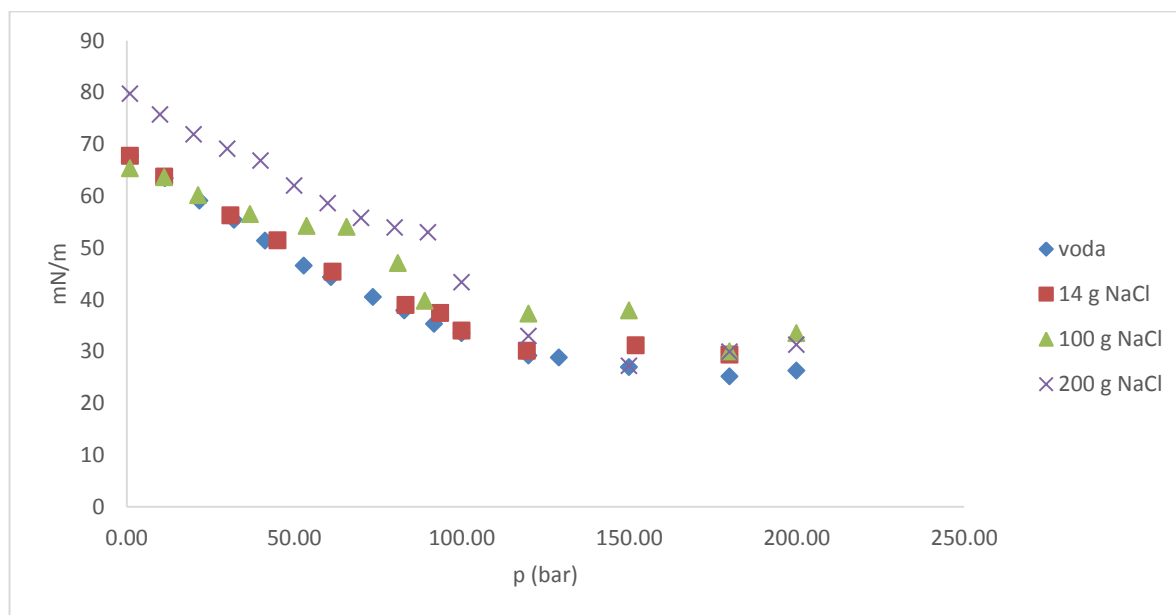
4.5.1 Merjenje površinske napetosti sistema slanica/CO₂ pri 25°C



Slika 4-10: Vpliv koncentracije slanice na površinsko napetost pri 25°C

Slika 4-10 opisuje vpliv različnih koncentracij slanice na površinsko napetost pri konstantni temperaturi 25°C. Razvidno je, da je trend površinske napetosti slanice pri nižji koncentraciji (14 g/L NaCl) podoben kot pri čisti vodi, z višanjem koncentracije se pa občutno zvišuje.

4.5.2 Merjenje površinske napetosti sistema slanica/CO₂ pri 45°C



Slika 4-11: Vpliv koncentracije slanice na površinsko napetost pri 45°C

Slika 4-11 opisuje vpliv različnih koncentracij slanice na površinsko napetost pri konstantni temperaturi 45°C, kjer pride z višanje tlaka nad kritično vrednostjo CO₂ do fazne spremembe iz plinastega v superkritično fazo. Ugotovili smo, da se z višanjem koncentracije soli v vodni raztopini viša vrednost površinske napetosti.

Podobne ugotovitve smo zasledili tudi v literaturi [33],[33], [34] kjer so merili sistem slanice/CO₂.

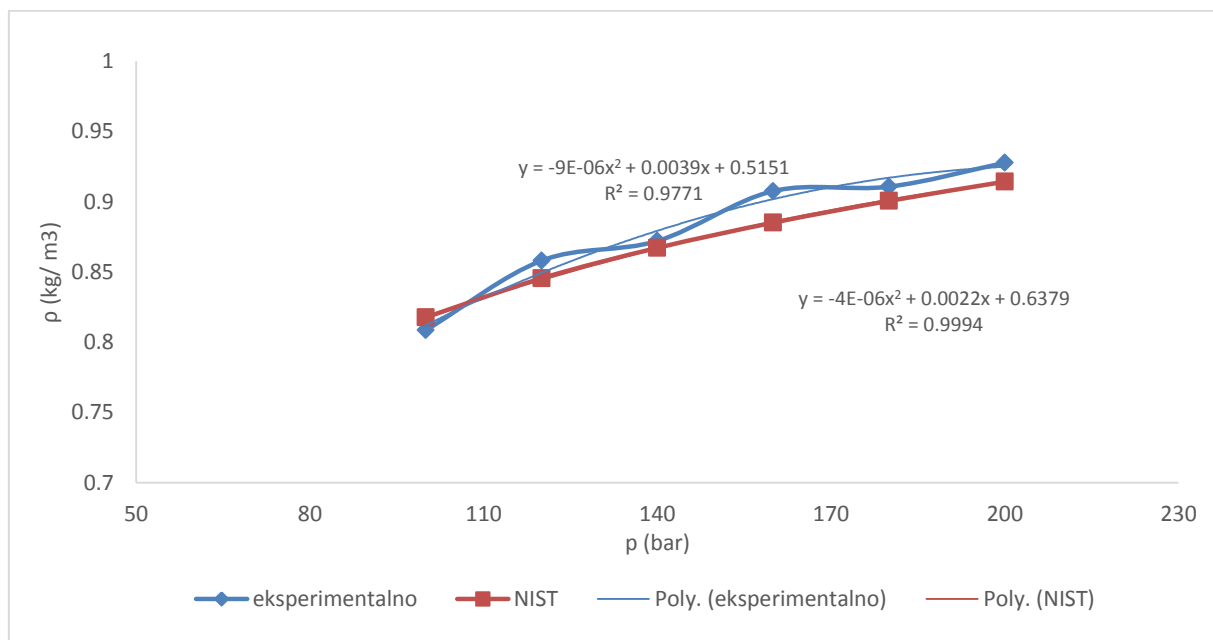
4.6 Merjenje površinske napetosti taline PEG/CO₂

Predvsem zaradi zanimive možnosti procesiranja polimerov s SCF CO₂ in pomanjkanja termodinamskih parametrov v okolici kritične točke, smo talinam PEG 200, PEG 400 in PEG 600 izmerili površinsko napetost. Gostoto binarnega sistema PEG 400/CO₂ smo dobili iz literature [49], za sistema PEG 200/CO₂ in PEG 600/CO₂ pa smo uporabili gravimetrično metodo določanja gostote, ki smo jo predhodno preizkusili z določitvijo gostot za čisti CO₂. Podali smo tudi primerjavo obeh metod merjenja gostot.

4.6.1 Kalibracija gravimetrične metode s čistim CO₂

Tabela 4-6: Kalibracija gravimetrične metode s čistim CO₂

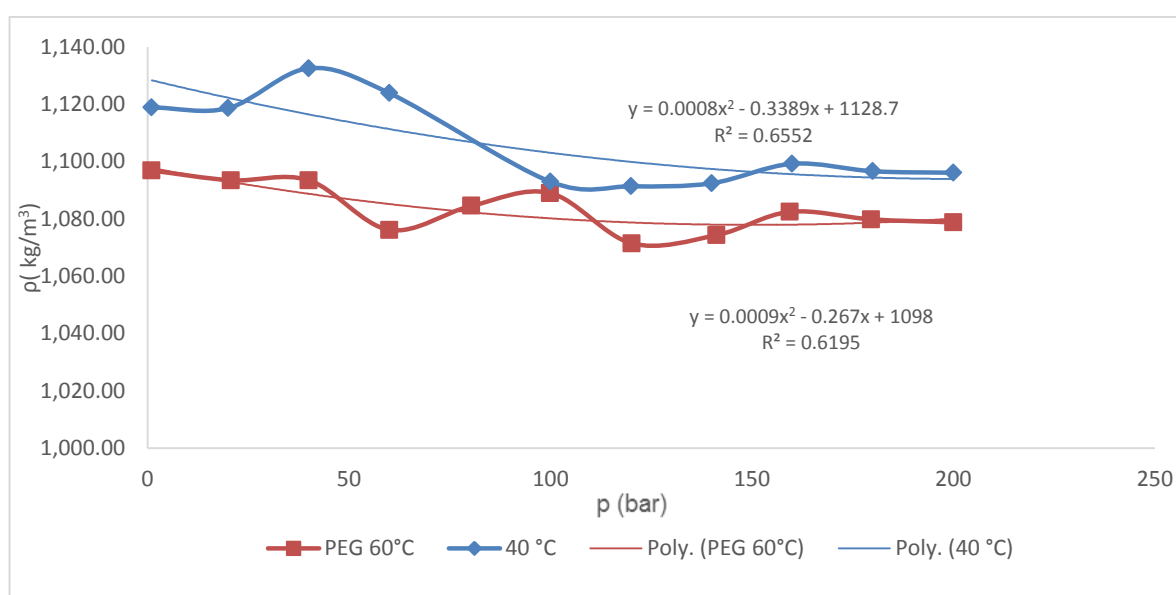
T (°C)	p bar	m_2	m_1	$m_2 - m_1$	V (mL)	ρ_{eks} (g/mL)	NIST	Napaka
24,5	100	186,4603	186,1550	0,3053	0,37762	0,808486	0,81763	1,118399
24,8	120	186,4780	186,1540	0,324	0,37762	0,858006	0,84547	1,48277
24,9	140	186,4837	186,1544	0,3293	0,37762	0,872042	0,86712	0,567587
25	160	186,4972	186,1545	0,3427	0,37762	0,907527	0,88509	2,535009
25	180	186,4973	186,1534	0,3439	0,37762	0,910705	0,90056	1,126512
25	200	186,5036	186,1533	0,3503	0,37762	0,927653	0,91424	1,467141
							AARD	1,382903



Slika 4-12: Primerjava eksperimentalnih podatkov s podatki iz NIST-a.

Metodo smo najprej preverjali tako, da smo določili gostoto čistega CO₂. Eksperimentalne gostote smo primerjali z gostotami iz NIST-a in podali AARD (glej Tabelo 4-6 in Slika 4-12). Točkam na sliki 4-12 smo priredili tudi polinom druge stopnje po metodi najmanjših kvadrantov. Podatki iz NIST-a v območju nad kritično točko (med 100 in 200 bari) ne odstopajo (natančnost je 99,94 %), prav tako naše izmerjene točke ne kažejo večjih odstopanj (natančnost 97,71 %). Na osnovi predhodnih raziskav [55] pa predvidevamo, da je natančnost izmerjenih točk v okolici kritične točke in pod njo bistveno manjša.

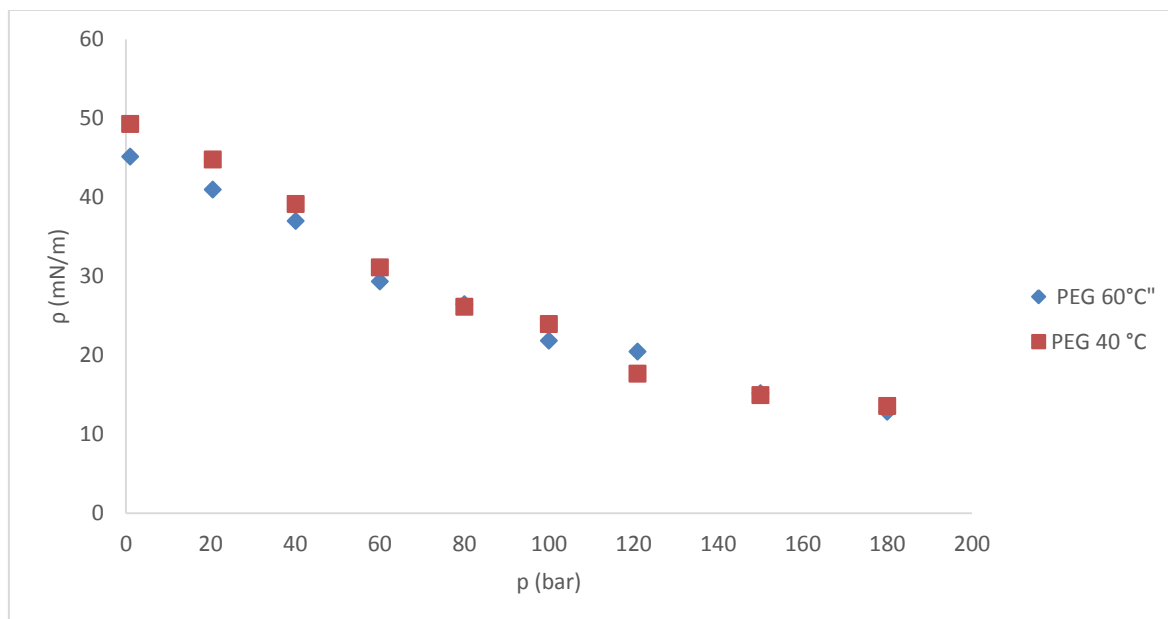
4.6.2 Merjenje gostote PEG 200/CO₂



Slika 4-13: Gostote sistema PEG 200 / CO₂ pri 25 °C v območju tlakov od 1 do 200 barov.

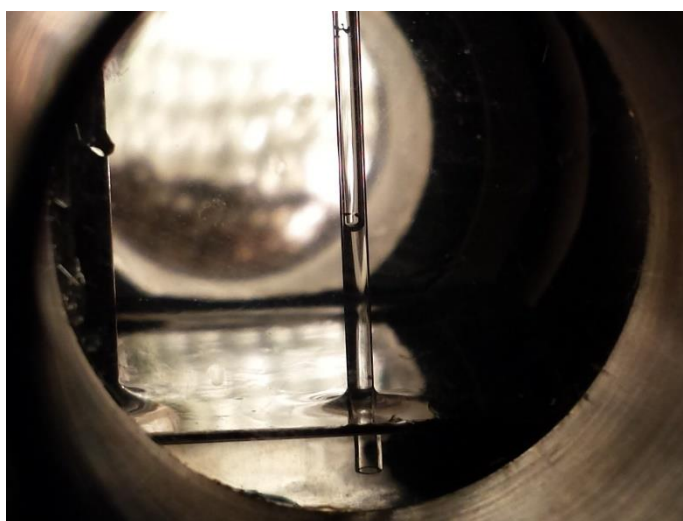
Prvo merjenje gostot z gravimetrično metodo smo izvedli s PEG 200, ki je bil v tekočem agregatnem stanju. Merili smo pri temperaturah 40°C in 60°C, saj smo potrebovali čim manj viskozne vzorce. Točkam smo priredili polinom druge stopnje. Pri obeh krivuljah vidimo, da se gostota na začetku nekoliko poveša do kritične točke tlaka in nato pade ter ponovno začne naraščati. Gostota z višanjem temperature pada. Krivulja pri višji temperaturi je imela nižje gostote. Podrobni izračuni gostot določenih z gravimetrično metodo so v tabelah, v prilogi 7.3.

4.6.3 Merjenje površinske napetosti PEG 200/CO₂



Slika 4-14: Površinska napetost PEG 200/CO₂ pri temperaturi 40°C in 60 °C v območju od 1 do 200 barov.

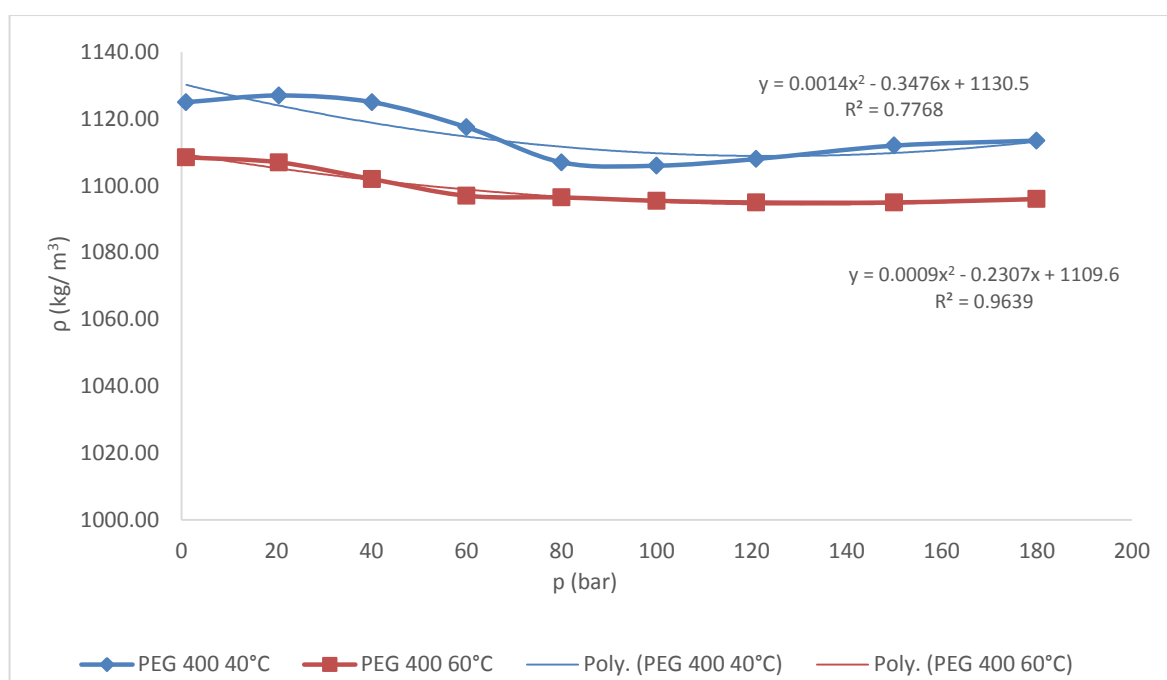
Slika 4-14 prikazuje površinsko napetost binarnega sistema PEG 200/CO₂ pri dveh izotermah v območju od 1 do 180 barov. Pri merjenju ravnotežne višine smo uporabili širšo kapilaro radija 0,4793 mm. Razvidno je, da se površinska sistema PEG 200/CO₂ s tlakom skoraj linearno zmanjšuje. Vpliv temperature je skoraj neopazen. Čeprav je PEG 200 že pod 0 °C tekočina, smo ji merili površinsko napetost pri temperaturi 40 in 60 °C, da smo zmanjšali njeno viskoznost, ki je potrebna pri merjenju z metodo kapilarnega dviga.



Slika 4-15: Kapilarni dvig sistema peg 200/CO₂ pri 60 °C in 180 bar.

4.6.4 Gostote PEG 400, določene z tehniko vibracijske strune

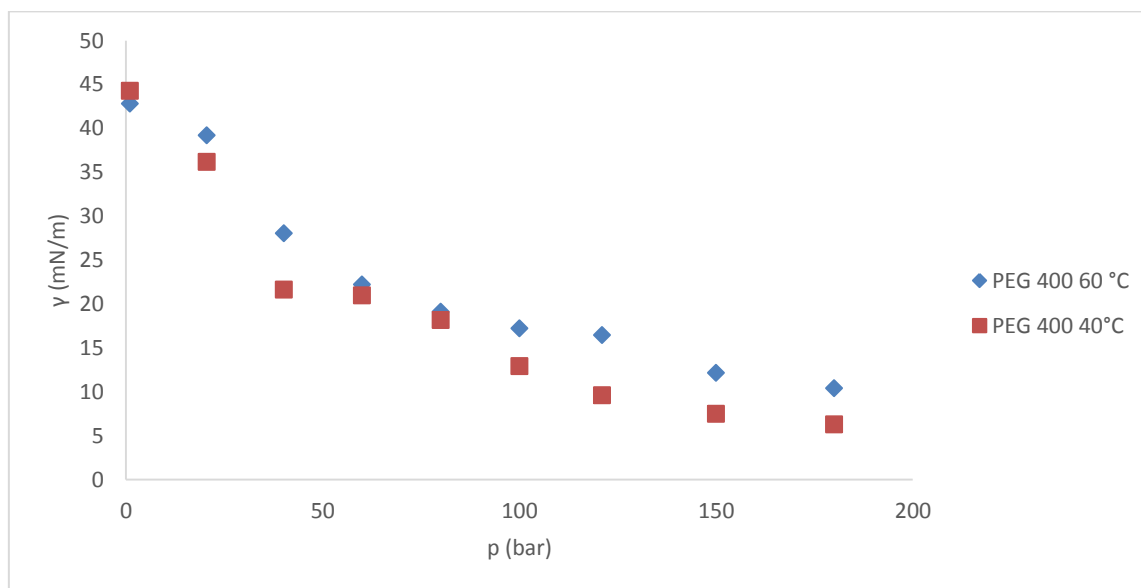
D. Gourgouillon [59] in ostali so preučevali viskoznost in gostoto polimera PEG 400 s tehniko vibracijske strune (vibrating-wire technique) visoke natančnosti (napaka $\pm 0,05\%$). Deluje po principu sile vzgona tekočine v posodici obešeni na kovinsko žico, po kateri steče tok določene frekvence, ki se nahaja med permanentnima magnetoma. Rezultanta Lapacove sile premika žico v ravnini proporcionalno magnetnemu toku. Gostota izhaja iz analize resonančne krivulje vibracijske žičke in uporabe natančnega modela za opisovanje hidrodinamičnih učinkov tekočine na gibanje kovinske žice.



Slika 4-16: Vrednosti gostot binarnega sistema PEG 400/CO₂.

Iz slike 4-16 je razvidno, da je spreminjanje gostote tekočega PEG, ki ima nižjo molsko maso, kompleksno. V območju nizkega tlaka ($p < 30$ bar) pri konstantni temperaturi se je gostota PEG 400 vidno povečala in nato po doseženi maksimalni vrednosti zmanjšala po stopnji, ki predvideva, da je odvisna od temperature. Tako se je pri izotermi 40°C, ki je blizu kritične temperature CO₂ ($T_c = 31,2$ °C) in tlaku višjem od kritičnega ($p_c = 7,38$ MPa), gostota nenadoma povečala. V območju višjega tlaka pa je gostota tekočega PEG počasi naraščala s tlakom. [59]

4.6.5 Merjenje površinske napetosti PEG 400/CO₂

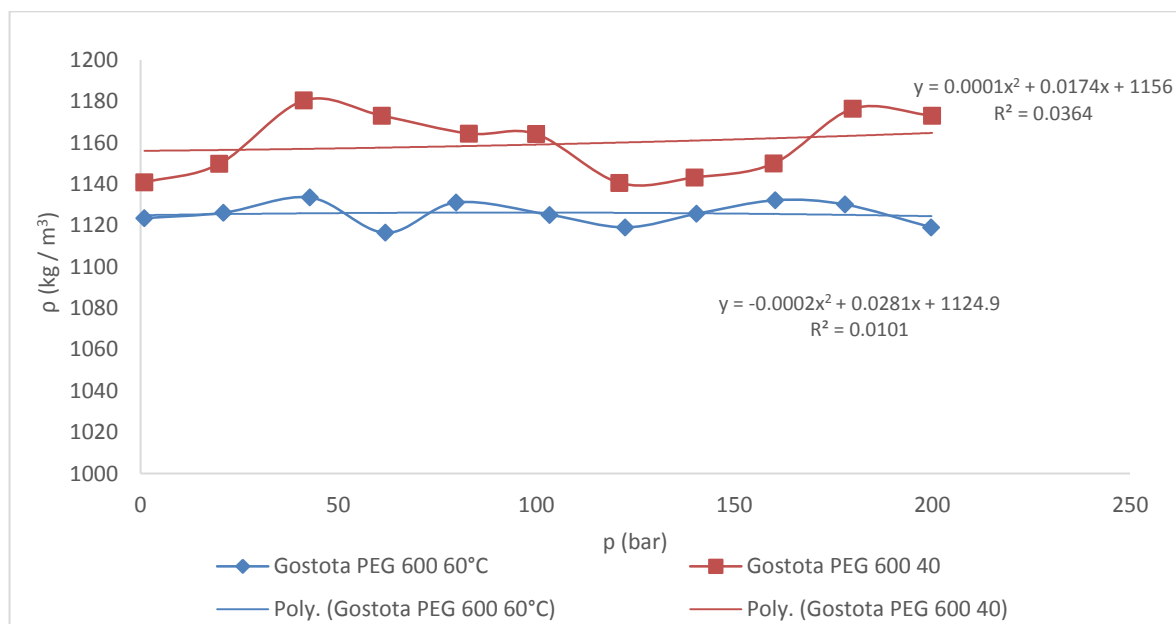


Slika 4-17: Površinska napetost sistema PEG 400/CO₂.

Slika 4-17 prikazuje površinsko napetost binarnega sistema PEG 400/CO₂ pri dveh izotermah, v območju od 1 do 180 barov. Razvidno je, da se površinska napetost sistema PEG 400/CO₂ s tlakom skoraj linearno zmanjšuje, kar je še bolj opazno pri nižji temperaturi (podobno kot v sistemu voda/CO₂). Pri merjenju ravnotežne višine smo uporabili širšo kapilaro radija; 0,4793 mm. Čeprav je PEG 400 že pri 5 °C tekočina, smo merili površinsko napetost, tako kot pri PEG 200, pri temperaturi 40 in 60 °C, da smo zmanjšali njeno viskoznost, ki mora biti čim manjša pri merjenju s kapilarno metodo.

Predvidevamo, da so meritve površinske napetosti PEG 400/CO₂ dale najnatančnejše meritve za polimere, saj je bila gostota določena z natančnejšo metodo od gravimetrične, ki je dala le približne vrednosti.

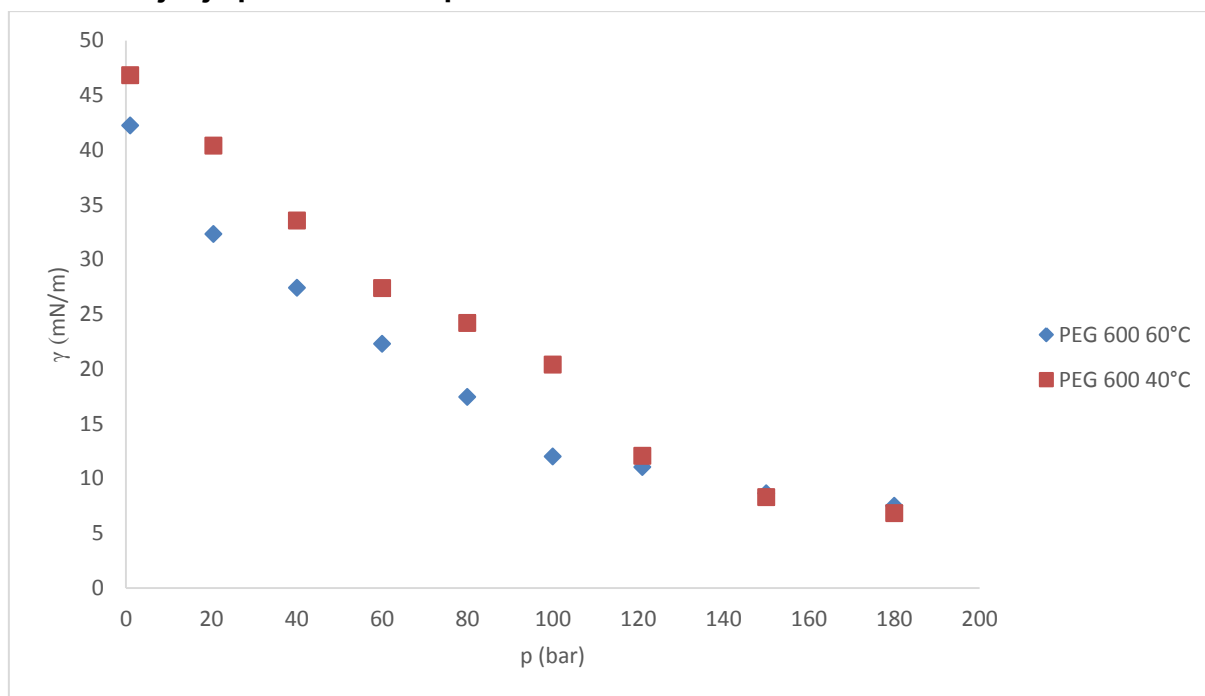
4.6.6 Merjenje gostote PEG 600/CO₂



Slika 4-18: Gostote PEG 600/CO₂.

Slika 4-18 prikazuje gostote PEG 600/CO₂ z gravimetrično metodo. Pri izotermnih krivuljah vidimo, da se gostota kompleksno spreminja in ima nizko vrednost R^2 (možno odstopanje od prave vrednosti). Edina primerljivost z natančno metodo vibracijskih strun je, da je gostota po celotni krivulji z višjo temperaturo nižja.

4.6.7 Merjenje površinske napetosti PEG 600/CO₂



Slika 4-19: Površinska napetost sistema PEG 600/CO₂.

Slika 4-19 prikazuje površinsko napetost binarnega sistema PEG 600/CO₂ pri dveh izotermah v območju od 1 do 180 barov. Pri merjenju ravnotežne višine smo uporabili širšo kapilaro radija; 0,4793 mm. Razvidno je, da se površinska napetost sistema PEG 600/CO₂ s tlakom skoraj linearno zmanjšuje. Čeprav je PEG 600 pri sobnih pogojih tekočina, smo ji merili površinsko napetost pri temperaturi 40 in 60 °C, da smo zmanjšali njeno viskoznost, ki mora biti čim manjša pri merjenju s kapilarno metodo.

5 Zaključek

V eksperimentalnem delu magistrske naloge smo postavili merilno napravo in razvili novo metodo merjenja površinske napetosti dvofaznih sistemov s kapilarnim dvigom v okolici kritične točke. Za pridobitev natančnih in primerljivih meritev smo morali izmeriti čim natančnejši notranji premer tankih kapilar. Zelo natančne rezultate z odstopanjem $\pm 0,01$ mm smo dobili z metodo laserskega tipanja kapilare, ki smo jo primerjali s klasično metodo, da smo lahko ovrednotili njeno natančnost. Ugotovili smo, da lahko s klasično metodo kapilarnega dviga izmerimo notranji premer kapilare z visoko natančnostjo do desetinske milimetra.

Prav tako smo določevali čas, potreben, da se je v tekočino pomočeni kapilari vzpostavila ravnotežna višina. Ugotovili smo, da je potrebno počakati za vzpostavitev ravnotežne višine ob začetku merjenja pri 1 baru minimalno 20 min, medtem ko je čas vzpostavitve ravnotežja pri višjih tlakih dosežen že v nekaj minutah. Do podobnih ugotovitev je pri visokih tlakih prišel tudi Chun [2]. Analizo ravnotežne višine smo izvedli s pomočjo računalniškega programa Logger pro, s katerim smo lahko merili kapilarni dvig z natančnostjo do $\pm 0,01$ mm.

Prve meritve površinske napetosti s kapilarno metodo smo izvedli za sistem voda/ CO_2 pri treh izotermah in jih primerjali z literaturo. Ugotovili smo, da daje naša metoda odlične rezultate, ki so primerljivi in ponovljivi. Pri merjenju smo uporabljali dvoje kapilar velikosti 125 μm z različnima notranjima premeroma, saj je bila v območju nizkega tlaka ($p < p_c$) optimalna kapilara z manjšim premerom, v območju nad kritičnim tlakom pa kapilara z večjim premerom. Rezultati kažejo, da je s povečanjem tlaka opaziti linearno zmanjšanje površinske napetosti do območja fazne spremembe CO_2 , ki še bolj pada pri nižjih temperaturah. V območju višjih tlakov pa je bilo opaziti skorajšnjo neodvisnost spremembe površinske napetosti od tlaka.

Zaradi preiskovanja možnosti skladiščenja toplogrednega plina CO₂ v slanico, smo v avtoklavu simulirali razmere, ki potekajo pri vbrizgavanju CO₂ v slane reke več kilometrov pod zemljo. Ugotovili smo da se z višanjem koncentracije soli v vodni raztopini viša vrednost površinske napetosti.

Ker postaja pomembno tudi procesiranje polimerov s SCF CO₂, smo želeli pridobiti še termodinamske podatke v okolici kritične točke. Zato smo izmerili površinsko napetost tekočim polimerom PEG/CO₂. Gostoto dvofaznega sistema PEG 400/CO₂ smo dobili iz literature. Izmerjena je bila z natančno tehniko vibracijske strune, ki smo jo primerjali z uporabljenno gravimetrično tehniko. Ugotovili smo, da z gravimetrično metodo dobimo približne vrednosti, za katere predvidevamo, da pri nizkih tlakih in v okolici kritične točke odstopajo. Rezultati kažejo, da se je površinska napetost sistema PEG/CO₂ s tlakom skoraj linearno zmanjševala, kar je bilo še bolj opazno pri nižji temperaturi (podobno kot v sistemu voda/CO₂).

S vzpostavitvijo nove naprave in razvojem metode merjenja, ki daje primerljive rezultate, smo odprli nove možnosti za raziskovanje površinske napetosti še neznanim dvofaznim sistemom. Eno od zanimivih možnosti bi bilo merjenje površinske napetosti dvofaznih sistemov, katerim bi dodali surfaktante, ki zmanjšujejo površinsko napetosti in povečajo transportne lastnosti mešanice (obetavno v naftni industriji). Prav tako bi bilo smiselno razviti bolj natančno metodo merjenja gostot v okolici kritične točke.

6 Literatura

- [1] A. Hebach, Interfacial Tension at Elevated Pressures Measurements and Correlations in the Water +Carbon Dioxide System, Institute for Technical Chemistry CPV, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Germany, J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 1540-1546
- [2] B.S Chun, Interfacial Tension in High-Pressure Carbon Dioxide Mixtures, Department of Food Engineering, Pusan National (University of Technology, Pusan, of South Korea, and School Chemical Technology, Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 4371-4377
- [3] C. Jho, Effect of Pressure on the Surface Tension of Water : Adsorption of Hydrocarbon gases and Carbon Dioxide on Water At Temperatures between 0 and 50° C, Department of Chemistry, University of Georgia, Athens, Georgia 30602, Recived July 28, 1977
- [4] Z. Lun, Interfacial Tensions between Reservoir Brine and CO₂ at High Pressures for Different Salinity, Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China
- [5] C F. Wenaugi, Surface Tensions of Methane - Propane Mixtures, Industrial and Engineering Chemistry, February, 1943.
- [6] Goran Bezjak, Dinamika kapilarnega pomika, Fakulteta za matematiko in fiziko, http://mafija.fmf.uni-lj.si/seminar/files/2007_2008/DinamikaKapilarnegaPomikak.pdf, (dostop: julij 2014)
- [7] B. Božič, J. Derganc, Praktikum iz biofizike, Študijsko leto 2011/2012 : <http://m.mf.uni-lj.si/dokumenti/6c6b299330d6bcd7d71ef9bc76ae17ec.pdf> (dostop :julij 2014)
- [8] Kladnik R, Visokošolska fizika, 1. del. Ljubljana: Državna založba Slovenije, 1985.
- [9] Physical Properties Sources Index (PPSI), http://www.ppsi.ethz.ch/fmi/xsl/eqi/eqi_property_details_en.xsl?node_id=1113 (dostop julij 2014)
- [10] Odvisnost temperature: <http://astarmathsandphysics.com/a-level-physics-notes/experimental-physics/a-level-physics-notes-variation-of-surface-tension-with-temperature.html>
- [11] Mojca Slemnik, Poskusi v fizikalni kemiji, zbrano gradivo 2014 <http://www.fkkt.uni-mb.si/edu/egradiva/vfk.pdf> (dostop julij, 2014)
- [12] Surface Tension Measurements, Physical Chemistry Laboratory: <http://infohost.nmt.edu/~jaltig/SurfaceTension.pdf> (dostop: julij 2014)
- [13] Mitropoulos AC, What is surface excess, Journal of Engineering Science and Technology Review 1,1 1-3 (2008)
- [14] Surface tension of liquids: <http://www.udel.edu/pchem/C446/Experiments/exp1.pdf> (dostop julij 2014)

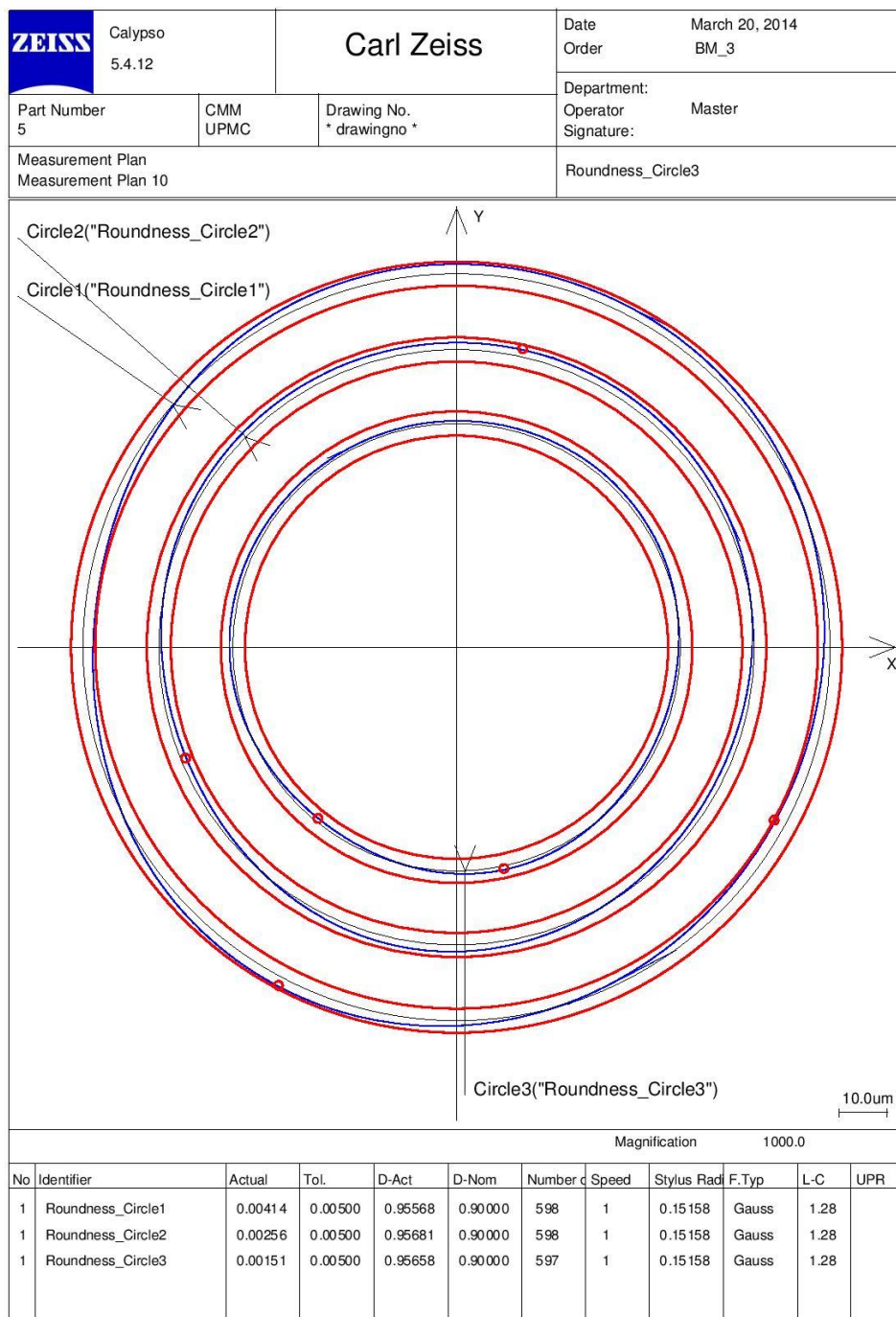
- [15] Surface tension values: http://en.wikipedia.org/wiki/Surface-tension_values (dostop julij 2012)
- [16] Surface Chemistry in the Petroleum Industry :
http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/02_Chap_Kanicky_Shah.pdf
(dostop julij 2014)
- [17] Top-5-industries-to-use-surface-tension:
<http://72dynes.blogspot.com/2011/09/top-5-industries-to-use-surface-tension.html>
- [18] Laurence Galet *, Severine Patry, John Dodds, Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique, *Journal of Colloid and Interface Science* 346 (2010) 470–475
- [19] SurfaceTensionBasics:
http://www.teachengineering.org/view_lesson.php?url=collection/duk_/lessons/duk_surfacetensionunit_lessons/duk_surfacetensionunit_less1.xml (dostop: julij 2014)
- [20] Silicone Products for antifoam agents in the detergents industry:
http://www.wacker.com/cms/media/documents/markets_brands/consumer_care_1/household_science/Household_Science_Antifoam.pdf (dostop: julij 2014)
- [21] Silicone Products for antifoam agents in the detergents industry:
http://www.wacker.com/cms/media/documents/markets_brands/consumer_care_1/household_science/Household_Science_Antifoam.pdf (dostop: julij 2014)
- [22] Anahita Fathi-Azarbayjania, Abolghasem Jouybanb, Sui Yung Chan : Impact of Surface Tension in Pharmaceutical Sciences, *J Pharm Pharmaceut Sci* (www.cspsCanada.org) 12(2) 218-228, 2009
- [23] Development of hydrogen storage materials:
<http://hpp.uva.es/development-of-hydrogen-storage-materials-by-impregnation-of-hydride-precursors-in-functionalized-aerogel-supports/> (dostop: julij 2014)
- [24] J. Drelich, C. Fang, and C. L. White, “Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems,” in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker, 2002.
<http://chipre.iqm.unicamp.br/~wloh/cursos/extensao/m2.pdf> (dostop :julij 2014)
- [25] Dani OR, Capillarity 1, Department of Civil and Environmental Engineering University of Connecticut, Storrs, Connecticut , (Revised 09/13/2003)
http://www.engr.uconn.edu/environ/envphys/pdf/vadose_pdf/Capillarity_revised01.pdf (dostop : julij 2014)
- [26] Surface tension of liquids. <http://www.udel.edu/pchem/C446/Experiments/exp1.pdf> (dostop : julij 2014)
- [27] Michael Mulqueen and Paul D. T. Huibers, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA : <http://www.surface-tension.org/article/56.html> (dostop :julij 2014)
- [28] R. Masoodi, Dynamics of liquid rise in a vertical capillary tube, School of Design and Engineering, Philadelphia University, 4201 Henry Ave., Philadelphia, PA 19144, USA, *Journal of Colloid and Interface Science* 389 (2013) 268–272
- [29] C.W. Extrand, Sung In Moon, Experimental measurement of forces and energies associated with capillary rise in a vertical tube, *Journal of Colloid and Interface Science* 407 (2013) 488–492

- [30] Gui Lu, Study on initial stage of capillary rise dynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 433 (2013) 95– 103
- [31] What is the surface tension:
http://www.facekyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_Surface_tension/
(dostop: julij 2014)
- [32] C. Duchateau, D. Broseta, A simple method for determining brine–gas interfacial tensions, *Advances in Water Resources* 42 (2012) 30–36
- [33] W. Xing, Research Progress of the Interfacial Tension in Supercritical, CO₂-water / oil System, Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China, *Energy Procedia* 37 (2013) 6928 – 6935
- [34] C. Chalbaud, M. Robin, Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage, Institut Français du Pétrole (IFP), 1 et 4, Avenue de Bois Préau, 92852 Rueil Malmaison Cedex, France, *Advances in Water Resources* 32 (2009)
- [35] IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University, Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- [36] Kaj geološko skladiščenje CO₂ pravzaprav pomeni?
http://www.cgseurope.net/UserFiles/file/Hot%20of%20the%20press/slovenian_protected.pdf (dostop: julij 2014)
- [37] M. Knez Hrnčič, Sustainable processes using sub- and super critical fluids, 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012, 25 – 29 August 2012, Prague, Czech Republic, *Procedia Engineering* 42 (2012) 1788 – 1795
- [38] Fazni diagram : http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Phase-diag_sl.svg(dostop :julij 2014)
- [39] Knez, Željko in Mojca, Škerget. 1999. *Termodifuzijski separacijski procesi*. Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
- [40] Annex I, Properties of CO₂ and carbon-based fuels, <http://www.ipcc-wg3.de/special-reports/.files-images/SRCCS-AnnexI.pdf> (dostop: julij 2014)
- [41] Supercritical Fluid Science and Technology, Chapter 2, Supercritical Fluids [file:///C:/Users/grego_000.GREGOR/Downloads/02c2%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/grego_000.GREGOR/Downloads/02c2%20(2).pdf) (dostop: julij 2013)
- [42] T. Kolini, Prenos toplote in snovi: Učbenik za Visoke šole. Ljubljana: Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1993.
- [43] What is a Supercritical Fluid ? Carbon dioxide and other fluids:
<http://www.futurechemtech.com/data/What%20is%20a%20Supercritical%20Fluid.pdf>
(dostop: julij 2014)
- [44] Michel Perrut, Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4531-4535.
- [45] Manca Mrvar, SUPERKRITIČNE TEKOČINE , Seminar Ia - 1. letnik, II. Stopnja,
http://mafija.fmf.uni-lj.si/seminar/files/2012_2013/SUPERKRITICNE_TEKOCINE.pdf(dostop: julij 2014)










- [46] B. Špička, Thermodynamic and transport properties in supercritical fluids (Faculty of technical sciences, University of Maribor, Maribor, Trieste, 1994)
- [47] Nina Trupej, Termodinamske lastnosti sistema polietilen glikol (PEG)/ogljikov dioksid (CO₂) : diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa, Diplomsko delo, 2012
- [48] Polyethylene glycol (PEG) :
<http://classroom.synonym.com/polyethylene-glycol-2507.html> (dostop: julij 2014)
- [49] PEG.jpg : <http://id.wikipedia.org/wiki/Berkas:PEG.jpg> (dostop: julij 2014)
- [50] Kalkulator slanosti oceanov:
http://www.csgnetwork.com/water_density_calculator.html (dostop : julij 2014)
- [51] Properties of Water and Seawater:
http://www.ocean.washington.edu/courses/oc421/Lecture_Notes/CHPT3.pdf
(dostop : julij 2014)
- [52] Polyethylene glycols (PEGs) and the pharmaceutical industry :
[file:///C:/Users/grego_000.GREGOR/Desktop/Magisterij/polimer-co2/Polyethylene_glycols_\(PEGs\)_and_the_pharmaceutical_industry%20!!!.pdf](file:///C:/Users/grego_000.GREGOR/Desktop/Magisterij/polimer-co2/Polyethylene_glycols_(PEGs)_and_the_pharmaceutical_industry%20!!!.pdf)
(dostop: julij 2014)
- [53] CARBOWAX™ PEGs and MPEGs :
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0865/0901b8038086527b.pdf?filepath=polyglycols/pdfs/noreg/118-01789.pdf&fromPage=GetDoc
(dostop: julij 2014)
- [54] NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (dostop: julij 2014)
- [55] G. Mlakar : Določitev gostote sistemov polimer / CO₂, Diplomsko delo, 2012
- [56] Ž. Knez, M. Škerget, Vapor–liquid equilibrium of binary CO₂–organic solvent systems(ethanol, tetrahydrofuran, ortho-xylene, meta-xylene, para-xylene), University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenia, J. of Supercritical Fluids 43 (2008) 383–389
- [57] Logger Pro: <http://www.vernier.com/products/software/lp/> (dostop : julij 2014)
- [58] M. B. King ; A. Mubarak. The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide. J.Supercrit. Fluids 1992, 5, 296-302.
- [59] D. Gourgouillon, Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-saturated PEG 400, Journal of Supercritical Fluids 13 (1998) 177–185

7 Priloge

7.1 Meritev notranjega premera v treh ciklih s pomočjo programske opreme Calypso 5.4.12



7.2 Rezultati meritev notranjega premera s programsko opremo Calypso.

		ZEISS Calypso				
Measurement Plan Measurement Plan 10		Date March 20, 2014				
Drawing No. * drawingno *		Time 7:01:40 am	Order BM_3			
Operator Master		CMM C32Bit	Incremental Part Number 5			
		Actual	Nominal	Upper Tol.	Lower Tol.	Deviation
	Overall Result					
	All Characteristics:	7				
	...in Tolerance:	7				
	...Out of tolerance:	0				
	...Over Warning Limit:	0				
	...Not Calculated:	0				
	Total Coord. systems:	1				
	...Not Calculated:	0				
	Total Text elements:	0				
	Diameter_Circle1	0.95608	0.90000	0.07000	-0.07000	---- 0.05608
	Diameter_Circle2	0.95729	0.90000	0.07000	-0.07000	---- 0.05729
	Diameter_Circle3	0.95703	0.90000	0.07000	-0.07000	---- 0.05703
	Average1	0.95680	0.90000	0.07000	-0.07000	---- 0.05680
	Roundness_Circle1	0.00414	0.00000	0.00500		---- 0.00414
	Roundness_Circle2	0.00256	0.00000	0.00500		--- 0.00256
	Roundness_Circle3	0.00151	0.00000	0.00500		-- 0.00151

7.3 Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO₂

7.3.1 Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO₂ pri 25°C

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	97,64	997,01	1,829	9,81	0,000154	71,5290
10	91	997,05	18,725	9,81	0,00015	65,5380
20	86	997,09	39,805	9,81	0,00015	60,6069
30	78	997,14	64,185	9,81	0,00015	53,5752
40,1	73,88	997,18	94,325	9,81	0,00015	49,1099
49,8	70,18	997,23	130,830	9,81	0,00015	44,7684
56,4	67,351	997,27	258,400	9,81	0,00015	36,6408
60	54,1	997,32	191,450	9,81	0,00015	32,1066
65,8	48,254	997,36	715,50	9,81	0,00048	33,4713
69,5	51,99	997,41	783,49	9,81	0,00048	27,3634
80	57,097	997,45	776,64	9,81	0,00048	31,0104
121	77,72	997,81	846,67	9,81	0,00048	28,8703
140	85,32	997,9	867,12	9,81	0,00048	27,4188
165,9	87,42	998,13	889,15	9,81	0,00048	23,4096
180	100,6	998,23	900,800	9,81	0,00048	24,0779
200	110,6	998,35	914,780	9,81	0,00048	22,7022

7.3.2 Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO₂ pri 45°

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	92,37	997,01	1,574	9,81	0,000154	69,49368
11,4	88,1	997,05	19,16	9,81	0,000154	65,11464
21,7	83,9	997,09	39,805	9,81	0,000154	60,70558
32	80,42	997,14	61,92	9,81	0,000154	56,84794
41,3	76,5	997,18	85,05	9,81	0,000154	52,74353
52,9	72,97	997,23	130,83	9,81	0,000154	47,789
61	70,63	997,27	145,3	9,81	0,000154	45,48715
73,5	69,55	997,32	206,45	9,81	0,000154	41,5798
82,9	70,25	997,36	264,19	9,81	0,000154	38,93391
91,8	74,9	997,41	356,7	9,81	0,000154	36,27443
100	89,5	997,45	489	9,81	0,000154	34,39379
120	36,78	998,23	661,93	9,81	0,000478	29,15061
129	40	998,23	692,73	9,81	0,000478	28,78918
150	45	998,23	743,91	9,81	0,000478	26,95005
180	51,36	998,83	790,84	9,81	0,000478	25,14456
200,000	60,250	997,900	812,680	9,81	0,000478	26,289

7.3.3 Podatki za izračun površinske napetosti sistema voda/CO₂ pri 60°C

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	89	997,01	1,5943	9,81	0,000154	66,95833
10,9	88,08	997,05	18,17	9,81	0,000154	65,16577
20,4	84,845	997,09	34,21	9,81	0,000154	61,74771
30,5	80,8	997,14	53,52	9,81	0,000154	57,62939
40,7	76,8	997,18	76,96	9,81	0,000154	53,41987
50,5	74,71	997,23	100,81	9,81	0,000154	50,62305
61,5	72,31	997,27	130,68	9,81	0,000154	47,36745
74,4	70,47	997,32	169,21	9,81	0,000154	44,11317
82,3	70,16	997,36	199,82	9,81	0,000154	42,29796
90,3	71,19	997,41	235,39	9,81	0,000154	41,00701
101,1	71,21	997,45	296,13	9,81	0,000154	37,75113
120,5	22	998,23	434,34	9,81	0,000478	29,29665
130	26,376	998,23	511,34	9,81	0,000478	30,29161
141	28,94	998,23	567,82	9,81	0,000478	29,36516
150	31,2	998,23	607,7	9,81	0,000478	28,71363
180	40	998,23	678,25	9,81	0,000478	30,12841
200	44	998,23	723,68	9,81	0,000478	28,42568

7.4 Podatki za izračun površinske napetosti sistema slanica/CO₂7.4.1 Površinske napetosti sistema slanica/CO₂ s koncent. soli 1,4 g/L pri 25°C

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	96,42	1007,59	1,829	9,81	0,000154	73,29136
10	91,23	1007,99	18,725	9,81	0,000154	68,21099
20,8	84,98	1008,43	40,09	9,81	0,000154	62,19659
32	77,16	1008,32	71,681	9,81	0,000154	54,62771
42,7	71,61	1009,42	100,14	9,81	0,000154	49,22007
50,3	67,82	1009,56	132,92	9,81	0,000154	44,94355
57,7	72,57	1010,09	164,6	9,81	0,000154	46,38018
69	49	1010,59	736,94	9,81	0,000478	31,56696
81,1	57,19	1011,11	779,21	9,81	0,000478	31,2076
91,8	62,07	1011,58	802,07	9,81	0,000478	30,59363
101	66,67	1011,98	819,99	9,81	0,000478	30,10764
120,3	75,11	1012,81	846,61	9,81	0,000478	29,35486
152,9	81,35	1014,18	879,78	9,81	0,000478	25,70618
183	82,05	1015,5	903,03	9,81	0,000478	21,69645
204	82,08	1016,09	916,87	9,81	0,000478	19,14739

7.4.2 Površinske napetosti sistema slanica/CO₂ s koncent. soli 100 g/L pri 25°C

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	89,98	1073,64	1,829	9,81	0,000154	72,89062
10,3	85,185	1074,09	19,11	9,81	0,000154	67,92485
20,1	80,85	1074,4	40,9	9,81	0,000154	63,15764
30,2	75	1074,8	66,08	9,81	0,000154	57,18588
40,8	69,03	1075,25	96,658	9,81	0,000154	51,06486
56	63,53	1075,61	164,6	9,81	0,000154	43,75347
60,1	77,74	1075,25	194,71	9,81	0,000154	51,74162
87	44,7	1077,05	793,69	9,81	0,000478	29,82791
100,9	47,82	1077,65	818,36	9,81	0,000478	29,19251
120	50	1074,4	846,61	9,81	0,000478	26,81129
155	56,8	1079,719	877,08	9,81	0,000478	27,08439
182	62,554	1080,71	902,33	9,81	0,000478	26,25047
204	72,36	1081,61	916,78	9,81	0,000478	28,04924
239	72,36	1082,96	937,77	9,81	0,000478	24,70708
290	73,1	1084,89	962,24	9,81	0,000478	21,08441

7.4.3 Površinske napetosti sistema slanica / CO₂ s koncent. soli 200 g/L pri 25°C

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	96,42	1007,59	1,829	9,81	0,000154	73,29136
10	91,23	1007,99	18,725	9,81	0,000154	68,21099
20,8	84,98	1008,43	40,09	9,81	0,000154	62,19659
32	77,16	1008,32	71,681	9,81	0,000154	54,62771
42,7	71,61	1009,42	100,14	9,81	0,000154	49,22007
50,3	67,82	1009,56	132,92	9,81	0,000154	44,94355
57,7	72,57	1010,09	164,6	9,81	0,000154	46,38018
69	49	1010,59	736,94	9,81	0,000478	31,56696
81,1	57,19	1011,11	779,21	9,81	0,000478	31,2076
91,8	62,07	1011,58	802,07	9,81	0,000478	30,59363
101	66,67	1011,98	819,99	9,81	0,000478	30,10764
120,3	75,11	1012,81	846,61	9,81	0,000478	29,35486
152,9	81,35	1014,18	879,78	9,81	0,000478	25,70618
183	82,05	1015,5	903,03	9,81	0,000478	21,69645
204	82,08	1016,09	916,87	9,81	0,000478	19,14739

7.4.4 Površinske napetosti sistema slanica/CO₂ s koncent. soli 14 g/L pri 45°C

<i>p</i> (bar)	<i>h</i> (mm)	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g</i> (m/s ²)	<i>r</i> (m)	γ (mN/m)
1	92,1	1000,5	1,574	9,81	0,000154	69,53359
11,2	88,19	1000,9	19,16	9,81	0,000154	65,43774
31	81,278	1001,8	61,92	9,81	0,000154	57,74034
45	76,142	1002,4	85,05	9,81	0,000154	52,79731
61,5	71,8	1003,4	145,3	9,81	0,000154	46,57281
83,3	71,5	1004,04	264,19	9,81	0,000154	39,98721
93,6	80,2	1000,4	366,7	9,81	0,000154	38,41455
100	89,5	1004,73	489	9,81	0,000154	34,88624
119,5	37,16	1005,53	661,93	9,81	0,000478	30,0645
152	50,9	1006,7	746,91	9,81	0,000478	31,10029
180	57,18	1008,9	790,84	9,81	0,000478	29,31538

7.4.5 Površinske napetosti sistema slanica/CO₂ s koncent. soli 100 g/L pri 45°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	γ (mN/m)
1	26	1064,839	1,574	9,81	0,000478	65,21314
11,2	25,737	1065	19,16	9,81	0,000478	63,49952
21,3	25,36	1065,683	61,92	9,81	0,000478	60,05752
36,8	24,36	1065,995	85,05	9,81	0,000478	56,39235
53,7	24,9	1066,413	145,3	9,81	0,000478	54,11895
65,7	24,8	1066,413	145,3	9,81	0,000478	53,90298
81	24,8	1066,413	264,19	9,81	0,000478	46,94561
89	24	1067,172	366,7	9,81	0,000478	39,67735
120	38,91	1068,058	661,93	9,81	0,000478	37,20196
150	39,5	1068,386	661,93	9,81	0,000478	37,79426
180	45,75	1068,729	790,91	9,81	0,000478	29,90404
200	50,99	1069,484	790,84	9,81	0,000478	33,41616

7.4.6 Površinske napetosti sistema slanica/CO₂ s koncent. soli 200 g/L pri 45°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	ρ_w (kg/m ³)	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	γ (mN/m)
1	29,53	1145,37	1,6704	9,81	0,000478	79,61214
10	28,4	1145,704	17,349	9,81	0,000478	75,55457
20	27,415	1146,076	36,343	9,81	0,000478	71,7448
30	26,864	1146,446	57,412	9,81	0,000478	68,99971
40	26,54	1146,816	81,195	9,81	0,000478	66,7068
50	25,25	1147,185	108,69	9,81	0,000478	61,86779
60	24,63	1147,554	141,61	9,81	0,000478	58,46629
70	24,44	1147,922	183,2	9,81	0,000478	55,64068
80	25,12	1148,289	241,05	9,81	0,000478	53,77176
90	27,65	1148,656	337,51	9,81	0,000478	52,88792
100	28,18	1149,022	498,25	9,81	0,000478	43,23997
120	28,36	1149,752	657,74	9,81	0,000478	32,89895
150	28,19	1150,842	741,97	9,81	0,000478	27,17673
180	34,94	1151,925	789,24	9,81	0,000478	29,84663
200	39,01	1152,645	812,69	9,81	0,000478	31,22012

7.4.7 Površinske napetosti sistema slanica/CO₂ s koncent. soli 14 g/L pri 60°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	<i>ρ_w (kg/m³)</i>	<i>ρ_{CO₂} (kg/m³)</i>	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	<i>γ (mN/m)</i>
1	89	1000,5	1,5943	9,81	0,000154	67,1931
9,9	87,33	1000,9	18,17	9,81	0,000154	64,86533
30,4	80,94	1000,9	53,52	9,81	0,000154	57,95921
41,6	76,63	1002,4	76,96	9,81	0,000154	53,60406
61,2	71,77	1003,4	130,68	9,81	0,000154	47,34653
81	69,86	1004,04	199,82	9,81	0,000154	42,46999
101	74,65	1004,73	296,13	9,81	0,000154	39,98428
120	87,97	1005,53	434,34	9,81	0,000154	37,97767
150	29,36	1006,7	607,7	9,81	0,000478	27,61508
180	30	1008,9	678,25	9,81	0,000478	23,38068

7.5 Podatki za izračun gostote in površinske napetosti sistema PEG/CO₂

7.5.1 Podatki za izračun gostote sistema PEG 200/CO₂ pri 40°C

<i>p (bar)</i>	<i>m total</i>	<i>m clean</i>	<i>m</i>	<i>V (mL)</i>	<i>ρ (kg/m³)</i>
1	186,5827	186,1559	0,4268	0,38143	1118,9356
20	186,5827	186,156	0,4267	0,38143	1118,6735
40	186,5882	186,1562	0,432	0,38143	1132,5684
60	186,5816	186,1529	0,4287	0,38143	1123,9168
100	186,5698	186,1529	0,4169	0,38143	1092,9809
120	186,5723	186,156	0,4163	0,38143	1091,4079
140	186,5729	186,1562	0,4167	0,38143	1092,4566
160	186,5732	186,1539	0,4193	0,38143	1099,2730
180	186,571	186,1527	0,4183	0,38143	1096,6513
200	186,572	186,1539	0,4181	0,38143	1096,1270

7.5.2 Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 200/CO₂ pri 40°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	<i>ρ_w (kg/m³)</i>	<i>ρ_{CO₂} (kg/m³)</i>	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	<i>γ (mN/m)</i>
1	17,805	1118,936	1,574	9,81	0,000478	47,06215
10	17,771	1123,917	19,16	9,81	0,000478	46,44318
20,5	17,166	1092,457	39,805	9,81	0,000478	42,75955
30	16,149	1163,917	61,92	9,81	0,000478	42,13634
40,1	15,061	1132,568	85,05	9,81	0,000478	37,38116
60	12,795	1123,917	145,3	9,81	0,000478	29,72314
80	12,695	1092,457	264,19	9,81	0,000478	24,96242
90,9	13,89	1099,273	356,7	9,81	0,000478	24,4603
100	15,9	1096,651	489	9,81	0,000478	22,87962
121	16,401	1096,127	661,93	9,81	0,000478	16,85865
150	16,979	1099,273	743,91	9,81	0,000478	14,27932
180	17,888	1096,651	790,84	9,81	0,000478	12,93998

7.5.3 Podatki za izračun gostote sistema PEG 200/CO₂ pri 60°C

<i>p (bar)</i>	<i>m total</i>	<i>m clean</i>	<i>m</i>	<i>V (mL)</i>	<i>ρ (kg/m³)</i>
1	186,5614	186,143	0,4184	0,381434	1096,913
20,7	186,5601	186,143	0,4171	0,381434	1093,505
40	186,5571	186,14	0,4171	0,381434	1093,505
60	186,5527	186,1422	0,4105	0,381434	1076,202
80,4	186,5545	186,1408	0,4137	0,381434	1084,592
99,9	186,5585	186,1431	0,4154	0,381434	1089,048
120,2	186,5528	186,1441	0,4087	0,381434	1071,483
141,2	186,5536	186,1438	0,4098	0,381434	1074,367
159,4	186,559	186,1461	0,4129	0,381434	1082,494
179,6	186,5555	186,1436	0,4119	0,381434	1079,872

7.5.4 Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 200/CO₂ pri 60°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	<i>ρ_w (kg/m³)</i>	<i>ρ_{CO₂} (kg/m³)</i>	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	<i>γ (mN/m)</i>
1	15,604	1108,5	1,5943	9,81	0,000478	42,81241
20,5	14,731	1107	34,21	9,81	0,000478	39,19602
40,1	11	1102	76,96	9,81	0,000478	28,072
60	9,215	1097	130,68	9,81	0,000478	22,23361
80	8,524	1096,5	199,82	9,81	0,000478	19,11171
100	8,624	1095,5	296,13	9,81	0,000478	17,23371
121	10	1095	434,34	9,81	0,000478	16,47273
150	10	1095	607,7	9,81	0,000478	12,15022
180	9,98	1096	678,25	9,81	0,000478	10,39558

7.5.5 Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 400/CO₂ pri 40°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	<i>ρ_w (kg/m³)</i>	<i>ρ_{CO₂} (kg/m³)</i>	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	<i>γ (mN/m)</i>
1	15,904	1125	1,574	9,81	0,000478	42,31039
20,5	13,402	1127	39,805	9,81	0,000478	34,5682
40,1	8,312	1125	85,05	9,81	0,000478	20,65528
60	8,635	1117,5	145,3	9,81	0,000478	20,04589
80	8,626	1107	264,19	9,81	0,000478	17,3602
100	8,382	1106	489	9,81	0,000478	12,356
121	8,617	1108	661,93	9,81	0,000478	9,178739
150	8,127	1112	743,91	9,81	0,000478	7,151272
180	7,784	1113,5	790,84	9,81	0,000478	6,009175

7.5.6 Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 400/CO₂ pri 60°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	<i>ρ_w (kg/m³)</i>	<i>ρ_{CO₂} (kg/m³)</i>	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	<i>γ (mN/m)</i>
1	15,604	1108,5	1,5943	9,81	0,0005	42,81241
20,5	14,731	1107	34,21	9,81	0,0005	39,19602
40,1	11	1102	76,96	9,81	0,0005	28,072
60	9,215	1097	130,68	9,81	0,0005	22,23361
80	8,524	1096,5	199,82	9,81	0,0005	19,11171
100	8,624	1095,5	296,13	9,81	0,0005	17,23371
121	10	1095	434,34	9,81	0,0005	16,47273
150	10	1095	607,7	9,81	0,0005	12,15022
180	9,98	1096	678,25	9,81	0,0005	10,39558

7.5.7 Podatki za izračun gostote sistema PEG 600/CO₂ pri 40°C

<i>p (bar)</i>	<i>m total</i>	<i>m clean</i>	<i>m</i>	<i>V (mL)</i>	<i>ρ (kg/m³)</i>
1	186,682	186,2469	0,4351	0,3814	1140,797
19,9	186,6843	186,2458	0,4385	0,3814	1149,712
41,3	186,7002	186,25	0,45021	0,3814	1180,414
61	186,6995	186,2521	0,4474	0,3814	1173,047
83	186,6985	186,2544	0,4441	0,3814	1164,394
100	186,6923	186,2483	0,444	0,3814	1164,132
121	186,6906	186,2556	0,435	0,3814	1140,535
140	186,688	186,252	0,436	0,3814	1143,157
160	186,6914	186,2528	0,4386	0,3814	1149,974
180	186,6954	186,2467	0,4487	0,3814	1176,455

7.5.8 Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 600/CO₂ pri 40°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	<i>ρ_w (kg/m³)</i>	<i>ρ_{CO₂} (kg/m³)</i>	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	<i>γ (mN/m)</i>
1	16,587	1140,797	1,574	9,81	0,000478	44,72964
20,5	14,666	1149,712	39,805	9,81	0,000478	38,57961
40,1	12,325	1180,414	85,05	9,81	0,000478	32,06202
60	10,689	1173,047	145,3	9,81	0,000478	26,14063
80	10,7889	1164,394	264,19	9,81	0,000478	23,10745
100	12,151	1164,132	489	9,81	0,000478	19,48613
121	10,111	1140,535	661,93	9,81	0,000478	11,52467
150	8,3	1143,157	743,91	9,81	0,000478	7,918528
180	7,59	1149,974	790,84	9,81	0,000478	6,525105

7.5.9 Podatki za izračun gostote sistema PEG 600/CO₂ pri 60°C

<i>p (bar)</i>	<i>m total</i>	<i>m clean</i>	<i>m</i>	<i>V (mL)</i>	<i>ρ (kg/m³)</i>
1	186,623	186,1945	0,4285	0,3814	1123,492
21	186,623	186,1935	0,4295	0,3814	1126,114
42,8	186,6253	186,193	0,4323	0,3814	1133,456
61,9	186,6226	186,1968	0,4258	0,3814	1116,413
79,8	186,6252	186,1938	0,4314	0,3814	1131,096
103,4	186,6227	186,1936	0,4291	0,3814	1125,066
122,5	186,6231	186,1963	0,4268	0,3814	1119,035
140,5	186,6253	186,196	0,4293	0,3814	1125,59
160,4	186,6256	186,1938	0,4318	0,3814	1132,145
178	186,6274	186,1964	0,431	0,3814	1130,047

7.5.10 Podatki za izračun površinske napetosti sistema PEG 600/CO₂ pri 60°C

<i>p (bar)</i>	<i>h (mm)</i>	<i>ρ_w (kg/m³)</i>	<i>ρ_{CO₂} (kg/m³)</i>	<i>g (m/s²)</i>	<i>r (m)</i>	<i>γ (mN/m)</i>
1	15,18	1123,492	1,5943	9,81	0,000478	40,34845
20,5	11,897	1126,114	34,21	9,81	0,000478	30,86503
40,1	10,412	1133,456	76,96	9,81	0,000478	26,18571
60	9,049	1116,413	130,68	9,81	0,000478	21,28175
80	7,464	1131,096	199,82	9,81	0,000478	16,64525
100	5,732	1125,066	296,13	9,81	0,000478	11,44989
121	6,406	1119,035	434,34	9,81	0,000478	10,53952
150	6,631	1125,59	607,7	9,81	0,000478	8,245091
180	6,561	1132,145	678,25	9,81	0,000478	7,151759

8 Življenjepis



OSEBNI PODATKI Kravanja Gregor

Travnerjeva ulica 4, 2000 Maribor (Slovenija)

0038641 908 199

gregor.kravanja@gmail.com

Spol Moški | Datum rojstva 3/4/1990 | Državljanstvo slovensko

ŽELENO PODROČJE DELA magister inženir kemijske tehnologije

DELOVNE IZKUŠNJE

9/2013–9/2014 **Univerzitetni študentski časopis Spekter**
 Študentska organizacija univerze v Mariboru, (Slovenija)
 Zadolžen za rubriki Znanost in tehnika ter Arhitektura

IZOBRAŽEVANJE IN USPOSABLJANJE

10/2012–9/2014 **magister inženir kemijske tehnologije**
 Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Maribor
 Smetanova ul. 17, Maribor

10/2009–9/2012 **univ. dipl. ing. kemijske tehnologije**
 Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo v Mariboru
 Smetanova 17, SI-2000 Maribor (Slovenija)

6/2014–8/2014 **Praktično usposabljanje**
 Morska biološka postaja Piran, enota - Nacionalnega inštituta za biologijo (MBP NIB)
 Fornače 41, 6330 Piran, Slovenija

KOMPETENCE

Materni jezik slovenščina

Drugi jeziki

	RAZUMEVANJE		GOVORJENJE		PISNO SPOROČANJE
	Slušno razumevanje	Bralno razumevanje	Govorno sporazumevanje	Govorno sporočanje	
angleščina	C1	C1	B2	B2	B2
nemščina	B1	B1	A2	A1	A1
hrvaščina	B2	B1	B1	B1	A2

Stopnja: A1/A2: Osnovni uporabnik - B1/B2: Samostojni uporabnik - C1/C2: Usposobljeni uporabnik

Komunikacijske kompetence	Komunikacijske veščine (član študentskega sveta FKKT UM)
Organizacijske/vodstvene kompetence	Predstavnik študentov v senatu FKKT UM
Strokovne kompetence	Superkritični fluidi (raziskovanje)
Računalniške kompetence	Dobro poznavanje računalniškega paketa MS Office (Word, PowerPoint, Excel). Poznavanje računalniškega programa The General Algebraic Modeling System (GAMS).
Druge kompetence	Napredni potapljač (Advanced Open Water Diver) Vozniško dovoljenje B kategorije