

UNIVERSITATEA TEHNICA TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

ing. PODE VASILE

**CONTRIBUTII LA OBTINEREA SI CARACTERIZAREA
PURTATORILOR DE CALDURA PE BAZA DE DITOLILMETAN SI
FLUIDE MAGNETICE**

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific:

Prof.Dr.Chim. CAROL CSUNDERLIK

TIMISOARA
1993

C U P R I N S

	pag.
1. Introducere	1
2. Agenti de transfer de căldură, clasificare, metode de obtinere, proprietăți termice.	4
2.1. Purtători de căldură anorganici	5
2.2. Purtători de căldură organici	6
2.3. Cercetări originale privind sinteza purtătorilor de căldură pe bază de ditolilmetan	31
2.3.1. Studii privind sinteza purtătorilor de căldură pe bază de ditolilmetan în prezenta H_2SO_4	31
2.3.2. Determinări experimentale privind sinteza ditolil- metanului în prezenta altor catalizatori acizi.	55
2.3.3. Sinteze pentru obtinerea ditolilmetanului la presiune	56
3. Determinarea experimentală a coeficientilor de transfer termic la fierberea solutiilor toluenice de ditolilmetan	61
3.1. Descrierea instalatiei experimentale.	61
3.2. Determinarea coeficientilor de transfer de căldură la fierberea solutiilor de ditolilmetan.	64
4. Fluidele magnetice - o nouă clasă de purtători de căldură.	84
4.1.1. Influenta solventului	87
4.1.2. Influenta stabilizantului	87
4.1.3. Influenta temperaturii	89
4.2. Proprietățile fluidelor magnetice	95
4.2.1. Reologia fluidelor magnetice	96
4.2.2. Conductibilitatea termică și capacitatea calorică.	103
4.3. Aplicații ale lichidelor magnetice	108
4.3.1. Intensificarea transferului de căldură la fluide magnetice	110
4.3.2. Studiul experimental al absorbției luminii în flui- dele magnetice	117
4.3.3. Evidențierea aglomeratelor într-un fluid magnetic prin măsurători de absorbție a luminii	121

4.3.4.	Lichidele magnetice - purtători de căldură în captarea energiei solare	123
4.4.	Lichidele magnetice - agenți termici de perspectivă.	129
4.5.	Obținerea fluidelor magnetice la scară pilot	131
4.5.1.	Descrierea procesului tehnologic	134
5.	Stabilitatea termică a purtătorilor de căldură.	141
5.1.	Stabilitatea termică a purtătorilor de căldură organici	141
5.2.	Stabilitatea termică a fluidelor magnetice	162
6.	Concluzii	177

1. INTRODUCERE

În multe procese din industria chimică și alte industrii înrudite sunt necesare temperaturi ridicate. Pentru ca la aceste temperaturi procesul să decurgă favorabil este necesar ca în afara de atingerea temperaturii dorite și a unui schimb de căldură, să se asigure posibilitatea menținerii acesteia în limite cât mai exacte precum și o constantă a încălzirii produselor.

Încalzirea și răcirea rațională a aparatului constituie una din preocupările principale ale ingineriei chimice. Rareori încălzirea se face prin ardere completă sau incompletă cu aer sau oxigen a unor reactanți sau a combustibilului amestecat în acest scop cu materialul încălzit.

În marea majoritate a cazurilor încălzirea se face cu ajutorul unui agent purtător de căldură care preia energia termică de la o sursă de căldură, o transportă la locul dorit și o cedează prin răcire sau schimbare de fază.

Numeroase procese din industria chimică necesită menținerea unor temperaturi de 300 °C și mai înalte. Folosirea în acest caz a aburului saturat este neeconomică din cauza presiunilor înalte care sunt necesare (la 250 °C presiunea de saturatie este 40 ata, la 350 °C - 168 ata) ceea ce necesită aparatură pretentioasă, costisitoare și periculoasă în exploatare.

Dezvoltarea industriei nucleare a ridicat probleme speciale, cu privire la agenții purtători de căldură, astfel apar substanțele organice deosebit de stabile din punct de vedere termic, metalele alcaline, amalgamuri, etc.

Încalzirea și menținerea temperaturii dorite necesită deci agenți purtători de căldură cu caracteristici fizice, chimice și termice bine stabilite și cunoscute.

Cu agenți de transfer de căldură organici se poate atinge un interval de temperatură de până la 400 °C fără presiune sau cu o ușoară suprapresiune.

Lichidele magnetice prin proprietatile deosebite pe care le prezinta constituie agenti termici de perspectiva.

Prezenta fazei solide in lichidul magnetic mareste conductivitatea termica, deoarece conductivitatea termica a solidelor depaseste de doua ori pe cea a agentilor lichizi folositi.

Posibilitatea de a intensifica transferul de caldura cu ajutorul cimpului magnetic a condus la cercetari asupra schimbului termic convectiv in lichidele magnetice.

Stabilitatea termica ridicata a lichidelor magnetice se poate obtine prin alegerea unui anumit stabilizator de natura polimerica

Utilizarea lichidelor magnetice ca agenti termici este limitata de proprietatile lichidului de baza si a stabilizatorului.

Prin realizarea unor lichide magnetice folosind ca lichid de baza purtatori de caldura organici se mareste intervalul de temperatura in care pot sa fie folositi.

Prezenta lucrare este rezultatul cercetarilor facute de autor pentru acumularea de noi date privind obtinerea si caracterizarea purtatorilor de caldura organici pe baza de ditolilmetan si a fluidelor magnetice in ideea folosirii lor ca agenti de transfer termic. Este alcatuita din sase capitole. Capitolul 1 contine introducerea. In capitolul 2, pe baza informatiilor din literatura se prezinta o clasificare a purtatorilor de caldura cu precizarea metodelor de obtinere, proprietatilor termice si domeniilor de utilizare. Sint prezentate cercetarile originale privind obtinerea purtatorilor de caldura pe baza de ditolilmetan in cataliza acida si caracterizarea produselor obtinute.

Capitolul 3 se refera la determinarea experimentală a coeficientilor de transfer termic la fierberea solutiilor toluenice de ditolilmetan, date necesare pentru proiectarea termica a utilajului de concentrare prin evaporare.

In capitolul 4 sint prezentate lichidele magnetice ca potentiali agenti de transfer termic, fiind studiate obtinerea la nivel de pilot, intensificarea transferului de caldura la fluide magnetice prin folosirea unui cimp magnetic variabil, absorbtia luminii

pentru evidentierea aglomeratelor si utilizarea lor in captarea energiei solare.

Capitolul 5 trateaza problema stabilitatii termice a purtatorilor de caldura organici si lichidelor magnetice, propunindu-se metode noi pentru studiul stabilitatii termice.

Capitolul 6 al lucrarii este rezervat concluziilor generale care se desprind din continutul lucrarii precum si contributiilor originale.

Mulumesc calduros pentru sprijinul acordat D-lui Prof.Dr.Ing.ZENO GROPSIAN in initierea cercetarilor lucrarii si D-lui.Prof.Dr.Chim.CAROL CSUNDERLIK la finalizarea prezentei teze.

Mulumesc sincer colegilor de la disciplina de Aparate si tuturor celor care intr-un fel sau altul m-au ajutat in elaborarea tezei.

2. AGENTI DE TRANSFER DE CALDURA CLASIFICARE, METODE DE OBTINERE, PROPRIETATI TERMICE

Sint substante care preiau energia termica de la o sursa de caldura, o transporta la locul dorit si o cedeaza prin racire sau schimbare de faza.

Utilizarea agentilor de transfer de caldura se justifica doar atunci cind interpunerea intre sursa de caldura si mediul ce trebuie incalzit justifica investitia suplimentara si reducerea gradientului termic:

- incalzirea de la o sursa a mai multor consumatori
- menajarea mediului prin realizarea unei incalziri uniforme
- regenerarea mediului de incalzire (racire)
- circuitul intermediar se impune din cauze de siguranta (la centralele nucleare)

Proprietatile care se cer unui agent de transfer termic sint multiple - vom descrie in continuare proprietatile unui astfel de agent ideal:

a) - stabilitate chimica in intregul domeniu de utilizare (presiune, temperatura)

b) - proprietati avantajoase: viscozitate joasa, conductibilitate termica buna, capacitate calorica mare

c) temperatura de solidificare joasa, pe cit posibil sub temperatura ambianta minima

d) sa nu fie combustibil. Temperatura de aprindere sa fie pe cit posibil peste temperatura de lucru, temperatura de autoaprin- dere in aer sau in apa sa fie in mod strict peste temperatura maxima de lucru

- e) sensibilitate redusa fata de aer sau apa
- f) sa fie netoxic, sa nu irite, sa nu fie rau mirositor
- g) costuri reduse de achizitie, intretinere, completare
- h) sa fie necoroziv
- i) sa se poata distruge usor dupa ce s-a epuizat
- j) presiunea de vapori redusa
- k) entalpia de vaporizare sa fie cit mai mare (in cazul in care se foloseste cu schimbarea starii de agregare)

Fata de aceasta lista de proprietati ale agentului de transfer termic, ideal, toti agentii uzuali se abat in mai multe privinte astfel incit alegerea unui agent de transfer termic constituie intotdeauna un compromis: care dezavantaje sint cit de cit suportabile.

Literatura indica numeroase substante care s-au propus a fi folosite ca purtatori de caldura, atat substante organice cit si anorganice.

2.1 PURTATORI DE CALDURA ANORGANICI

La temperaturi mai inalte de 300°C se folosesc bai de saruri topite sau de amestecuri de saruri. Cel mai frecvent folosit este amestecul format din azotit de sodiu 40 %, azotat de sodiu 7 % și azotat de potasiu 53 % cu punct de topire 142°C .

Se mai foloseste amestecul echimolecular de azotat de sodiu si potasiu cu punctul de topire 119°C . In cazul pătrunderii unei substante organice in aceste bai exista pericol de explozie.

Pentru obtinerea temperaturilor inalte se mai pot folosi si baile metalice. Cel mai des utilizate sint aliajele Wood si Rose cu punctele de topire 60 si respectiv 94°C . Inconvenientul acestor purtatori de caldura este greutatea specifica mare si convectiona proasta. In SUA exista si instalatii incalzite cu vapori de mercur.

Pe langa inconvenientele aratate mai sus si pretul ridicat, acesta este si toxic, de aceea nu este recomandat pentru a fi folosit ca purtator de caldura.

Cele mai bune din calitatile necesare unui bun agent de transfer le reuneste apa: necombustibila, netoxica, stabilitate chimica remarcabila, nu exista temperatura limita de utilizare. Alte avantaje deriva din larga disponibilitate cit si din multipla intrebuintare, care face ca sa existe o experienta inegalabila din punct de vedere al actiunii corozive, datelor fizico-chimice si de proiectare. Are totusi doua dezavantaje majore: intervalul de stare lichida relativ redus, tensiune de vapori mare, punct de congelare relativ ridicat.

2.2 PURTATORI DE CALDURA ORGANICI

O serie de substante organice, datorita proprietatilor lor sint folosite ca agenti de transfer termic.

Vom da in continuare o descriere succinta a celor mai importanti agenti de transfer termic organici utilizati in diverse ramuri indicind pe langa unele proprietati fizice si chimice si proprietati legate de utilizarea lor ca agenti de transfer cit si unele aprecieri privind frecventa de intrebuintare, modul de obtinere.

Difilul

Este cel mai intrebuintat dintre toti agentii de transfer organici de sinteza. El este produs de diverse firme sub denumirile de Dyphyl (BASF), Dowtherm A. (DOW, I.C.I) Santotherm VF (Monsanto), Gilotherm DO (Rhono Progil), Thermex, amestec difenilic (C.S.I.).

In toate cazurile este vorba de amestecul eutectic al componentelor difenil (26,5 %) si difeniloxid (73,5 %). Este vorba de un amestec sintetic a doua componente obtinute separat.



Bifenilul se foloseste ca agent de racire a reactoarelor nucleare de mare putere datorita urmatoarelor avantaje: o remarcabila stabilitate la radiatii gama si o mare putere de a absorbi diferitele radiatii ce apar in timpul reactiilor nucleare [1], [2], [3].

Proprietatile principale ale difeniloxidului sint: punct de topire 27 °C, punct de fierbere 259 °C la presiune normala, la temperatura ambianta este o masa cristalina sticloasa cu miros caracteristic de muscata.

Utilizarea principala este cea de componenta de baza in amestecuri de purtatori de caldura organici [4], [5], [6].

In tehnica energiei nucleare difeniloxidul poate servi drept mediu de lucru in turbine si reactoare.

Ambele componente sint foarte stabile la temperatura inalta. De aici rezulta si o deosebita stabilitate a amestecului difeniloxid-bifenil. Cea mai remarcabila calitate a agentului de transfer termic difil este stabilitatea sa termica, aceasta permite ca in instalatiile cu difil sa se atinga 400 °C (in filmul aderent chiar 410 °C) cu aproximativ 30 - 50 °C mai mult decit alti agenti de transfer termic organici. Aceasta calitate se manifesta si in timpul de utilizare al agentului de transfer: la 340 - 350 °C el poate fi utilizat un timp indelungat, care se poate extinde asupra a citiva ani, la 400 °C poate functiona cu siguranta cel putin un an.

In cazul in care se evita supraincalziri locale, se asigura si o circulatie buna a agentului, se poate imbunatati timpul de serviciu al unei umpluturi de difil. Sub influenta temperaturii inalte difilul se inchide la culoare in scurt timp fara ca aceasta sa afecteze celelalte proprietati ale agentului de transfer. In

timp se formeaza sub influenta temperaturii inalte, a contactului cu metalul compusi de polimerizare, cu masa moleculara ridicata insa perfect solubili in restul amestecului.

Efectul polimerizarii partiale este cresterea in viscozitate a amestecului cu efectele indirecte nedorite: cresterea grosimii filmului aderent, inrautatarea coeficientului de transfer termic etc., aparitia in ultima instanta a depunerilor de cocs. Se apreciaza ca se poate tolera un grad de polimerizare de 5-10% fara reducerea performantelor agentului.

Un alt avantaj deosebit al difilului il constituie posibilitatea utilizarii lui atat ca agent lichid la presiune normala pina la 255 °C sau sub presiune pina la 400 °C, deasemenea in stare de vapori la presiunea variabila intre cea normală și 6-7 ata. Avantajul utilizarii sub forma de vapori este legat de cantitatea mult mai mica necesara ca umplutura a instalatiei pe de o parte, pe de alta parte se asigura un coeficient de transfer termic mult mai bun.

Dintre avantajele agentului termic difil mai enumeram: larga lor raspindire garanteaza un nivel ridicat al experientei. Amintim ca inca din 1950 in SUA au functionat 400 de instalatii cu difil. De importanta mare in exploatare este si faptul ca difilul nu are tendinta de murdarire a instalatiei, de a forma depuneri organice ce reduc coeficientul de transfer termic si necesita manopera multa pentru operatii de spalare-uscare.

Tot ca avantaj se poate cita toxicitatea redusa a amestecului, faptul ca nu s-au putut consemna efectele de lunga durata asupra sanatatii oamenilor ce vin in contact cu acest agent, reactii alergice.

Agentul de transfer epuizat se poate regenera prin distilare sau se poate arde intr-o instalatie cu un arzator adecvat, realizindu-se astfel dezideratul de a nu polua mediul ambiant cu

deseuri.

Diphyl DT este un amestec de izomeri de Dimethyl-Diphenyloxid [7], fiind un lichid clar, usor galbui care prin folosire se coloreaza foarte repede. Temperatura de fierbere la 760 mmHg 284-286 °C. Nu este higroscopic si nici miscibil cu apa, temperatura de inflamabilitate este peste 100 °C, de aceea se poate transporta fara pericol.

Temperatura maxima de folosire 330 °C, iar temperatura in film sa nu depaseasca 340 °C.

Tabelul 2.1

Temperatura t	Presiune p	Densitate		Entalpia lichidului i'	Caldura de condensare r	Entalpia vapori- lor i''
		lichid ρ'	vapori ρ''			
°C	bar	kg/m ³	kg/m ³	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg
20		1062		0	369,5	369,5
40		1046		33,0	362,8	395,8
60	0,00084	1029	0,0045	66,4	357,0	423,4
80	0,00258	1013	0,00133	101,6	348,2	449,8
100	0,00698	996	0,0347	137,1	344,0	481,1
120	0,0169	979	0,0812	173,9	337,7	511,6
140	0,0375	962	0,1727	211,9	331,1	543,0
160	0,0765	945	0,3406	250,4	324,8	575,2
180	0,146	927	0,6301	290,5	317,7	608,2
200	0,262	909	1,097	331,1	310,6	641,7
220	0,446	892	1,815	372,9	303,0	675,9
240	0,725	873	2,882	415,5	295,1	710,6
260	1,13	855	4,400	459,0	286,7	745,7
280	1,71	836	6,517	503,7	278,0	781,7
300	2,48	818	9,339	549,3	268,4	817,7
320	3,52	798	13,16	596,1	258,0	854,1
340	4,85	779	17,98	643,3	246,6	889,9
360	6,54	759	24,23	692,2	233,7	925,9
380	8,64	738	32,19	741,5	219,5	961,0
400	11,1	717	42,35	792,1	203,1	995,2

Stabilitatea termica a Diphyl DT este mai mica decit a Diphylului, deasemenea temperatura maxima de folosire este mai mica.

Se recomanda schimbarea lui cind s-au format 30-35 % compusi

de descompunere. Produsul epuizat nu se poate regenera, el trebuie sa fie ars cu un volum de aer foarte mic.

Continuare Tabel 2.1

Caldura specifica c	Conducti- vitate termica λ	Viscozitate		Pr
		dinamica η	cinematica ν	
kJ/kg·K	W/m·K	$\frac{\text{kps}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-6}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 10^{-6}$	-
1,55	0,138	438	4,05	48,1
1,65	0,136	257	2,41	30,6
1,74	0,132	176	1,68	22,7
1,81	0,130	131	1,27	17,9
1,87	0,126	101	0,942	14,6
1,92	0,124	79,8	0,801	12,1
1,96	0,121	64,7	0,660	10,3
2,00	0,118	54,1	0,568	8,96
2,03	0,115	46,1	0,487	7,99
2,06	0,111	39,9	0,431	7,21
2,10	0,109	34,7	0,383	6,54
2,13	0,106	30,4	0,343	5,98
2,17	0,103	27,0	0,310	5,57
2,22	0,100	23,8	0,279	5,16
2,26	0,097	21,0	0,254	4,78
2,31	0,094	18,9	0,232	4,56
2,37	0,092	17,2	0,217	4,47
2,43	0,088	15,9	0,206	4,41
2,50	0,086	15,1	0,201	4,37
2,57	0,082	14,3	0,196	4,35

In tab.2.1 si tab.2.2 redau proprietatile pentru Diphyl si Diphyl DT.

Diphyl DT are viscozitate mica la temperatura scazuta, deci se poate folosi si iarna. Coeficientul de dilatare termica mare si viscozitatea mica permit construirea unor instalatii ieftine.

La curgere turbulenta, la temperatura medie a lichidului de 100 °C, viteza de curgere este numai de 1 m/s si diametru interior al tevii de 0,1 m, rezulta un coeficient partial de transmitere a caldurii de 700 W/m²K, iar la 300 °C in aceleasi conditii se ob-

tine $1050 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Tabelul 2.2

Temperatura t	Presiune p	Densitate ρ'	Entalpia lichidu- lui i'	Caldura specifi- ca a li- chidului c	Coef. de conductiv. termica a lichidului λ
$^{\circ}\text{C}$	bar	kg/m^3	kJ/kg	$\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$	$\text{W/m}\cdot\text{K}$
-20		1067	-30,0	1,45	0,138
0		1051	0	1,51	0,136
20		1035	30,9	1,58	0,133
40		1019	62,7	1,64	0,130
60		1002	96,1	1,70	0,127
80		986	131,6	1,76	0,125
100		970	167,2	1,82	0,123
120		954	202,7	1,87	0,119
140	0,0148	938	242,4	1,93	0,116
160	0,0325	922	280,0	1,98	0,114
180	0,064	906	319,7	2,03	0,111
200	0,124	890	363,6	2,07	0,108
220	0,224	874	403,8	2,12	0,106
240	0,364	858	445,9	2,16	0,103
260	0,609	842	491,1	2,20	0,100
280	0,937	826	535,9	2,24	0,097
300	1,48	810	579,3	2,28	0,094
320	2,24	794	624,5	2,32	0,092
340	3,10	778	673,8	2,35	0,089

Continuare Tabel 2.2

Viscozitate		Pr
dinamica	cinematica	
η	ν	
$\frac{\text{kps}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-6}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 10^{-6}$	-
6635	61	682
1500	14	164
665	6,3	77,1
353	3,4	43,8
235	2,3	30,7
161	1,6	22,2
110	1,2	17,4
97,3	1,0	14,9
78,4	0,82	12,8
63,9	0,68	10,9
53,6	0,58	9,55
46,3	0,51	8,72
40,1	0,45	7,89
35,9	0,41	7,36
32,6	0,38	7,06
31,2	0,37	7,03
28,9	0,35	6,88
27,5	0,34	6,82
26,2	0,33	6,76

Pentru transfer de caldura de la o teava orizontala cu diametrul de 0,01 m la o diferenta de temperatura intre peretele incalzit si lichid de 50 °C si la temperatura medie a lichidului de 250 °C se obtine $\alpha = 273 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Uleiuri minerale

Sint cele mai utilizate ca agenti de transfer organici nesintetici. Sint fractiuni petroliere din țiteiuri sarace in sulf cu un interval de fierbere intre 240-380 °C . Temperatura de aprinde-re este relativ joasa, incepind cu 60 °C. Stabilitatea termica este mai redusa. Prin utilizare la temperaturi mai inalte (250 °C si peste) au loc procese de cracare cu formare de componente mai usoare si mai grele. Cele grele se transforma in gudroane si apoi

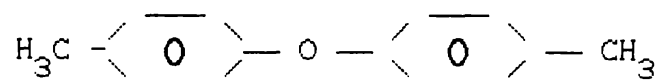
in depuneri solide de cocs.

Desi relativ viscoase (la temperatura ambianta) la temperaturile de utilizare are viscozitatea mai mica decit cea a apei, atingindu-se coeficienti de transfer de caldura de pina la $2000 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Deoarece uleiurile minerale sint probabil cei mai uzuali agenti termici, fiind folositi atat pe instalatii mici dar si foarte mari, exista o experienta apreciabila in legatura cu acest agent, date referitoare la proiectarea instalatiilor, la inrautatarea transferului termic datorita depunerilor etc.

Ditolileterul

Introducerea in molecula de difenileter a doua grupari de metil da nastere la o serie de 6 izomeri de pozitie: o-o, o-m, o-p, m-m, m-p, p-p. Spicuim spre ilustrare structura izomerului p-p-ditolileter.

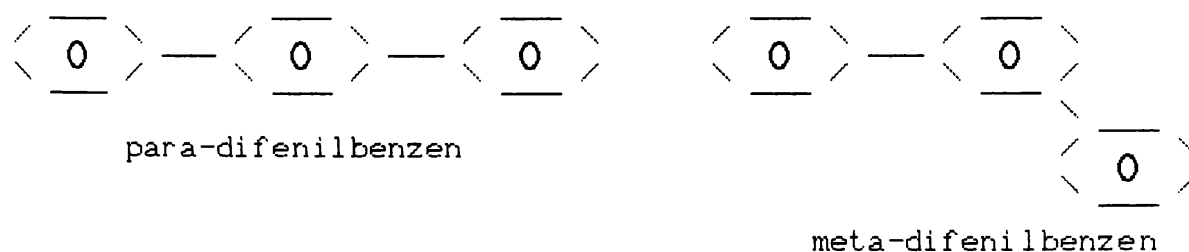


Se obtine dupa o tehnologie asemanatoare difenileterului (component de baza al difilului) din amestecuri de crezoli si amestecuri de clor-tolueni prin reactie in conditii alcaline sau prin metilarea difenileterului. Fiind un amestec de izomeri, iar asupra fiecarui izomer existind un efect de reducere a punctului de congelare analog cu cel observat la perechea benzen (+5), toluen (-95), este usor de inteles ca ditolileterii vor avea o buna comportare la temperatura joasa; au punctul de solidificare -54°C si pot fi folosite pina la temperatura de -30°C . Efectul gruparilor metil se manifesta si asupra punctului de fierbere, care urca de la 256 la difenileter la 285°C al amestecului de ditolileteri.

Aceasta permite utilizarea agentului cu presiune moderata 2-3 atm pina la temperatura maxima. Temperatura maxima de utilizare este de 330 °C in masa, 340 °C in stratul limita. Reducerea temperaturii de descompunere este de asemenea un efect al gruparilor metil, care devin centre de reactie.

Terfenili

Amestecuri aromatice polinucleare cu 3 si 4 nuclee legate intre ele, nucleele fiind izolate. Sint posibili diversi izomeri de pozitie.



Se obtin ca produse secundare in reactia de cracare termocatalitica a benzenului la difenil [8].

Reactia dintre: 1,2 - difenil - ciclopropenil - cation si ciclopropena in MeCN la 0 °C da o-terfenil ($\eta = 44 \%$) [9].

p-Terfenil s-a obtinut prin sublimare din reziduurile de la piroliza petrolului ce contine p-terfenil. Impuritatile uleioase trebuie indepartate din reziduurile de la piroliza inainte de aceasta operatie. Produsii au fost recristalizati din C_6H_6 [10].

Terfenilii se purifica [11] prin aducerea in contact cu Zr metalic la 300-450 °C. Astfel 35 l terfenil cu ~ 2 ppm Cl se trece peste Zr la 380-420 °C. Oxidul de Zr format contine 700-300 ppm Cl iar terfenilul $\sim 0,05$ ppm Cl.

Pentru a obtine p-Terfenil ultrapurificat utilizat in scopuri spectroscopice, acesta se purifica prin metoda topirii zonale [12].

Prin aceasta metoda e posibil sa se reduca impuritatile organice din p-terfenil la < 50 ppm.

In vederea studierii comportarii la topire, energiei de tranzitie si caldurii specifice la polifenili s-a utilizat calorimetria diferentiala [13].

S-au studiat caracteristicile la topire ai unor terfenili luind in considerare efectul fractiunilor inalte ale produsilor de descompunere pirolitica si radiolitica. Efectul adaugarii fractiunilor inalte in amestecuri binare depinde atat de timp cit si de concentratie.

Adaugarea de p-terfenil la amestecurile binare cu si fara fractiuni inalte determina cresterea punctului de topire final.

Terfenilii sint folositi drept agenti de transfer termic in reactoarele nucleare [14]. S-au efectuat teste la 415-525 °C, unde presiunea de vapori a fost scazuta si nu s-au observat efecte corozive.

Depunerile de pe suprafata metalelor ce vin in contact cu terfenil fierbinte utilizat ca agent de racire in reactoare nucleare se pot reduce prin filtrarea peste grafit la 300-400 °C [15].

Au fost studiate o serie de amestecuri de terfenili pentru a fi folositi ca agenti purtatori de caldura.

Ecuatia $Nu = 0,015 Re^{0,85} Pr^{0,9}$ [16] se poate utiliza pentru determinarea coeficientului de transfer termic la convectiona fortata pentru polifenili. S-au facut determinari experimentale pentru amestecuri izomere de terfenili, o-terfenil si m-terfenil in raport 2:1.

Conditiiile maxime de operare:

- temperatura maxima la suprafata 515 °C
- temperatura fluidului 394
- timp de operare 90 h
- viteza fluidului 4,5 m/s

Anumite firme pun in circulatie si terfenili hidrogenati ca agenti de transfer termic. Din cauza maselor moleculare mari au o volatilitate relativ redusa, astfel ca pe intreg domeniul de utilizare se folosesc in stare lichida. Sint comparabili cu amestecurile dibenzilbenzenice (Marlotherm) in ceea ce priveste domeniile de utilizare: stabilitatea termica este buna insa mai mica decit a difilului. Temperatura maxima de lucru este de 340 °C.

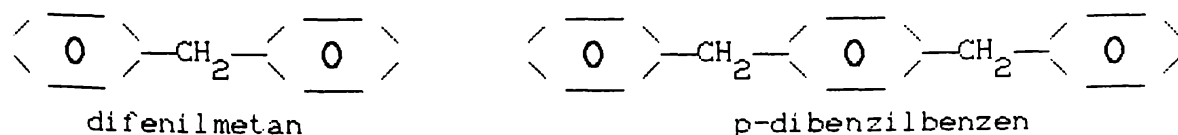
Alchilbenzenii

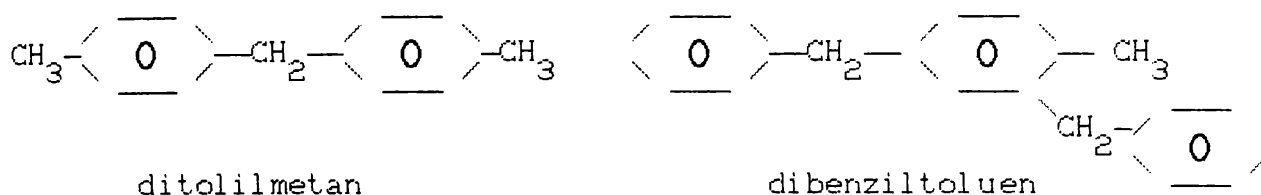
Alchilbenzenii cu catene laterale cu 10-18 atomi de carbon sint un material disponibil si ieftin de cind s-a dezvoltat industria detergentilor. Alchilbenzenii sint intermediari importanti pentru substante tensioactive de tip anionic alchilaril sulfonati sau alchilarilsulfati. Ca si domeniu de temperatura alchilbenzenii aparuti mai recent pe piata agentilor de transfer au proprietati asemanatoare cu fractiunile de uleiuri minerale. Au puncte de congelare relativ scazute -29, -35 °C, temperaturi de fierbere intre 310 si 335 °C. Domeniul de temperatura in care se pot utiliza este 0-310 °C, astfel ca se utilizeaza in instalatii fara presiune.

In ceea ce priveste pericolul de incendiu acesta este asemanator cu cel de la uleiuri minerale, temperaturile de aprindere respectiv autoaprindere sint asemanatoare. Din documentatia disponibila nu rezulta avantaje fata de uleiurile minerale utilizate ca agenti de transfer termic.

Agenti de transfer de tipul Marlotherm

Structural sint amestecuri de hidrocarburi care deriva de la difenilmetan.



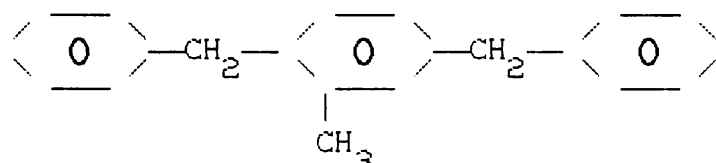


Sint produși care se obțin prin sinteza organică pornind de la hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xileni, izopropilbenzen) și formaldehida, cu proprietăți remarcabile: puncte de congelare relativ scăzute (difenilmetan, -8°C , dibenzilbenzen, -35°C , ditolilmetan, -8°C), astfel ca în amestecuri pot ajunge la temperaturi joase (chiar -70°C) fără congelare.

Intervalul stării lichide este remarcabil, datorită masei moleculare relativ mari, volatilitatea este relativ scăzută.

Produsii comercializați ca Marlotherm sunt purtători de căldură organici obținuți prin sinteză [17].

Marlotherm S este un amestec de izomeri de dibenziltoluen



fiind folosit ca purtător de căldură în faza lichidă. Marlotherm L se folosește în faza de vapori fiind un amestec de izomeri ai benziltoluenului $\langle \overline{\text{O}} \rangle - \text{CH}_2 - \langle \overline{\text{O}} \rangle - \text{CH}_3$.

Acești purtători de căldură satisfac majoritatea avantajelor:

1. punct de fierbere înalt la temp. atmosferică (M-S -390°C , M-L -280°C)
2. punct de înghețare scăzut (M-S: -35°C , M-L: -70°C)
3. stabilitate termică bună
4. vâscozitate mică pe tot intervalul de temperatură (se pot pompa până la -12°C)

5. proprietati bune de transmitere a caldurii (la viteze de 1,5 m/s se ajunge la $2325 \text{ W/m}^2\text{K}$)
6. caldura mare de condensare cind se foloseste sub forma de vapori (pentru M-L cca 30 kJ/kg)
7. coroziune mica (M-S, fara coroziune)
8. toxicitate mica si practic fara miros
9. sensibilitate mica la substante straine de exemplu O_2 (se prefera fara contact de oxigen, nu reactioneaza cu apa)
10. risc de aprindere foarte mic (nu este necesara o protectie speciala)
11. pericol redus la infiltratii prin scurgere
12. posibilitatea de distrugere usoara (se pot arde sau regenera)

In tabelul 2.3 sint prezentate comparativ principalele proprietati fizice, chimice si calorice.

Tabelul 2.3

	Marlotherm-S	Marlotherm L
masa moleculara	272 g/mol	182 g/mol
temperatura de fierbere la presiune normala	cca 390°C	cca 280°C
caldura de condensare la presiune normala	264 kJ/kg	291 kJ/kg
punct de solidificare (DIN 51583)	cca -35°C	cca -70°C
punct de inflamabilitate (DIN 51758)	cca 190°C	cca 120°C
temperatura de aprindere	$> 500^\circ\text{C}$	$> 500^\circ\text{C}$
valoare superioara de incalzire	41,0 MJ/kg	40,9 MJ/kg
valoare inferioara de incalzire	39,4 MJ/kg	39,1 MJ/kg
grupa de aprindere dupa VDE 0165	G 1	G 1
clasa de temperatura dupa VDE 0171	T 1	T 1
temperatura in sarja	max 350°C	max 350°C
temperatura in film	max 370°C	max 370°C

Marlotherm S si Marlotherm L nu se amesteca cu apa si nu reactioneaza cu apa. Cantitatea de clor continuta este sub 10 ppm.

Proprietatile Marlotherm L

Tabelul 2.4

temp. t °C	pres. mbar	densitatea		caldura speci- fica	entalpia raportata la 0 °C	
		lichid kg/m ³	vapori kg/m ³		vapori i''kJ/kg·k	lichid i' kJ/kg
-50		1042		1,36		-64,0
-40		1034		1,40		-52,2
-20		1019		1,46		-28,4
0		1004		1,55		
20		988		1,59		28,8
40		973		1,67		60,7
60		958		1,75		94,1
80		943		1,8		125,9
100	3	927	0,014	1,88	513,8	166,5
120	7	912	0,037	1,92	543,5	204,6
140	16	897	0,093	2,00	576,6	244,8
160	35	881	0,19	2,09	611,3	286,6
180	67	865	0,38	2,13	647,7	329,7
200	133	850	0,68	2,22	686,2	374,9
220	227	835	1,35	2,3	726,3	421,3
240	389	820	1,86	2,34	769,0	469,4
260	620	804	2,89	2,43	813,4	519,2
280	953	788	4,25	2,47	859,4	570,7
300	1407	773	6,16	2,55	907,5	623,8
320	2000	758	8,94	2,64	957,7	678,7
340	2773	743	12,0	2,68	1010,5	735,6
360	3613	728	15,3	2,76	1064,8	794,1

caldura de condensare	viscozitatea			coef. de conduc- tivitate W/m·k	Pr
	lichid		vapori		
	η 10^{-5} Pa·s	ν 10^{-6} m ² /s	10^{-6} Pa·s		
	200,0	192,0		0,141	1929
	76,0	73,5		0,140	760
	18,3	18,0		0,137	196
	7,5	7,5		0,135	86
	3,9	4,0		0,131	47
	2,5	2,6		0,129	32
	1,7	1,8		0,127	24

caldura de condensare	viscozitatea			coef. de conduc- tivitate W/m·k	Pr
	lichid		vapori		
	η 10^{-5} Pa·s	ν 10^{-6} m ² /s	10^{-6} Pa·s		
	1,3	1,4		0,124	19
347,3	1,0	1,1	8,2	0,121	16
338,9	0,82	0,9	8,6	0,119	13
331,8	0,69	0,77	9,1	0,116	12
324,7	0,58	0,66	9,6	0,114	11
318,0	0,50	0,58	10,0	0,111	9,7
311,3	0,43	0,52	10,5	0,108	8,8
305,5	0,39	0,47	11,0	0,106	8,5
299,6	0,35	0,43	11,5	0,102	8,0
294,2	0,32	0,40	12,1	0,100	7,8
288,7	0,29	0,37	12,6	0,098	7,3
283,7	0,27	0,35	13,0	0,095	7,2
279,0	0,25	0,33	13,5	0,092	7,2
274,9	0,24	0,32	14,0	0,089	7,1
270,7	0,22	0,30	14,5	0,087	7,0

Proprietatile Marlotherm - S

Tabelul 2.5

Temp. °C	Pres. de vapori mbar	Densi- tatea lichidului kg/m ³	Caldura specif. kJ/kg·k	Viscozitatea		Conduct termica W/m·k	Pr
				η 10 ⁻³ Pa·s	ν 10 ⁻⁶ $\frac{m^2}{s}$		
-20		1056	1,42	1100	1041	0,136	11500
0		1043	1,51	188	180	0,134	2115
20		1029	1,59	41	40	0,132	494
40		1015	1,63	15	15	0,130	191
60		1001	1,71	7,6	7,6	0,128	102
80		988	1,8	4,3	4,4	0,126	62
100		974	1,84	2,9	3,0	0,123	43
120		959	1,92	2,3	2,4	0,120	36
140		945	2,01	1,6	1,7	0,119	27
160		931	2,05	1,3	1,4	0,217	23
180	1	913	2,13	1,0	1,1	0,115	18
200	4	904	2,22	0,86	0,95	0,113	17

Temp. °C	Pres. de vapori mbar	Densi- tatea lichidului kg/m ³	Caldura specif. kJ/kg·k	Viscozitatea		Conduct termica W/m·k	Pr
				η 10 ⁻³ Pa·s	ν 10 ⁻⁶ $\frac{m^2}{s}$		
220	8	890	2,26	0,73	0,82	0,110	15
240	17	876	2,34	0,62	0,71	0,108	13
260	33	862	2,43	0,54	0,63	0,106	12
280	64	848	2,47	0,47	0,56	0,104	11
300	114	834	2,55	0,42	0,51	0,102	10
320	137	820	2,64	0,38	0,47	0,100	10
340	326	806	2,68	0,34	0,43	0,098	9,4
360	513	792	2,76	0,32	0,40	0,96	9,1

In tabelele 2.4 si 2.5 sint prezentate proprietatile acestor purtatori de caldura in functie de temperatura.

Din seria difenilmetanului s-au cercetat hidrocarburile: ditolilmetanul, dicsililmetan, dicumilmetan si tetraizopropil-difenilmetan fiind folosite ca agenti purtatori de caldura pentru temperaturi inalte [18]. Aceste hidrocarburi au presiuni de vapori joase, la temperaturi in jur de 150 °C viscozitatea lor se apropie de viscozitatea apei, au temperaturi de solidificare coborite, la presiune normala au temperatura ridicata de fierbere, sint stabile la temperatura, netoxice, nu ataca fierul. Cercetarile au aratat ca stabilitatea termica cea mai buna o are ditolilmetanul, iar cea mai slaba o are tetraizopropildifenilmetanul.

Comparind proprietatile hidrocarburilor din seria difenilmetanului cu proprietatile difilului, se constata ca in ceea ce priveste marimea coeficientului de transmitere a caldurii si a dependentei capacitatii calorice de temperatura, ele nu se deosebesc.

In tabelele 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10 si 2.11 sint prezentate proprietatile acestor hidrocarburi [18].

Tabelul 2.6

Hidrocarbura	Formula chimica	Masa mol	Prescurtarea
Ditolilmetan	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	196	DTM
Dicsililmetan	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	224	DKSM
Dicumilmetan	$(\text{CH}_3)_2\text{CH C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	252	DKM
Tetraizopropil difenilmetan	$[(\text{CH}_3)_2\text{HC}]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	336	TDM

Valorile densitatilor sint prezentate in tab.2.7.

Tabelul 2.7

Temp. °C	DTM	DKSM	DKM	TDM	Temp. °C	DTM	DKSM	DKM	TDM
5,8	-	0,9899	-	-	65	0,9490	-	0,9190	-
7,0	-	-	-	0,9408	75	0,9420	-	-	-
20	0,9825	0,9797	0,9475	0,9278	75,7	-	0,9349	-	-
32,7	-	-	-	0,9192	80	0,9382	-	-	0,8872
34	-	0,9700	-	-	95	0,9274	-	0,8993	-
35	0,9710	-	-	-	120	0,9098	-	-	-
44,6	0,9636	-	-	-	135	-	-	0,8725	-
46	-	-	-	0,9099	150	0,8878	-	-	-
50	0,9600	-	0,9288	-	166	0,8786	-	-	-
60	-	-	-	0,9003	170	-	-	0,8427	-
63	-	0,9485	-	-	201	0,8478	-	-	-

Capacitatea calorică pentru DTM se poate determina cu o precizie de pînă la 0,001 cal/kg·°C după formula lui V.I. Curbatova

$$c = \frac{a + 0,1337 \cdot t}{M} \quad \text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C} \quad (2.1)$$

în care: M - masa moleculară a purtătorului de căldură

a - constantă, funcție de produs

Valoarea lui a din formula (2.1)

purtătorul de căldură	DTM	DKSM	DKM	TDM
a	70,05	76,85	83,65	104,03

Viscozitatea purtătorilor de căldură s-a determinat cu viscozimetrul Ostwald (tab.2.8).

Viscozitatea in CP

Tabelul 2.8

	20	35	50	65	80	95	110	130	150
DTM	5,29	3,66	2,59	1,90	1,388	1,017	-	-	0,636
DKSM	29,2	12,12	6,08	3,92	2,58	1,96	-	-	-
DKM	6,89	4,05	2,65	1,9	1,33	0,98	-	-	0,582
TDM	253	-	-	13,2	7,05	1,707	1,065	0,79	0,578

La temperatura de 150 °C viscozitatea tuturor celor 4 compusi s-a apropiat foarte mult de viscozitatea apei, extrem de important intrucit de viscozitate depinde foarte mult marimea coeficientului de transfer de caldura a purtatorilor de caldura lichizi.

Presiunea de vapori intre 50-160 °C s-a determinat intr-o instalatie cu vacuum ridicat, rezultatele fiind prezentate in tab.2.9

Tabelul 2.9

	Presiunea de vapori (mm col Hg)			
30	0,00581	-	-	-
50	0,017	-	0,00275	-
71	-	-	-	0,00295
86,7	-	-	-	0,0087
90	0,2687	-	0,0409	-
108,5	0,932	-	0,085	-
110,7	-	0,0167	-	-
125	-	-	-	0,0852
128,5	2,49	-	0,418	-
136,7	-	0,0896	-	-
143,4	-	-	-	0,2545
160	-	0,2499	-	0,591

Temperatura de fierbere la presiunea ≥ 1 ata masurata cu termometrul metalic (tab.2.10)

Tabelul 2.10

P (ata)	Temperatura de fierbere			
	DTM	DkSM	DkM	TDM
1,0	292	324	335	384
1,5	314	-	360	-
2,0	332	364	374	394,5
2,5	345	372	388	-
3,0	354	382	398	408
3,5	363	391	408	-
4,0	372	400	418	420
4,5	308	407	426	-
5,0	388	412	431	427

Din tabelul 2.10 se poate vedea ca toate aceste temperaturi de fierbere sînt mai mari la presiune atmosferica decit a difilului (258 °C).

Dependenta presiunii de vapori de temperatura se poate exprima foarte exact prin relatia:

$$\lg P = A - \frac{B}{T} \quad (2.2)$$

unde P - presiunea (in mm Hg)

T - temperatura absoluta

A si B - coeficienti

Coeficienti	DTM	DKSM	DKM	TDM
A	8,61	11,20	9,09	8,77
B	3290	5000	3850	3880

Spre deosebire de difil care se solidifica la 12,3 °C, DTM, DKSM, DKM si TDM au temperaturi de solidificare mai scazute.

In continuare alaturi de temperatura de solidificare este data si temperatura de inflamabilitate si tensiunea superficiala (tab.2.11).

Coeficientii de conductibilitate termica a DTM, DKM si TDM s-au determinat in intervalul -10 ÷ 98 °C. Valorile obtinute (kcal/m·ora °C sînt date in tab.2.12).

Tabelul 2.11

Caracteristici	DTM	DKSM	DKM	TDM
temperatura de solidificare °C	-32 ÷ -36	-40 ÷ -44	-22 ÷ -44	-8
temperatura de inflamabilitate °C	142 - 146	151	160	182
α la 21 °C (dyn/cm)	38,2	-	34,4	-

Tabelul 2.12

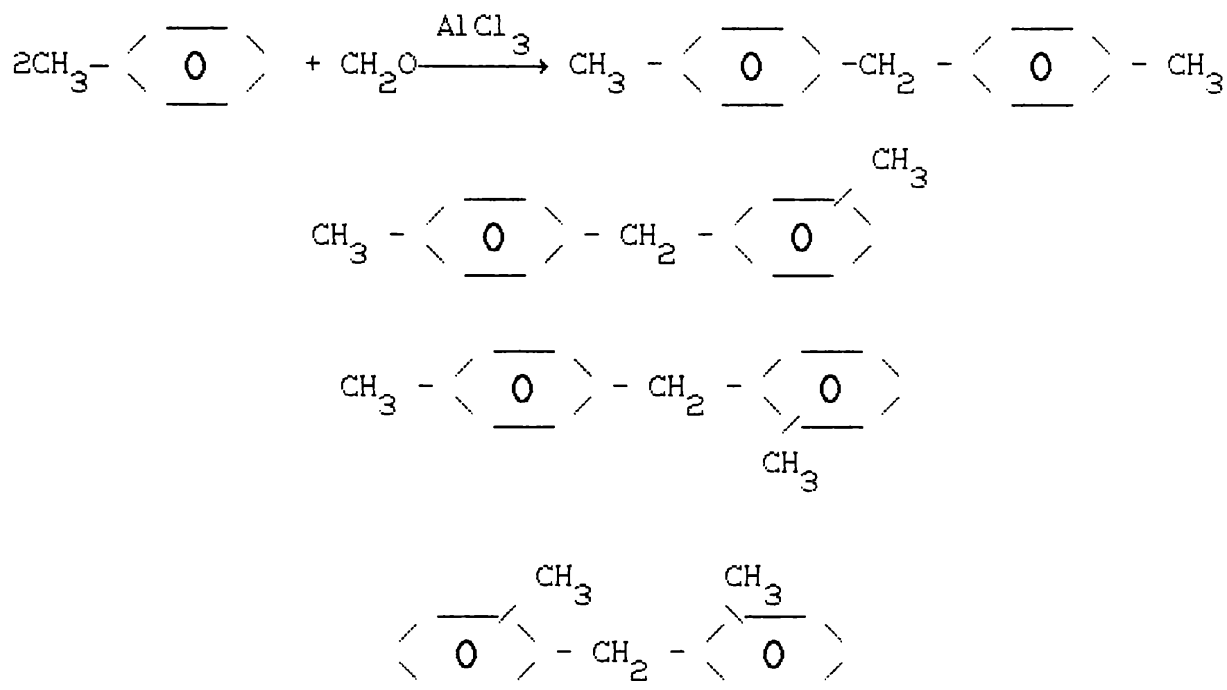
t(°C)	-10,25	+2	23,5	25,9	48,2	65,1	67,4	91,7	96,2
λ_{DTM}	0,1220	0,113	0,1155	0,1180	0,1075	0,1060	0,1040	0,1025	0,0987
t(°C)	-3	+15	20,5	29	40	51	69	98	
λ_{DKM}	0,1125	0,1100	0,1045	0,0980	0,0975	0,094	0,0885	0,0765	
t(°C)	20	44	75,5						
λ_{TDM}	0,0945	0,0905	0,082						

Datele de mai sus arata ca λ scade cu cresterea temperaturii si a masei moleculare a purtatorilor de caldura.

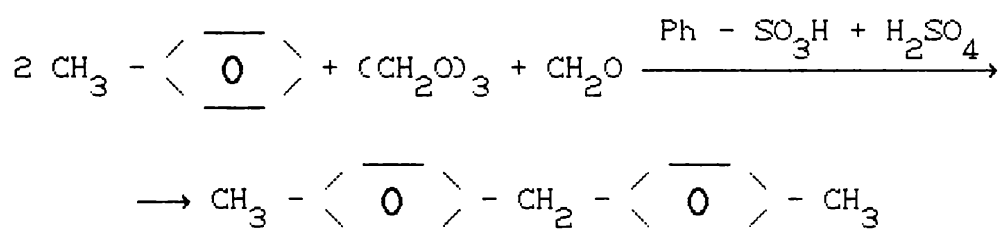
Condensarile catalizate de acizi Bronsted sau Lewis ale unei game largi de derivati aromatici cu diversi agenti de condensare (aldehide, cetone, agenti de alchilare Friedel-Crafts etc) sint cunoscute de mult timp. Inca de la sfirsitul secolului trecut Bayer condensa acetaldehida cu benzenul in prezenta acidului sulfuric, obtinand ca produs principal difenilmetanul, iar mai inainte Friedel si Crafts sintetizau etilbenzenul din benzen si clorura de etil.

Ditolilmetanul a fost obtinut prin urmatoarele variante de sinteza:

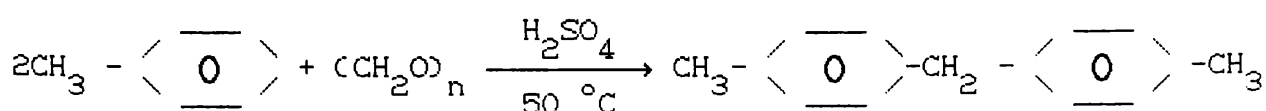
a) alchilarea toluenului cu formaldehida in prezenta $AlCl_3$ cind se obtine amestecul izomerilor p-p', p-m', p-o', o-o' ditolilmetan [19].



b) O alta metoda de obtinere a ditolilmetanului utilizeaza condensarea toluenului cu paraformaldehida si solutie de formaldehida la 90 - 105°C in prezenta acidului benzensulfonic si a acidului sulfuric, cind rezulta un produs ce contine 68-88,5 % ditolilmetan, conversia fata de toluen este 35,3 ÷ 53,6 % [20].

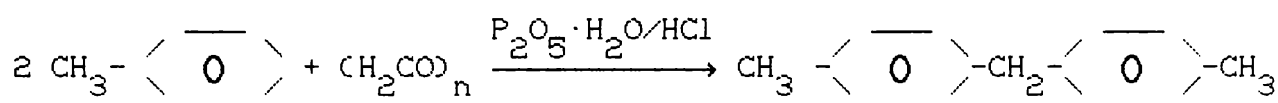


c) Polimerul solid de paraformaldehida suspendat in exces de toluen, in prezenta acidului sulfuric la temperatura de 50 °C, da un produs ce contine 90-95 % ditolilmetan [21].

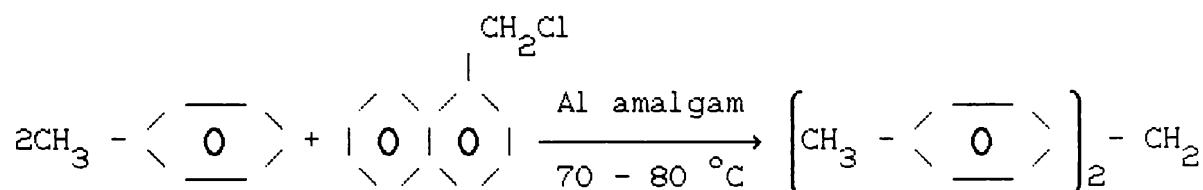


d) Ditolilmetanul se obtine deasemenea prin tratarea a 27 g paraformaldehida cu 82,8 g toluen si 92 g $P_2O_5 \cdot H_2O$ continind 34-36 % fosfat si 58-63 % metafosfit de sodiu.

Acestea au fost introduse intr-un reactor in care a fost trecut un curent de acid clorhidric timp de 80 minute la 95 °C. Produsul rezultat se decanteaza, partea solida se spala cu 60 ml toluen. Lichidul rezultat dupa decantare se spala cu solutie saturata de $NaHCO_3$, apoi cu apa, se usuca cu $CaCl_2$ si se distila. In urma distilarii rezulta 31 g $MeC_6H_4CH_2Cl$, 18,6 g ditolilmetan, 8,5 g produse grele [22].



e) Cuplarea hidrocarburilor aromatice se poate realiza prin intermediul compusilor halometinftalene in prezenta catalizatorului de aluminiu. Catalizatorul de aluminiu este preparat prin spalarea aluminiului fin divizat cu eter etilic si tratat cu solutie apoasa de $HgCl_2$. La 320 ml toluen si 2 g catalizator astfel preparat au fost adaugate 22 g $ClCH_2 - C_{10}H_7$ la temperatura de 70-80 °C, timp de 30 minute. Amestecul a fost trecut la 100 °C, apoi racit, separat de catalizator, spalat cu apa, distilat rezultind 56 % ditolilmetan [23].



f) Toluenui tratat cu paraformaldehida si solutie apoasa de H_2CO la 90-105 °C in prezenta $PhSO_3H$ si H_2SO_4 da ditolilmetan (62-88,5 %). Conversia toluenului 35,3 ÷ 53,6 % [25].

g) Prin reactia dintre toluen si clorura de xilil in prezenta $ZnCl_2$ granulat continut intr-o coloana se obtine ditolilmetan, Toluenui a fost refluxat apoi s-a picurat solutia clorinata in toluen la virful coloanei [26]. Amestecul contine mai mult izomer para decit cel obtinut din toluen si formaldehida si poate fi izolat in proportie de 28-30 %.

Pe baza proprietatilor avantajoase ale ditolilmetanului el este folosit ca agent de transfer de caldura [27] fiind studiat din punct de vedere al transferului de caldura [28].

Ditolilmetanul s-a incalzit electric la temperatura dorita intr-un rezervor mic si trimis cu o pompa printr-un cilindru orizontal cu pereti grosi ($d_{int} = 10$ mm, $d_{ext} = 100$ mm, lungime 114 mm).

Temperaturile de la suprafata in cilindru au fost masurate cu 6 termocuple inserate in 6 canale (cu diam. de 1,3 mm, adinci de 40 mm).

Experientele s-au condus la o serie de fluxuri termice: 92,250 - 329.000 kcal/m²h la diferente de temp.: 27,8 ÷ 156,7 °C si $Re = 2200 \div 116000$. Pentru curgere intermediara $k_o = 0.00105 Re^{1,12}$

$$k_o = \frac{Nu_1}{Pr^{0,43} (Pr/Pr_p)^{0,25}},$$

$$\alpha = 0,00105 \lambda_1 \cdot d_{ech}^{0,12} \left(\frac{V}{\bar{v}_1} \right)^{1,12} - \frac{Pr^{0,43}}{(Pr/Pr_p)^{0,25}}$$

Ditolilmetanul este utilizat in reactoarele nucleare drept agent de racire organic [29]. Acizii carboxilici prezenti in ditolilmetan, determina coroziune puternica la contactul materialului cu agentul de racire. Astfel este necesar sa se specifice continutul acizilor carboxilici exprimat prin numarul de

aciditate.

Produsii obtinuti prin termoradioliza ditolilmetanului au fost determinati prin gazcromatografie si spectroscopie de masa [30] punindu-se in evidenta:

H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , PhMe, oxigen, p-xilen, ditolyl, antracen, metil-antracen, phenylmetan.

Au fost studiate si caracterizate o serie de amestecuri de substante organice si comercializate de diferite firme sub diferite denumiri, ex:

a) Armoterm - amestec eutectic de difenil-metan 73,3 % si 26,7% bifenil- [31], [32] folosit ca mediu de transfer termic la temperaturi ridicate pentru reactoarele nucleare, deoarece nu apar reziduuri radioactive dupa expunere la radiatia din interiorul reactorului.

b) Devolaks S (o-terfenil, 6-10 %, m-terfenil 40-65 %, p-terfenil 20-30 % si bifenil 0,5-2 %) [33].

c) Devolaks OM (o-terfenil, 8,7 %, m-terfenil 85,5 %, p-terfenil 6 %) [33].

2.3 CERCETARI ORIGINALE PRIVIND SINTEZA PURTATORILOR DE CALDURA PE BAZA DE DITOLILMETAN

2.3.1. Studii privind sinteza purtatorilor de caldura pe baza de ditolilmetan in prezenta H_2SO_4

Instalatia de laborator este compusa din: balon de 1000 ml cu trei gituri prevazut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, pilnie de picurare si cuib de incalzire, fig.2.1 [34], [35].

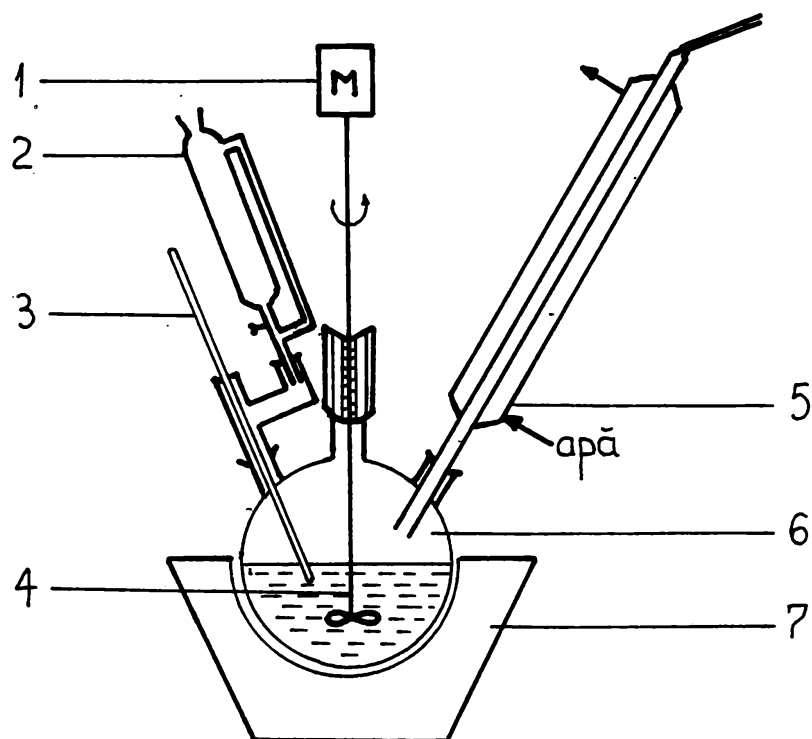


Fig.2.1

Materiile folosite: toluen ($M = 92,13$, $d_4^{20} = 0,866$,
p.f = $110,8^{\circ}C$), solutie de formaldehida 36 % ($d = 1,07$ conform

STAS), H_2SO_4 98 %.

In primele trei experimente s-a incarcato in balon formol + apa + toluen, s-a pornit agitarea si s-a adaugat din pilnia de picurare, treptat H_2SO_4 apoi s-a incalzit pina la reflux (93-105 °C) timp de 4 ore.

Produsul rezultat in sinteza 1 se separa in pilnia de separare, se retine faza organica (stratul superior) se spala cu apa de 3 ori si se supune distilarii. Spalarea decurge greu. Dupa sinteza se observa o separare a produsului in trei straturi:

1 - organic aproape limpede, 2- toluen + apa + DTM + acid paratoluensulfonic, 3- apos.

Instalatia de distilare sub vid: balon de 500 ml, cu trei gituri prevazut cu termometru in lichid, barbator de gaz inert, refrigerent descendent cu termometru, la care s-a adaptat alonja + distribuitor + colector cu trei baloane de 100 ml.

Produsul spalato se supune distilarii la presiune atmosferica pentru indepartarea toluenului nereactionat, observindu-se o spumare foarte intensa apoi se continua distilarea in vid obtinindu-se trei fractiuni.

Tabelul 2.13

Nr	Materii prime (moli)				Raport molar			Temp. [°C]	Timp ore	Alte conditii
	CH_2O	toluen	apa	acid	CH_2O :toluen:apa:acid					
1	0,89	5,64	1,22	1,12	1:6,34:	1,37:	1,25	reflux	6	acid
2	0,89	5,64	1,22	1,12	1:6,34:	1,37:	1,25	reflux	6	picurat
3	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	in masa de reactie

Produs brut total	Produs spalato (ml)	Fractionare					blaz (g)	Rand. fata de CH_2O [%]
		Toluen (ml)	t I (ml)	t II (ml)	t III (ml)			
Faza organica /470	400	235	-	57	6,6	20	34	
/500	400	280	6,4	68	7,6	28	41	
/350	290	155	5	60	-	30	32	

Produsul brut dupa separarea fazei apoase din sinteza 2 s-a

spalat de trei ori cu apa calda + sare pentru a realiza o diferenta de densitate mai mare. Separarea se face greu, apare stratul viscos de ApTS. La sinteza 3, distilarea la presiune atmosferica decurge cu spumare foarte mare cu toate ca s-a adaugat 1-2 ml ulei siliconic.

Rezultatele sint prezentate in tabelul 2.13, iar datele privind distilarea in vid in tabelul 2.14.

Definirea randamentului

Randamentul fata de formaldehida s-a calculat impartind cantitatea de DTM obtinuta la cantitatea de DTM care ar fi trebuit sa se obtina teoretic daca intreaga cantitate de formol introdus, ar fi reactionat cu cantitatea respectiva de toluen.

Tabelul 2.14

Sinteza 1			Sinteza 2			Sinteza 3		
t_r [°C]	t_v [°C]	p [mmHg]	t_r [°C]	t_v [°C]	p [mmHg]	t_r [°C]	t_v [°C]	p [mmHg]
166	145	8	168	156	10-11	164	149	10
170	150	8	170	159	10-11	162	151	9
172	152	8	175	140	10-11	162	151	8-9
175	155	8	180	163	10-11	167	153	8
184	161	7	212	174	12	177	156	8
200	170	7	217	174	12	183	160	8

Sinteza 1			Sinteza 2			Sinteza 3		
t_r [°C]	t_v [°C]	p [mmHg]	t_r [°C]	t_v [°C]	p [mmHg]	t_r [°C]	t_v [°C]	p [mmHg]
			225	177	12	185	150	7-8
						200	170	7-8
						230	184	7-8

Dupa primele trei sinteze se constata urmatoarele: produsul brut dupa sinteza se separa in trei straturi:

- I - strat organic de toluen + DTM
- II - strat organic viscos ce contine toluen + DTM + ApTS (acid para-toluensulfonic)
- III - strat apos

Tabelul 2.15

Sinteza 5			Sinteza 6			Sinteza 7			Sinteza 8		
t_r	t_v	p	t_r	t_v	pv	t_r	t_v	p	t_r	t_v	p
[°C]	[°C]	[mmHg]	[°C]	[°C]	mmHg	[°C]	[°C]	[mmHg]	[°C]	[°C]	[mmHg]
170	155	13	50		15	50		17	50		10
181	164	13	172	158	13	177	166	16-17	158	143	7
188	168	13	178	165	13	192	173	17	162	147	7
190	168	13	207	172	13	209	180	17	167	150	7
198	168	13	215	180	13	230	194	17	175	153	7
210	173	13	225	188	13				190	158	6
226	183	13	234	194	13				209	168	6
230	189	13							202	172	7
									230	179	5

Pentru a evita formarea ApTS, prin sulfonarea toluenului de catre H_2SO_4 , in loc sa se picure H_2SO_4 peste amestecul din balon de $CH_2O + H_2O +$ toluen trebuie sa se introduca in balon: $CH_2O + H_2O + H_2SO_4$ apoi toluenul sub agitare si incalzire.

Indepartarea toluenului prin distilare la presiune atmosferica se realizeaza greu (sistemul spumeaza foarte tare) mai ales la inceput. Prin adaugare de ulei siliconic nu s-a imbunatatit prea mult

Sinteza 4 a fost condusa in aceleasi conditii ca primele trei.. La distilarea la presiunea atmosferica s-a scos o fractie la $84^\circ C$ (18 ml) azeotrop toluen + apa.

Datele obtinute sint prezentate in tabelul general 2.23. In sintezele 5, 6, 7 in balon se introduce amestecul de apa + formol + H_2SO_4 peste care se picura toluenul.

Rezultatele sintezelor sint prezentate in tabelul 2.16, iar date privind prelucrarea sint redade in tabelul 2.15.

Tabelul 2.16

Nr	Materii prime (moli)				Raport molar			Temp. [°C]	Timp ore	Alte conditii
	CH_2O	toluen	apa	acid	CH_2O :	toluen:	apa:			
5	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	amestec apa +
6	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	$CH_2O +$
7	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	80	6	acid + toluen

Tabelul 2.17

Produs brut total	Produs spalat (ml)	Fractionare					blaz (g)	Rand. fata de CH ₂ O [%]
		Toluen (ml)	t _I (ml)	t _{II} (ml)	t _{III} (ml)			
Faza organica	400	232	8	60	9	42	37	
/580	520	350	-	53	-	28	29	
/430	400	260	5	53	2	44	30	

Observatii privind aceste sinteze:

- amestecul de reactie nu s-a mai colorat
- la inceput a fost lichid limpede, dupa circa o ora s-a facut laptos
- spalarea s-a facut cu apa + sare de trei ori
- distilarea la presiunea atmosferica pentru indepartarea toluenului s-a facut foarte greu din cauza spumarii
- amestecul de apa + formol + H₂SO₄ s-a tulburat dupa 3 zile de la preparare.

In sintezele 8-12 in balon se introduce initial apa + formol dupa care se adauga prin picurare H₂SO₄ si in final toluen prin picurare.

Tabelul 2.18

Nr	Materii prime (moli)				Raport molar			Temp. [°C]	Timp ore	Alte condi- tii
	CH ₂ O	toluen	apa	acid	CH ₂ O:	toluen:	apa:			
8	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	4	CH ₂ O+H ₂ O
9	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	peste
10	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	care se
11	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	picura
12	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	80	6	H ₂ SO ₄ sub ⁴ racire apoi toluen

Rezultatele sint prezentate in tabelul 2.18, iar datele privind prelucrarea in tabelul 2.19 si tabelul 2.20.

Tabelul 2.19

Produs brut total	Produs spalat (ml)	Fractionare				blaz (g)	Rand. fata de CH ₂ O [%]
		Toluen (ml)	t _r I (ml)	t _r II (ml)	t _r III (ml)		
Faza organica							
560/400	300	175	-	42	8	38	9
550/390	320	185	4	49	3	33	28
520/340	310	135	2	47	6	40	38
500/420	400	245	-	72	7	46	27
550/410	390	240	5	54	5		28

Tabelul 2.20

Sinteza 9			Sinteza 10			Sinteza 11			Sinteza 12		
t _r [°C]	t _v [°C]	p [mmHg]	t _r [°C]	t _v [°C]	p [mmHg]	t _r [°C]	t _v [°C]	p [mmHg]	t _r [°C]	t _v [°C]	p [mmHg]
170	153	9	145	131	4	150	142	6	150	142	6
176	160	9	152	140	4	177	158	6	177	158	6
182	163	9	168	146	4	183	166	6	183	160	6
187	165	9	178	152	4	198	167	6	188	163	6
195	152	9	188	159	4	200	170	6	200	170	6
204	170	9	198	160	4	212	197	5	212	179	5
214	178	9	203	168	4	223	199	5	223	199	5
240	195	9	223	187	4	236	205	5	236	205	5
			233	205	4	238	214	5	238	214	5

Sinteza 13		
t _r [°C]	t _v [°C]	p [mmHg]
155	140	7
171	154	7
181	160	7
195	164	7
215	175	7
225	178	7
235	186	7
245	198	7

Observatii:

- daca balonul nu este racit (ex. sinteza 9) se observa formarea paraformaldehidei sub forma unei suspensii albe;

- partea organica dupa separare a fost spalata de 3 ori cu apa calda + sare, o data cu sol. NaOH 2,5 % (200 ml) cind emulsioneaza si se separa foarte greu, apoi cu apa (sinteza 9 si 10);

- H_2SO_4 se adauga prin picurare sub agitare puternica si racire realizata cu gheata + sare;

- la indepartarea toluenului prin distilare la presiune atmosferica sistemul spumeaza.

Daca peste apa se picura H_2SO_4 se adauga apoi toluen prin picurare la primele picaturi de formol (sinteza 11) se coloreaza in visiniu inchis, iar la sfirsitul adaugării formolului aspectul este de visiniu lptos. Randamentul sintezei 27 % .

Sintezele 15 si 16 au fost conduse in felul urmator: 140 ml formol (1,78 moli) impreuna cu 44 ml H_2O (2,44 moli) se introduc in balonul de reactie peste care prin picurare sub agitare si racire se aduce H_2SO_4 (120 ml) si apoi toluenul (400 ml). Dupa 6 ore de reflux se obtine 580 ml produs brut. Separarea fazei organice de faza anorganica s-a facut foarte greu, nu s-a reusit o separare neta.

Tabelul 2.21

Nr	Materii prime (moli)				Raport molar			Temp. [°C]	Timp ore	Alte conditii
	CH_2O	toluen	apa	acid	CH_2O :	toluen:	apa:			
15	1,27	3,95	1,66	1,55	1:3,11:	1,31:	1,22	reflux	6	CH ₂ O + H ₂ O peste care se picura acid, apoi toluen
16	1,27	3,95	1,66	1,55	1:3,11:	1,31:	1,22	reflux	6	
Produs brut total		Produs spalat (ml)	Fractionare					blaz (g)	Rand. fata de CH_2O [%]	
Faza organica		(ml)	Toluen (ml)	t _I (ml)	t _{II} (ml)	t _{III} (ml)	(g)			
620/420		390	165,5	3	89,3	16,4	56	40		
620/420		380	166	3,4	72	7	57	26		

Dupa un adaos de sare in cantitate mare (solutie ≈ 30 %) s-a separat faza organica spalata astfel: cu solutie apoasa de NaCl de

~ 25-30 % (in 3-4 portiuni de cite 200 ml), dupa primele spalari faza organica este foarte tulbure (pare a fi neomogena). Dupa mai multe spalari se mai limpezeste, obtinandu-se 370 ml produs organic. Distilarea la presiune atmosferica a decurs bine, sistemul nu a mai spumat.

Rezultatele sint prezentate in tabelul 2.21, iar distilarea in vid in tabelul 2.22.

Tabelul 2.22

Sinteza 15			Sinteza 16		
t_r	t_v	p	t_r	t_v	p
[°C]	[°C]	[mmHg]	[°C]	[°C]	[mmHg]
165	152	10	84	113	15
132	164	8-9	158	171	13
199	170	8-9	171	171	13
203	100	8-9	198	171	12-13
253	213	8-9	228	192	11-12
			232	195	11-12
			240	196	11

In timpul sintezelor 17 si 18 produsul s-a colorat tot mai tare pina la maro inchis.

In sinteza 19 nu s-a mai adaugat apa, H_2SO_4 fiind picurat tot sub racire apoi adaugat toluenul si condusa reactia timp de 6 ore la reflux.

Produsul s-a colorat in timpul sintezei in verde inchis.

Daca la aceleasi cantitati de reactanti ca in sinteza 19 se adauga si apa de la inceput (sinteza 20), produsul nu se mai coloreaza, iar separarea se face foarte bine.

Temperatura a fost mentinuta la 103 °C in sinteza 22 deoarece la o temperatura mai mare spumeaza.

Produsul spalat rezultat din aceasta sinteza ramine tulbure, dar o sedere de 2 zile, produsul este complet limpede, usor colorat in galbui.

In tabelul 2.23 sint prezentate toate datele obtinute in sinteze si prelucrarea lor [36], [37].

Analiza produselor de reactie s-a facut prin metoda cromatografica (determinarea calitativa a componentilor amestecului si calculul cantitativ al concentratiei de ditolilmetan) [38].

Tabelul 2.23

Nr	Materii prime (moli)				Raport molar			Temp. [°C]	Timp ore	Alte condi- tii
	CH ₂ O	toluen	apa	acid	CH ₂ O:	toluen:	apa:			
1	0,89	5,64	1,22	1,12	1:6,34:	1,37:	1,25	reflux	6	acid
2	0,89	5,64	1,22	1,12	1:6,34:	1,37:	1,25	reflux	6	picurat
3	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	in masa de reac- tie
4	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	4	amestec
5	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	apa +
6	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	CH ₂ O +
7	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	80	6	acid la care se adauga toluen
8	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	4	CH ₂ O + H ₂ O
9	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	peste ²
10	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	care se
11	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	reflux	6	picura
12	0,89	3,76	1,22	1,12	1:4,22:	1,37:	1,25	80	6	H ₂ SO ₄ ² racire apoi toluen
13	1,78	3,76	2,44	2,24	1:2,11:	1,37:	1,25	reflux	6	CH ₂ O +
14	1,78	3,76	2,44	2,27	1:2,11:	1,37:	1,25	reflux	6	H ₂ O
15	1,27	3,95	1,66	1,55	1:3,11:	1,31:	1,22	reflux	6	peste ²
16	1,27	3,95	1,66	1,55	1:3,11:	1,31:	1,22	reflux	6	care se
17	1,27	3,95	-	1,55	1:3,11:	0:	1,22	reflux	6	picura
18	1,27	3,95	3,32	1,55	1:3,11:	2,61:	1,22	reflux	6	acid,
19	1,27	3,95	3,32	1,55	1:3,11:	2,61:	1,22	reflux	6	apoi toluen

Cromatografia s-a efectuat pe o coloana capilara SE-30 12 m x 0,2 mm. Conditile de cromatografiere au fost:

(fig. 2.2)

- temperatura coloanei $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$
- temperatura de injectare $t = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$
- debit de hidrogen $1\text{ cm}^3/\text{min}$
- cantitate injectata $0,3 - 0,5\text{ }\mu\text{l}$
- splitare 1:20

Tabelul 2.23 (continuare)

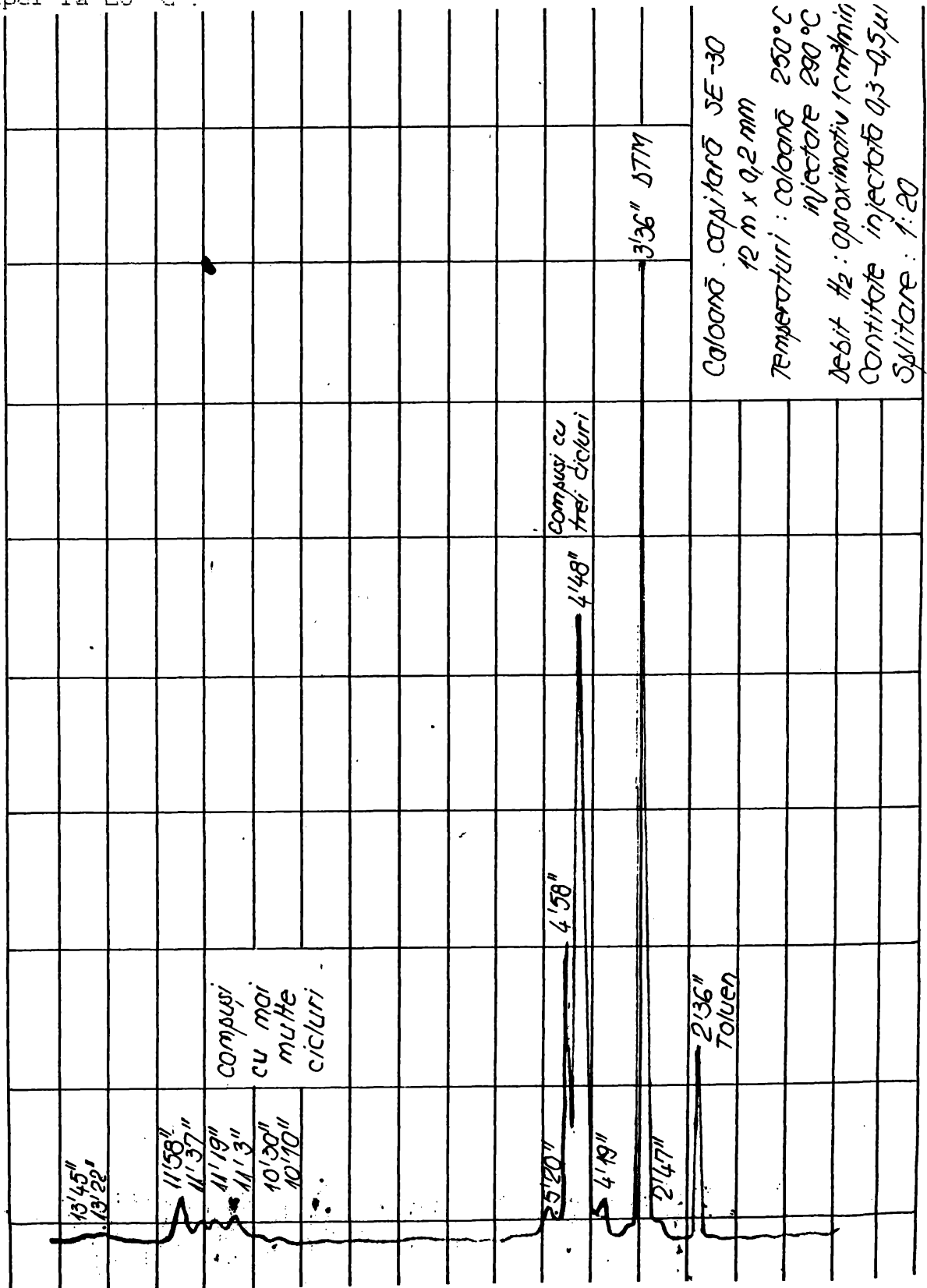
Produs brut total	Produs spalat (ml)	Fractionare				blaz (g)	Rand. fata de CH_2O [%] 2
		Toluen (ml)	t_{I} (ml)	t_{II} (ml)	t_{III} (ml)		
Faza organica							
/470	400	235	-	57	6,6	20	34
/500	400	280	6,4	68	7,6	28	41
/350	290	155	5	60	-	30	32
/420	380	208,5	5	48	11	40	32
	400	232	8	60	9	42	37
/580	520	350	-	53	-	28	29
/430	400	260	5	53	2	44	30
560/400	300	175	-	42	8	38	9
550/390	320	185	4	49	3	33	28
520/340	310	135	2	47	6	40	38
500/420	400	245	-	72	7	46	27
550/410	390	240	5	54	5		28
680/390	370	85	-	85	35	86	32
/400	360	84	-	100	23	88	33
620/420	390	165,5	3	89,3	16,4	56	40
620/420	380	166	3,4	72	7	57	26
/420	400	185	3,1	61,5	9,5	77	28
660/430	420	210	11	84	11	57	38
660/440	420	225	20	80	7	57	27

Rezultatele analizei gaz-cromatografice sint redade in tabelul 2.24.

Determinarile de viscozitate in laborator s-au efectuat cu un aparat Rheotest 2, termostatat la diverse temperaturi [37].

In tabellele 2.25 - 2.30 se prezinta o parte din determinarile de viscozitate, iar in fig.2.3 - 2.8 se prezinta dependenta $\tau_f = f(D)$ pentru diverse temperaturi rezultind o comportare newtoniana

si o viscozitate la temperatura de 100 °C apropiata de viscozitatea apei la 20 °C .



Coloană . capilară SE-30
 12 m x 0,2 mm
 Temperaturi : Coloană 250 °C
 Injector 290 °C
 Debit H₂ : aproximativ 1 cm³/min
 Cantitate injectată 0,3-0,5 µl
 Splitare : 1:20

Fig. 2. 2

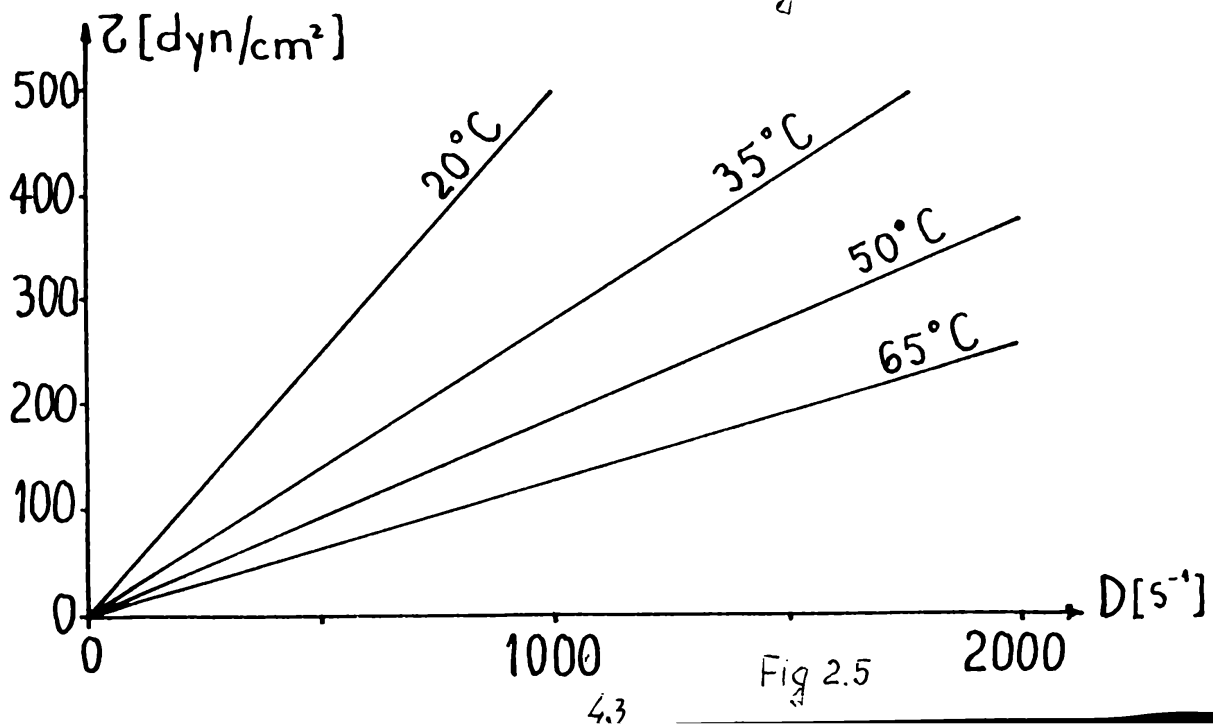
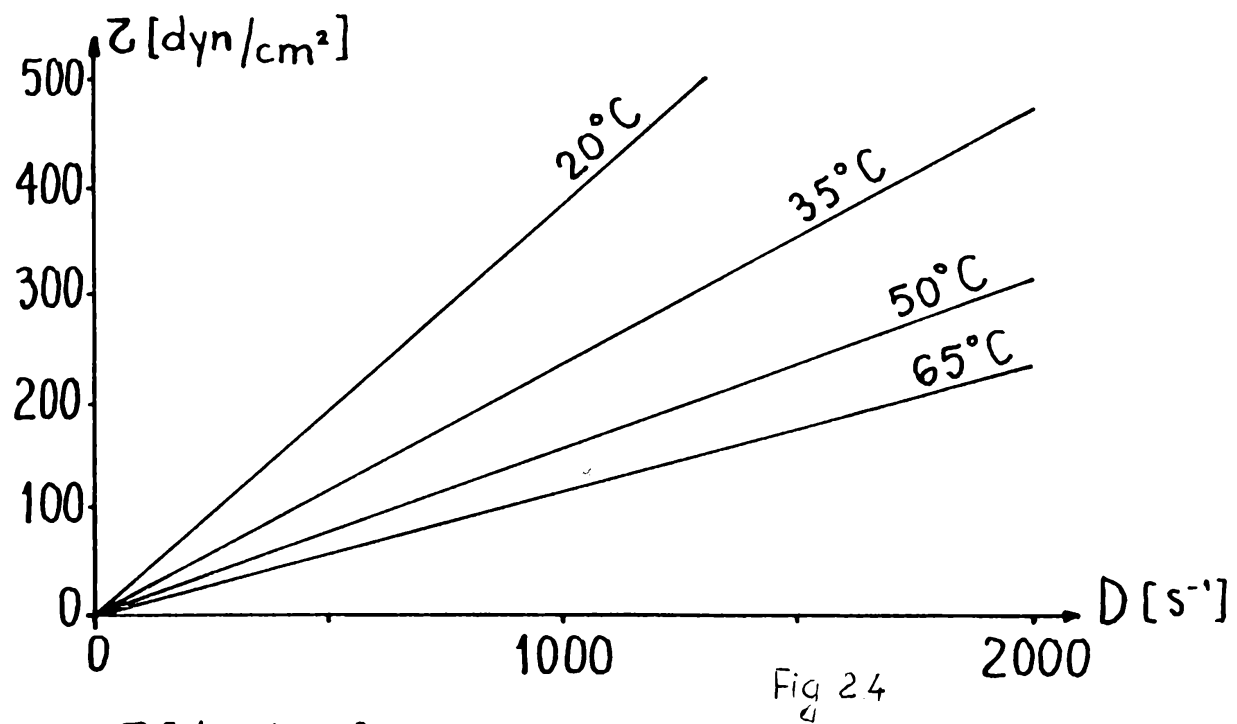
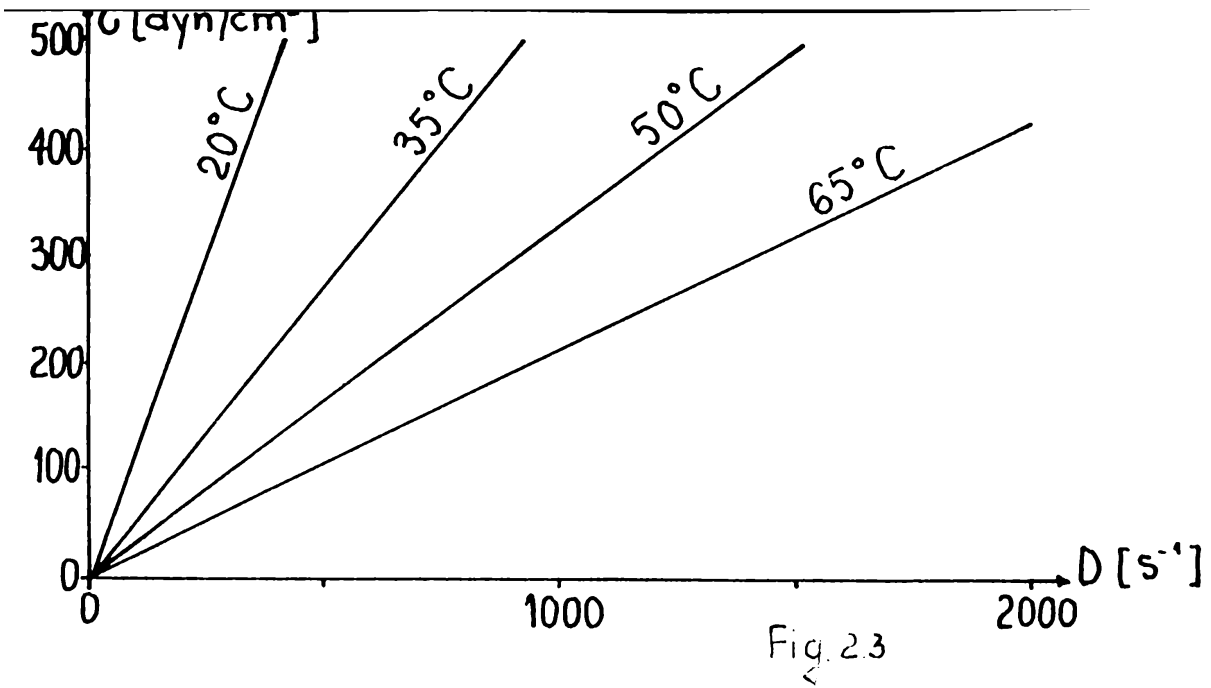
Analize gaz-cromatografice a probelor de la sinteza DTM

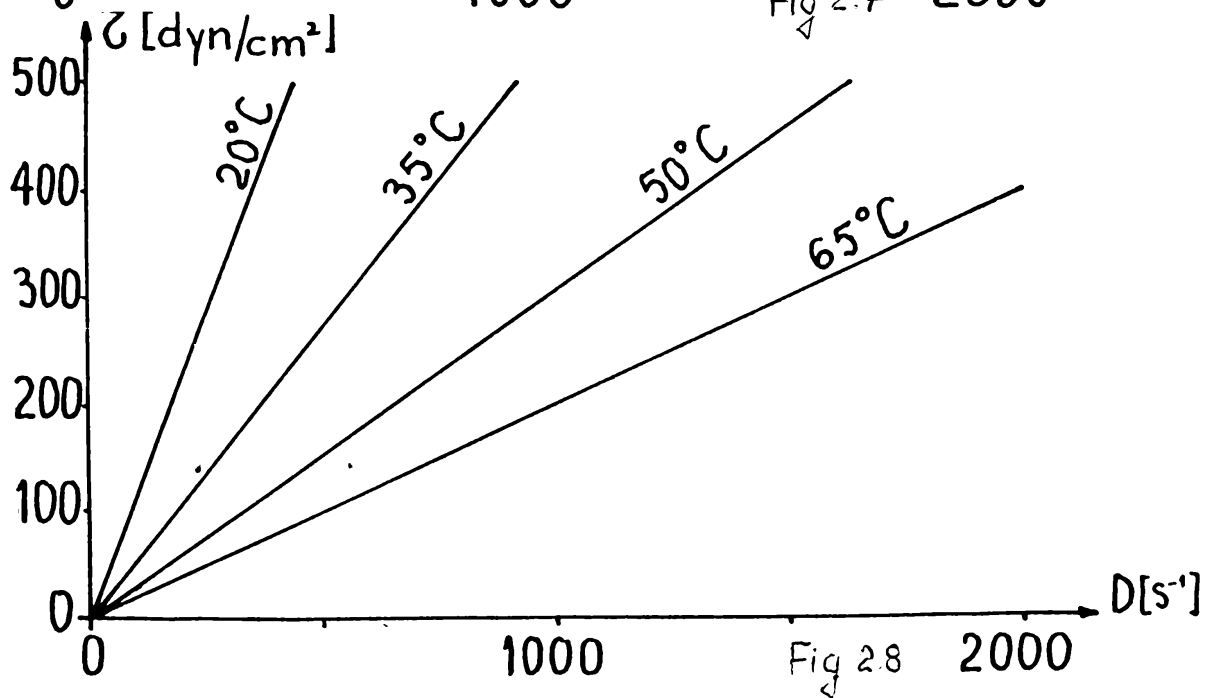
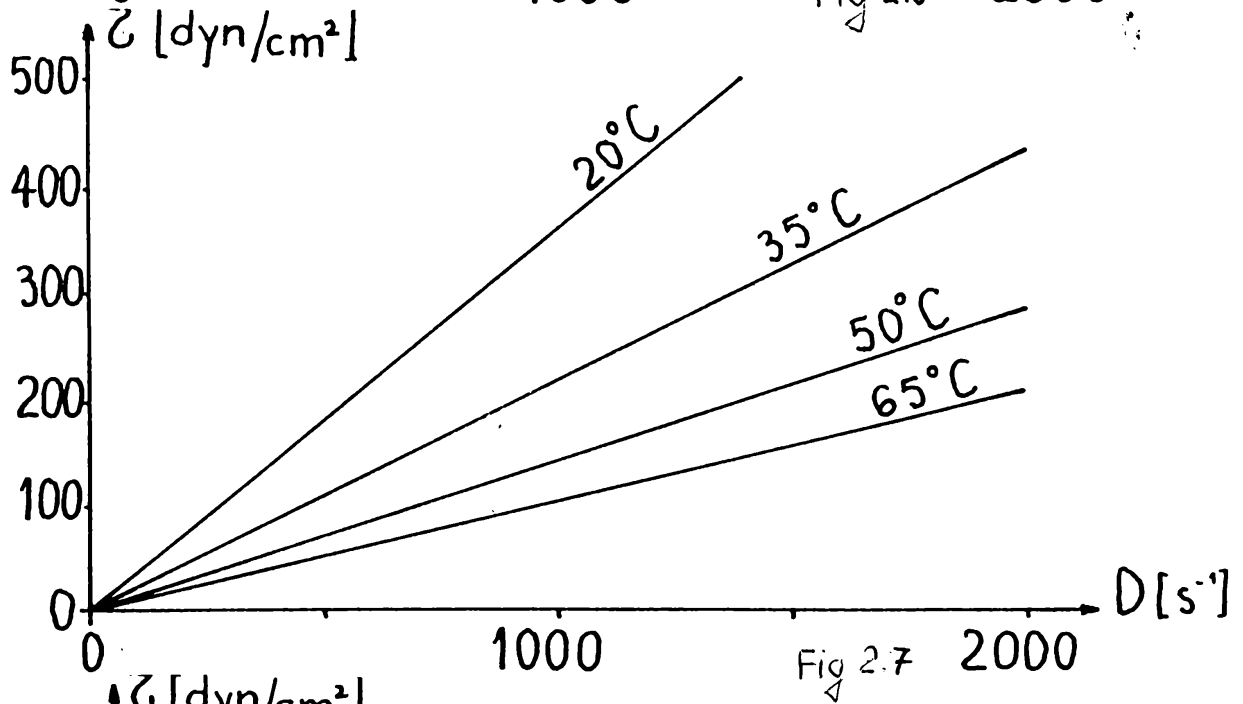
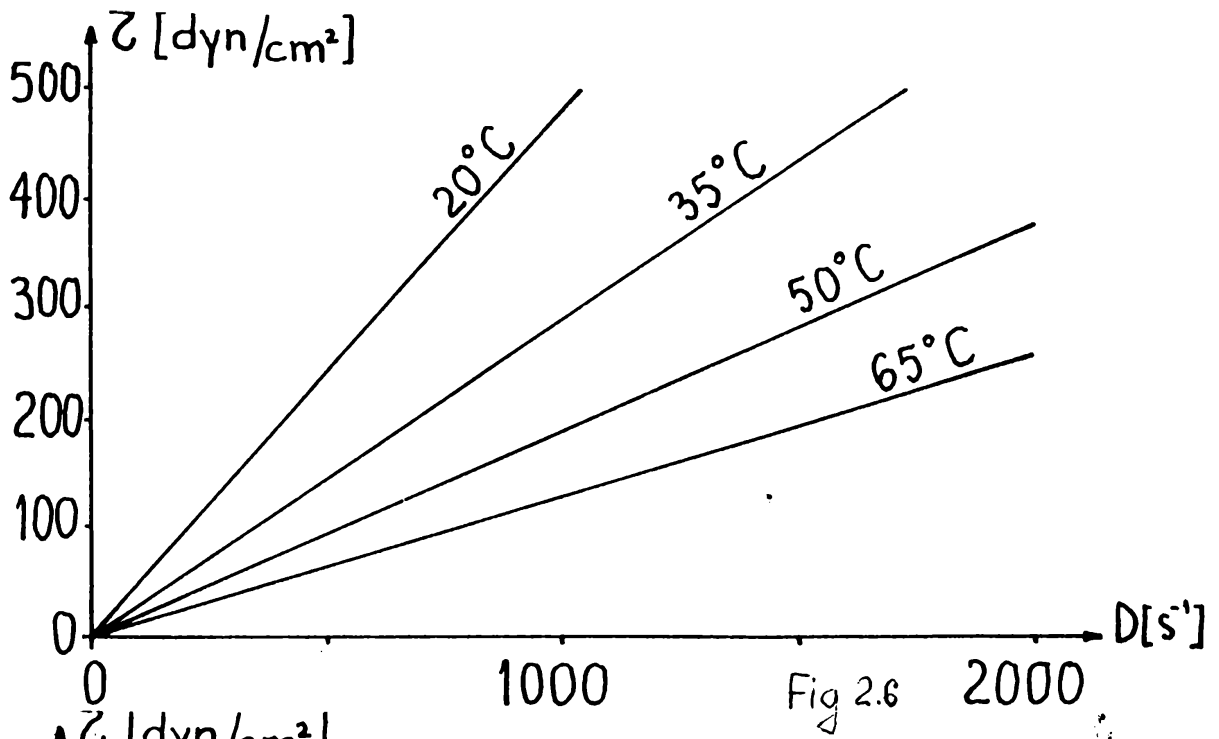
Tabelul 2.24

Componenti Proba	Volatile (toluen +	DTM	Compusi cu trei inele	Compusi grei	Compusi f. grei
2/II	0,7	93,9	4,8	0,6	-
4/II	0,8	92,2	6,0	1,0	-
5/II	1,9	92,2	5,2	0,7	-
7/II	1,9	91,4	5,7	1,0	-
11/II	0,4	91,3	7,0	1,3	-
15/II	0,9	92,4	5,8	0,9	-
2/III	0,2	75,8	16,2	6,9	0,9
5/III	0,6	79,3	14,9	4,5	0,7
15/III	1,6	69,8	20,4	7,2	1,0
II/amestec	2,0	91,4	5,5	1,1	-
III/amestec	1,6	51,8	34,1	11,3	1,2
15/blaz	-	0,6	10,8	68,4	20,2
19/brut	60,1	29,0	1,5	8,4	1,0
20/brut	57,5	34,1	5,8	2,6	-
21/brut	66,9	22,1	7,7	3,3	-
22/brut	83,5	8,9	5,6	2,0	-
20/III	5,3	60,3	30,7	3,7	-
21/III	4,4	68,0	25,2	2,4	-
20/II	9,3	84,0	5,9	0,8	-
21/II	4,9	88,4	5,8	0,9	-
21/I	89,8	9,9	0,3	-	-
23/B	77,0	13,9	4,8	4,5	-
24/B	77,4	14,1	4,2	4,3	-
22/F	28,0	41,6	19,0	11,4	-
23/F	1,4	72,2	15,7	10,7	-
24/I	0,9	72,4	16,7	10,0	-

In laborator s-a urmarit obtinerea unui agent purtator de caldura pe baza de ditolilmetan lucrind in diferite conditii. S-au cercetat:

- influenta cantitatii de acid sulfuric introdus in mediul de reactie
- influenta raportului molar toluen-formol
- influenta agitarii
- influenta ordinea introducerii reactantilor
- temperatura reactiei
- timpul necesar reactiei





Tabelul 2.25

Treap- ta de tura- tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 1					
			20 °C			35 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,08	3,704	6	34,86	129,121	3	17,43	64,560
6 a	48,60	2,058	10	58,1	119,561	5	29,05	59,784
7 a	81,00	1,234	17,1	99,35	122,599	8	46,48	57,356
8 a	145,08	0,686	30,5	177,20	121,562	14	81,34	55,799
9 a	243,0	0,4115	50	290,5	119,540	23	133,63	54,988
10 a	437,4	0,2286	91	528,71	120,86	40,25	233,85	53,458
7 b	40,50	2,469	9	52,29	129,104	4	23,24	57,379
8 b	72,9	1,372	16	92,96	127,541	7,25	42,122	60,965
9 b	121,5	0,823	25,75	149,6	123,126	12,75	74,077	55,782
10 b	218,7	0,4572	45,1	262,03	119,80	21	122,01	55,782
11 b	364,5	0,2743	74	429,94	117,932	34,75	201,89	55,380
12 b	656	0,1524	-	-	-	62,1	360,80	54,986
Funcția $\tau_r = f(\text{Dr})$			$\tau_r = 0,3586 \text{ Dr} + 0,8863$			$\tau_r = 0,2169 \text{ Dr} + 1,6761$		
Coef. de corelație			0,99978			0,99880		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			35,86			21,69		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 9094,61 \cdot T^{-1,4436}$			0,9996		
Coef. de corel.								

Spectrele RMN efectuate pentru o serie de sinteze confirma structura determinata prin cromatografia capilara. Semnalul de la $\delta = 1,86$ corespunde grupelor CH_3 din orto, cel de la $\delta = 1,95$, grupelor CH_3 din para, pentru grupa CH_2 semnalul de la $\delta = 3,53$, iar pentru protonii aromatici semnalul de la $\delta = 6,88$.

Raportul integralelor acestor semnale corespunde raportului teoretic pentru ditolilmetan ca si component majoritar.

Prin spectrometrie de masa realizata la Institutul de Tehnologie Izotopica si Moleculara din Cluj-Napoca s-au confirmat rezultatele obtinute in sinteze, produsul majoritar este ditolilmetanul sub forma unui amestec de izomeri (picul de la $m/e = 196$), cantitati mici de produse cu masa moleculara mai mare ce contin 3 nuclee aromatice si chiar cu 4-5 nuclee aromatice.

Prin operatia de cuplaj: cromatograf-spectrometru de masa rezultatele obtinute la Universitatea Tehnica Timisoara, Facultatea de Chimie Industriala au fost confirmate.

Din compararea rezultatelor obtinute se pot trage concluzii cu privire la cele mai bune conditii de efectuare a reactiei.

Tabelul 2.25 (continuare)

50 °C			65 °C		
α	τ_r	η	α	τ_r	η
1,25	7,2625	26,900	0,25	1,4525	5,380
3	17,43	35,870	1,25	7,2625	14,946
5	29,05	35,847	2,75	15,97775	19,716
8,9	51,709	35,472	5,75	33,407	22,175
14,5	84,245	34,666	9,5	55,195	22,712
25,5	148,155	33,868	12	69,72	15,937
2,1	12,201	30,124	1,5	8,715	21,517
4,5	26,145	35,870	3,1	18,011	24,711
7,5	43,575	35,862	5	29,05	23,908
13,5	78,435	35,860	9	52,29	23,906
21,5	124,915	34,264	14,1	81,921	22,470
38	220,78	33,646	25,1	145,831	22,224
Funcția $\tau_r = f(Dr)$	$\tau_r = 0,1435 Dr + 0,0857$		$\tau_r = 0,1051 Dr - 0,3712$		
Coef. de corel.	0,99887		0,99830		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]	14,35		10,51		
Funcția $\eta = f(T)$	$\eta = 9094,61 \cdot T^{-1,496}$				
Coef. de corel			0,9996		

Tabelul 2.26

Treap- ta de tura- tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 2					
			20 °C			35 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,08	3,704	2	11,62	43,04	1	5,81	21,520
6 a	48,60	2,058	3,75	21,787	44,525	2,5	14,525	29,89
7 a	81,00	1,234	6	34,86	43,017	4	23,24	28,678
8 a	145,08	0,686	10	58,1	39,856	6,5	37,765	25,906
9 a	243,0	0,4115	17	98,77	40,643	10,5	61,005	25,103
10 a	437,4	0,2286	29,1	169,071	38,649	18,5	107,485	24,571
7 b	40,50	2,469	3	17,43	43,035	2	11,62	26,690
8 b	72,9	1,372	5	29,05	39,856	3,1	18,011	24,711
9 b	121,5	0,823	9	52,29	43,035	5	29,05	23,908
10 b	218,7	0,4572	15,5	90,055	41,173	9,5	55,195	25,235
11 b	364,5	0,2743	25	145,25	39,842	16	92,96	25,499
12 b	656	0,1524	44	255,65	38,961	28	162,68	24,792
Funcția $\tau_r = f(\text{Dr})$			$\tau_r = 0,4793 \text{ Dr} + 1,642$			$\tau_r = 0,1886 \text{ Dr} + 1,8215$		
Coef. de corelatie			0,99955			0,99692		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			47,93			28,71		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 1337,71 \cdot T^{-1,0979}$					
Coef. de corel.			0,9949					
Treap- ta de tura- tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 2					
			50 °C			65 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,08	3,704	-	-	-	-	-	-
6 a	48,60	2,058	1,5	8,715	17,935	0,9	5,229	10,761
7 a	81,00	1,234	2,5	14,525	17,923	1,5	8,715	10,754
8 a	145,08	0,686	4	23,24	15,942	3,1	18,011	12,355
9 a	243,0	0,4115	7	40,67	16,735	5	29,05	11,9540
10 a	437,4	0,2286	12,5	72,62	16,602	9	52,29	11,9534
7 b	40,50	2,469	1,5	8,75	21,517	1	5,81	14,345
8 b	72,9	1,372	2	11,62	15,943	1,5	8,715	11,957
9 b	121,5	0,823	4	23,24	29,126	3,2	18,592	15,301
10 b	218,7	0,4572	6,1	35,44	16,203	4,5	26,145	11,953
11 b	364,5	0,2743	10,5	61,5	16,734	8	46,48	12,749
12 b	656	0,1524	19	110,39	16,823	14	81,34	12,396
Funcția $\tau_r = f(\text{Dr})$			$\tau_r = 0,1886 \text{ Dr} + 0,5948$			$\tau_r = 0,1294 \text{ Dr} + 0,7781$		
Coef. de corelatie			0,99945			0,99943		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			18,66			12,94		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 1337,71 \cdot T^{-1,0979}$					
Coef. de corel.			0,9949					

Tabelul 2.27

Treapta de tura-tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 3					
			20 °C			35 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	5	29,05	107,6	2,5	14,525	53,80
6 a	48,60	2,058	10	58,1	119,57	4,25	24,692	50,817
7 a	81,00	1,234	16	92,96	114,71	8	46,48	57,356
8 a	145,08	0,686	28,2	163,84	112,39	9,1	52,871	36,269
9 a	243,0	0,4115	46,75	271,61	111,770	23	133,63	54,988
10 a	437,4	0,2286	85	493,85	112,89	41	238,21	54,454
7 b	40,5	2,469	8,25	47,932	118,34	3,9	22,659	55,945
8 b	72,9	1,372	15	87,15	119,56	7,0	40,67	55,799
9 b	121,5	0,823	23	133,63	109,97	12	69,72	57,379
10 b	218,7	0,4572	42	244,02	111,56	21	122,01	55,783
11 b	364,5	0,2743	72	418,32	114,74	34,5	200,44	54,982
12 b	656	0,1524	-	-	-	61,5	357,31	54,455
Funcția $\tau_r = f(\text{Dr})$			$\tau_r = 1,1944 \text{ Dr} + 1,6948$			$\tau_r = 0,5395 \text{ Dr} + 1,9392$		
Coef. de corelatie			0,99980			0,99969		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			119,44			53,95		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 9418 \cdot T^{-1,46}$					
Coef. de corel.			0,9983					
Treapta de tura-tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 3					
			50 °C			65 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	1,25	7,2625	26,90	0,9	5,229	19,36
6 a	48,60	2,058	2,5	14,525	29,892	1,5	8,715	17,93
7 a	81,00	1,234	4,5	26,145	32,263	3,1	18,011	22,22
8 a	145,08	0,686	8	46,48	31,885	5	29,05	19,92
9 a	243,0	0,4115	13,1	76,111	31,319	8,25	47,932	19,72
10 a	437,4	0,2286	23	133,63	30,547	15,25	88,602	20,25
7 b	40,5	2,469	2	11,62	28,689	1,5	8,715	21,51
8 b	72,9	1,372	4	23,24	31,895	2,75	15,977	21,92
9 b	121,5	0,823	6,5	37,765	31,080	4,5	26,145	21,517
10 b	218,7	0,4572	12	69,72	31,875	8	46,48	21,250
11 b	364,5	0,2743	21	122,01	55,783	12	69,72	31,875
12 b	656	0,1524	34,5	200,44	54,982	20	116,2	31,873
Funcția $\tau_r = f(\text{Dr})$			$\tau_r = 0,3287 \text{ Dr} + 1,7806$			$\tau_r = 0,215 \text{ Dr} - 0,4729$		
Coef. de corelatie			0,99966			0,99550		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			32,87			21,5		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 9418 \cdot T^{-1,46}$					
Coef. de corel.			0,9983					

Tabelul 2.28

Treapta de tura-tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 4					
			20 °C			35 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	2	11,62	43,04	1	5,81	21,52
6 a	48,60	2,058	4,5	26,145	53,806	2,5	14,525	29,89
7 a	81,00	1,234	7,5	43,57	53,771	4	23,24	28,67
8 a	145,08	0,686	12,5	72,625	49,821	7,5	43,57	29,89
9 a	243,0	0,4115	22	127,82	52,597	12,5	72,62	29,88
10 a	437,4	0,2286	37,2	216,13	49,407	21,5	124,91	28,55
7 b	40,5	2,469	4	23,24	57,379	2	11,62	28,689
8 b	72,9	1,372	7	40,67	55,799	4	23,24	31,88
9 b	121,5	0,823	11,5	66,815	54,988	6,5	37,76	31,08
10 b	218,7	0,4572	19,5	113,29	54,798	11,5	66,81	30,547
11 b	364,5	0,2743	32	185,92	50,997	19	110,39	30,27
12 b	656	0,1524	56	325,36	49,584	33	191,73	29,219
Funcția $\tau_r = f(Dr)$			$\tau_r = 0,3808 Dr + 2,829$			$\tau_r = 0,2337 Dr + 3,3712$		
Coef. de corelatie			0,99976			0,99941		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			38,08			23,37		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 147,33 \cdot T^{-1,2249}$					
Coef. de corel.			0,9973					

Treapta de tura-tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 4					
			50 °C			65 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	0,9	5,229	19,368	-	-	-
6 a	48,60	2,058	1,5	8,715	17,935	0,9	5,229	10,76
7 a	81,00	1,234	3,1	18,011	22,225	1,25	7,262	8,961
8 a	145,08	0,686	5	29,05	19,92	3,25	18,882	12,95
9 a	243,0	0,4115	8	46,48	19,12	5,5	31,95	13,14
10 a	437,4	0,2286	14,5	84,24	19,25	10	58,1	13,28
7 b	40,5	2,469	1,5	8,715	21,517	0,5	95,867	7,172
8 b	72,9	1,372	3	17,43	23,91	1,5	8,715	11,956
9 b	121,5	0,823	4,5	26,145	21,517	3,1	18,011	14,823
10 b	218,7	0,4572	7,5	43,575	19,922	5	29,05	13,281
11 b	364,5	0,2743	12,9	74,94	20,55	8,5	49,385	13,54
12 b	656	0,1524	22,5	130,72	19,922	15,1	87,731	13,37
Funcția $\tau_r = f(Dr)$			$\tau_r = 0,1557 Dr + 2,5884$			$\tau_r = 0,1161 Dr + 1,491$		
Coef. de corelatie			0,99915			0,99887		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			15,57			11,61		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 1475,33 T^{-1,2249}$					
Coef. de corel.			0,9973					

Tabelul 2.29

Treap- ta de tura- tie	Dr	f	Proba 5					
			20 °C			35 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	1,25	7,262	26,90	0,5	4,905	10,76
6 a	48,60	2,058	3	17,43	35,87	2	11,62	23,913
7 a	81,00	1,234	5	29,05	35,84	3,25	18,18	23,301
8 a	145,08	0,686	9	52,29	35,87	5,5	31,95	21,921
9 a	243,0	0,4115	15,5	90,055	37,057	9,5	55,19	22,712
10 a	437,4	0,2286	28	162,68	37,188	17	98,77	22,57
7 b	40,5	2,469	25	14,525	35,86	1,25	7,262	17,93
8 b	72,9	1,372	5	29,05	39,85	3,1	18,011	24,711
9 b	121,5	0,823	7,5	43,575	29,51	5	29,05	23,90
10 b	218,7	0,4572	14,5	84,245	38,51	8,9	51,709	23,69
11 b	364,5	0,2743	23	133,63	36,65	14,75	85,69	23,50
12 b	656	0,1524	41	238,21	36,30	25,75	149,60	22,80
Funcția $\tau_r = f(Dr)$			$\tau_r = 1,1307 Dr + 0,3601$			$\tau_r = 0,5456 Dr + 1,3343$		
Coef. de corelatie			0,99981			0,99849		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			113,07			54,56		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 830,662 \cdot T^{-1,0395}$					
Coef. de corel.			0,9974					
Treap- ta de tura- tie	Dr	f	Proba 5					
			50 °C			65 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	-	-	10,761	-	-	5,978
6 a	48,60	2,058	0,9	5,229	14,339	0,5	2,905	7,169
7 a	81,00	1,234	2	11,62	18,145	1	5,81	7,971
8 a	145,08	0,686	3,8	22,07	14,583	2	11,62	10,758
9 a	243,0	0,4115	6,1	35,441	14,609	4,5	26,145	10,625
10 a	437,4	0,2286	11	63,91	14,348	8	46,48	10,761
7 b	40,5	2,469	0,25	1,4525	3,586	-	-	-
8 b	72,9	1,372	1,25	7,2625	9,964	1,25	7,262	9,964
9 b	121,5	0,823	3,25	18,882	15,540	2	11,62	9,563
10 b	218,7	0,4572	5,8	33,69	15,406	4	23,24	10,65
11 b	364,5	0,2743	9,5	55,19	15,139	7	40,67	11,155
12 b	656	0,1524	17	98,77	15,05	12,5	72,62	11,068
Funcția $\tau_r = f(Dr)$			$\tau_r = 0,3062 Dr + 0,4353$			$\tau_r = 0,2011 Dr + 0,6786$		
Coef. de corelatie			0,99976			0,99966		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			30,62			20,11		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 830,662 \cdot T^{-1,0395}$					
Coef. de corel.			0,9974					

Tabelul 2.30

Treap- ta de tura- tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 6					
			20 °C			35 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	2,1	12,201	45,19	1,1	6,391	23,67
6 a	48,60	2,058	4	23,24	47,82	3	17,43	35,87
7 a	81,00	1,234	7	40,67	50,18	4,25	24,69	30,47
8 a	145,08	0,686	12,5	75,62	51,87	7,5	43,57	29,89
9 a	243,0	0,4115	20	116,2	79,713	12,5	75,62	31,11
10 a	437,4	0,2286	36	209,1	47,813	22,5	130,7	29,88
7 b	40,5	2,469	3,91	22,65	55,94	2,1	12,201	30,12
8 b	72,9	1,372	6,1	35,44	48,62	4	23,24	31,88
9 b	121,5	0,823	11	63,91	52,59	6,5	57,76	31,08
10 b	218,7	0,4572	19	110,39	50,47	11,5	66,81	30,54
11 b	364,5	0,2743	31	180,11	49,40	19,8	115,03	31,55
12 b	656	0,1524	55	319,5	48,69	34,5	200,44	30,54
Funcția $\tau_r = f(Dr)$			$\tau_r = 0,4938 Dr + 2,5449$			$\tau_r = 0,2807 Dr + 1,8546$		
Coef. de corelatie			0,99963			0,99948		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			49,38			28,07		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 1475,33 \cdot T^{-1,2249}$					
Coef. de corel.			0,9973					

Treap- ta de tura- tie	Dr [sec ⁻¹]	f	Proba 5					
			50 °C			65 °C		
			α	τ_r	η	α	τ_r	η
5 a	27,00	3,704	0,9	5,229	19,36	-	-	-
6 a	48,60	2,058	1,25	7,262	14,94	0,9	5,229	10,76
7 a	81,00	1,234	2,5	14,525	17,92	2	11,62	14,33
8 a	145,08	0,686	5	29,05	19,92	3,9	22,65	15,54
9 a	243,0	0,4115	7,9	45,89	18,88	5,75	33,40	13,74
10 a	437,4	0,2286	14,5	84,24	19,25	10	58,1	13,28
7 b	40,5	2,469	1,25	7,262	17,93	0,9	5,229	12,91
8 b	72,9	1,372	2,1	12,201	16,739	1,25	7,262	9,96
9 b	121,5	0,823	4,5	26,14	21,517	2,9	16,84	13,86
10 b	218,7	0,4572	7,5	43,57	19,922	5	29,05	13,28
11 b	364,5	0,2743	12,5	72,62	19,921	8,5	49,38	13,54
12 b	656	0,1524	22	127,82	19,47	15	87,15	13,28
Funcția $\tau_r = f(Dr)$			$\tau_r = 0,1874 Dr + 2,2653$			$\tau_r = 0,1287 Dr + 0,1771$		
Coef. de corelatie			0,99929			0,99904		
$\eta = \text{tg } \alpha$ [cP]			18,74			12,87		
Funcția $\eta = f(T)$			$\eta = 1475,33 \cdot T^{-1,2249}$					
Coef. de corel.			0,9973					

Influenta cantitatii de acid sulfuric

S-a constatat ca adaugind acid sulfuric in cantitate de 1,22 moli la 1 mol de formol s-au obtinut randamentele cele mai mari.

Influenta raportului molar toluen-formol

Raportul stoechiometric intre toluen si formol este 2:1. Probele efectuate cu acest raport molar au randamente destul de bune, dar stratul toluen + DTM care se obtine in urma reactiei contine DTM in cantitate mare si din aceasta cauza densitatea lui este apropiata de densitatea apei si separarea straturilor in timpul spalarii cu apa se face foarte greu. Lucrind cu rapoarte molare toluen-formaldehida mai mari 4:1, 6:1 s-au obtinut randamente mai mari si o buna separare a straturilor in timpul spalarii.

Influenta agitarii

Agitarea are o mare influenta in desfasurarea reactiei de condensare. Acest lucru este explicabil daca ne gindim la marea diferenta de densitate între straturile nemiscibile, dintre care unul contine formaldehida si acid sulfuric in solutie apoasa, iar celalalt, toluenul ceea ce face ca in lipsa unei agitări puternice contactul între reactanti sa fie insuficient. Acest lucru a fost dovedit si prin incercarile facute in laborator, la agitare slaba randamentul a fost mai mic, efectuind reactia in acelasi conditii dar cu agitare puternica mecanica s-au obtinut randamente mai mari.

Ordinea introducerii reactantilor

S-au incercat mai multe variante de introducere a

reactantilor descrise la fiecare sinteza:

- a) acid picurat in masa de reactie
- b) amestec apa + CH_2O + acid peste care se picura toluen
- c) CH_2O + apa peste care se picura acid sub racire apoi se aduce toluenul
- d) acid picurat in H_2O , apoi toluen si la sfirsit CH_2O

Din analiza sintezelor rezulta ca ordinea cea mai favorabila este c).

Temperatura de reactie

Temperatura a fost aproape in toate cazurile, temperatura amestecului din balon (temperatura de reflux) cu exceptia unor sinteze unde s-a specificat temperatura.

Timpul de reactie

Timpul de reactie a fost cuprins intre 3 si 6 ore. Prin intermediul indicelui de refractie pentru probe luate la intervale egale de timp, reprezentind grafic se obtin curbe care arata o crestere insemnata a continutului in DTM in primele 1-2 ore, apoi cresterea este lenta. Prelungind timpul de reactie peste 6 ore cresterea continutului in DTM este foarte slaba.

Pe baza rezultatelor obtinute reteta pentru care se obtine cel mai bun randament este aceea in care toluenul si formaldehida se gasesc in raport molar 6:1, iar acidul sulfuric fata de formaldehida se gaseste in raportul 1,22:1.

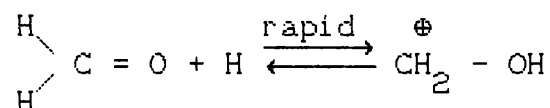
Acidul sulfuric se dilueaza cu apa chiar in vasul de reactie.

Timpul de reactie este de 6 ore, iar temperatura la care se desfasoara reactia este temperatura asigurata la reflux.

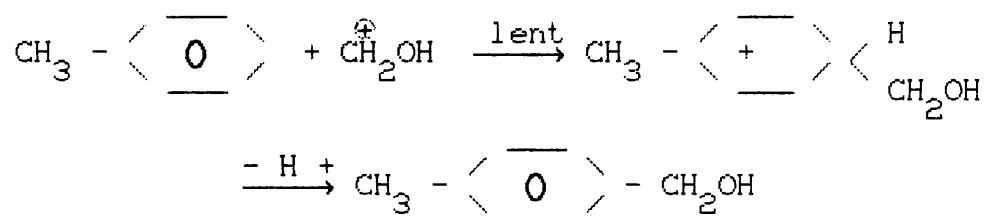
Chimismul procesului

Mecanismul reacției este următorul [39]:

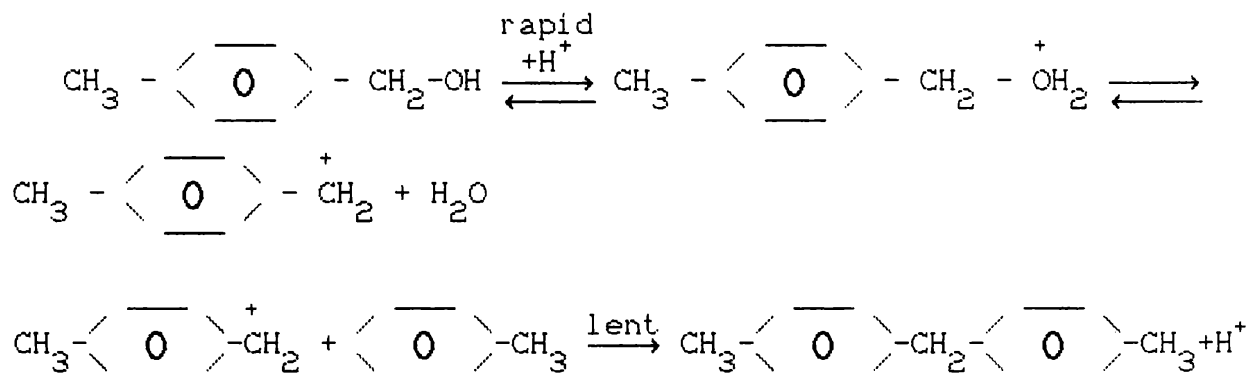
În prima etapă are loc protonarea aldehidei formice



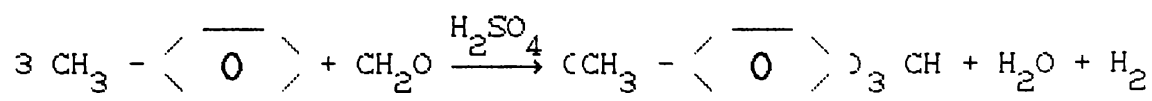
Se formează un carbocation care ataca molecula de toluen, formându-se un alcool instabil în mediul acid.



În mediul acid existent alcoolul obținut se protonează formându-se un carbocation care reacționează cu o nouă moleculă de toluen formând ditolilmetanul.



Ca reacții secundare se cunosc obținerea compusilor tricilici precum și reacții de condensare și policondensare formându-se rasini.



**2.3.2. DETERMINARI EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA DITOLILMETANULUI
IN PREZENTA ALTOR CATALIZATORI ACIZI**

Intr-un balon cu trei gituri, ^{sau într-o autoclavă} prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru și agitator se introduce paraformaldehida cîntarita, toluen și acid benzensulfonic, se porneste agitarea și încălzirea lucrîndu-se la temperatura de reflux. În tabelul 2.31 se prezintă principalele date referitoare la sinteza.

Produsul brut rezultat din sinteza se spală cu o soluție saturată de NaCl pentru separarea fazei organice de faza anorganică și îndepărtarea acidului. Separarea se face în pilnie de separare, faza apoasă fiind la partea inferioară.

Din faza organică se separă prin distilare la presiune atmosferică, fracțiunea pînă la 160 °C, fracțiunea rămasă se supune distilării sub vid (p = 35 mm Hg, t = 190-210 °C). După distilare rămîne un reziduu semisolid care conține produși de condensare superiori.

Tabelul 2.31

Sinteza	1	2	3	4	5
	autoclava	autoclava	balon	balon	balon
Catalizator %	ABS	ABS	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄
greutate fata de amestec reactie	9,42 %	8,6 %	7,48 %	9,01 %	10,03 %
Raport molar	PF	PF	PF	x	
$\frac{\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{OH}}{2:6:5:3}$	1:3:0	1:4:2,81	1:4:3,7	1:2,8:2,5	1:2,7:2,5
Durata	3 h 50'	4 h 30'	4 h 15'	3 h 45'	6 h
Temperatura regim maxim	120-130	120-125	reflux (100°C)	reflux (109-110)	reflux (109-110)
Reziduu solid	148 g	64 g	-	-	-
Produs lichid	830 ml	805 ml	405 ml	250 ml	293 ml
Dupa devolatilizare	140 ml	15 ml	5 ml	3 ml	4 ml
Dupa distil. la vid	40 ml	10 ml	-	-	-
Presiunea regim [at]	2-4,2	2,5-3,7	-	-	-

Randamentul acestor sinteze este scazut, datorita plecării formaldehidei din sistem care se depune pe refrigerent sub forma de paraformaldehidă.

Randamentul in produs a fost mic ceea ce a impus schimbarea conditiilor de lucru. Pentru a reduce pierderile de formaldehida s-a lucrat in conditii de presiune ridicata (6-7 at).

Tabelul 2.31 (continuare)

Sinteza	6 autoclava	7 autoclava	8 autoclava
Catalizator % greutate fata de amestec reactie	ABS 3,5 %	H ₃ PO ₄ 12,3 %	ABS 5,1 %
Raport molar	PF	PF	PF
CH ₂ O: C ₆ H ₅ CH ₃ OH	1:3,8:3,7	1:3,8:3,7	1:3,8:3,7
Durata	3 h 30'	3 h 30'	3 h
Temperatura regim maxim	140 °C	130 °C	130 °C
Reziduu solid	54 g	-	-
Produs lichid	620 ml	990 ml	990 ml
Dupa devolatilizare	10 ml	3 ml	2 ml
Dupa distil. la vid	7 ml	-	-
Presiunea regim [at]	2,4	5,7	6,5

PF - paraformaldehida

^xCH₂O sat. 37 %

2.3.3. SINTEZE PENTRU OBTINEREA DITOLILMETANULUI LA PRESIUNE

In acest scop s-a construit o instalatie micropilot formata dintr-un reactor de 2 l din inox, prevazut cu agitare, sistem de masurare a presiunii si temperaturii, racord pentru introducerea

reactantilor, sistem de incalzire programata [36].

Ulterior la instalatie a fost adoptat un sistem de separare a diverselor amestecuri azeotrope ce se formeaza in reactor, necesar eliminarii apei din sistemul de reactie fig.2.9

In autoclava se introduce paraformaldehida cintarite, catalizatorul si toluenul. Se porneste incalzirea si agitarea urmarindu-se evolutia temperaturii si presiunii in timp.

S-a lucrat la o temperatura de 120-130°C, presiunea variind in functie de sistemul de reactie folosit.

Din datele de literatura [25] s-a constatat ca pentru solubilizarea paraformalhidei se foloseste in mod curent metanol, raport molar metanol:paraformaldehida 2:1.

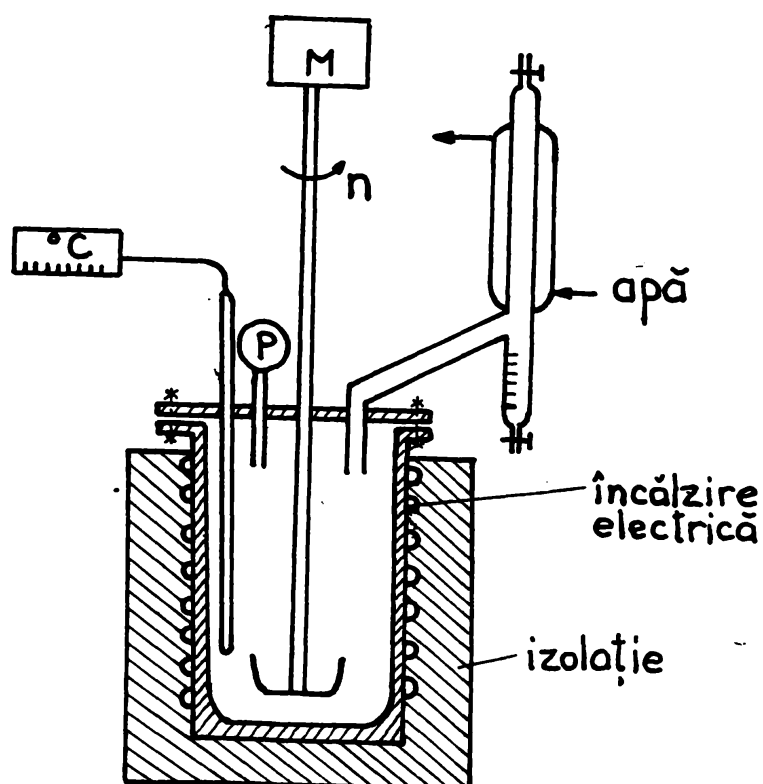


Fig.2.9

Introducerea metanolului generează apariția sistemelor azeotrope metanol: toluen (87 % molar metanol, p.f. 63 °C) și toluen: apă (55 % molar apă, p.f. 84,1 °C).

După o oră de reflux a fost îndepărtat primul azeotrop, iar după încă o oră a fost îndepărtat cel de-al doilea azeotrop pentru îndepărtarea apei din sistem.

Produsul brut a fost separat prin filtrare de faza solidă (produsi de condensare superiori). Faza lichidă rămasă a fost separată în cele două faze: organică (toluen + DTM) și anorganică (catalizator + apă) cu ajutorul unei pilni de separare.

Faza organică a fost spălată cu o soluție saturată de NaCl pentru îndepărtarea urmelor de acid.

După spălare și separare faza organică a fost supusă evaporării la vid pe un evaporator rotativ, produsul fiind încălzit pe o baie de apă. În această etapă la o presiune de 30 mm Hg și temperatură maximă 100 °C se elimină compuşii cu punct de fierbere până la 180 °C, la presiunea atmosferică. Fracțiunea rămasă după această evaporare care conține în principal ditolilmetanul se supune distilării la vid unde se culege fracțiunea 190-200 °C la o presiune de 25 mm Hg. În balonul de distilare rămâne o rasină semi-solidă.

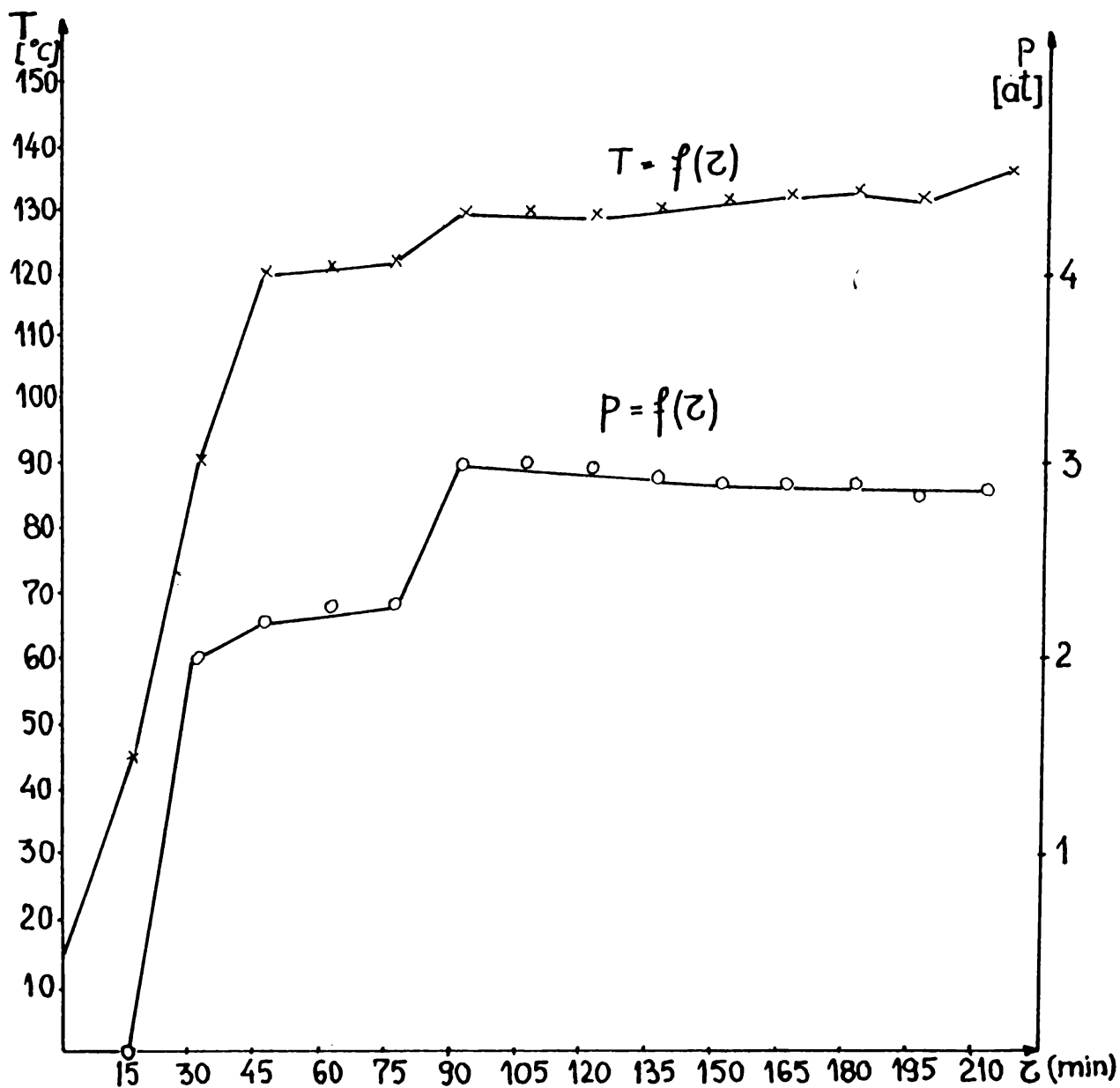
În fig.2.10 se prezintă dependența temperaturii și presiunii în funcție de timp pentru sinteza 1.

Cele mai reprezentative sinteze sunt descrise în tabelul 2.31

Obținerea ditolilmetanilor în cataliza de H_2SO_4 , presupune utilizarea unor cantități foarte mari de H_2SO_4 și implicit un mediu relativ coroziv, aspecte studiate în cap.2.4.

Pentru înlocuirea acidului sulfuric cercetările de laborator au vizat folosirea acidului benzen sulfonic și acidului fosforic.

Având în vedere compuşii care intervin și mecanismul de reac-



tie descris in cap.2.4.7 o importanta deosebita are agitarea sistemului pentru dispersarea celor doua faze. Deasemenea randamentul reactiei creste cu marirea cantitatii de catalizator, randamentele in cazurile studiate nedepasind 10 % si fiind mult mai mici decit in cazurile studiate anterior, folosind catalizator acidul sulfuric concentrat. Aceasta se datoreaza pe de o parte retinerii mai puternice a apei de reactie de catre acidul sulfuric.

In determinarile experimentale efectuate s-a constata si o crestere a reziduului solid odata cu cresterea cantitatii de catalizator, ceea ce duce la scaderea randamentului util prin consumarea reactantilor. Produsul purificat prin distilare in vid a fost analizat prin cromatografie de gaze pe coloana capilara.

3. DETERMINAREA EXPERIMENTALA A COEFICIENTILOR DE TRANSFER TERMIC LA FIERBEREA SOLUTIILOR TOLUENICE DE DITOLILMETAN

Transferul termic la fierberea lichidelor are o raspindire largă datorită aplicațiilor sale in industria chimică, termoenergetică, energetica nucleară, instalatii frigorifice [40].

Studiile publicate in literatura cu privire la transferul de caldura la fierbere se referă în marea lor majoritate la substante pure, cu toate că lichidele care fierb in instalatiile industriale au mai multi componentii.

In cadrul sintezei purtatorului de caldura pe baza de ditolilmetan se obtin solutii ale acestui compus in toluen. Obținerea produsului se face prin concentrare-evaporare.

Proiectarea termică a utilajului de concentrare prin evaporare ca si a utilajului in care se utilizează ditolilmetanul ca purtator de caldura necesită cunoasterea parametrilor termici si fizico-chimici ai solutiilor toluenice [41].

In acest scop s-au efectuat determinari ale coeficientilor de transfer de caldură la fierbere, ale viscozitatii si densitatii solutiilor toluenice de ditolilmetan.

3.1. DESCRIEREA INSTALATIEI EXPERIMENTALE

Determinarile experimentale s-au efectuat pe un aparat cu suprafata orizontala cilindrica drept corp incalzitor, avind in vedere similitudinea fata de procese ce decurg in reactoare cu incalzire prin serpentina interioara ca si cu evaporatoare orizontale multitubulare.

Instalatia experimentală (fig.3.1) consta in esenta dintr-o parte componenta pentru realizarea determinarilor si o parte electrica vizind obtinerea incalzirii prin sursa interna de caldura.

Corpul de incalzire este format dintr-un tub cilindric ori-

zontal din otel inox, cu pereti subtiri fixat la cele doua capete
in borne de cupru cu sectiune mare. In acest fel se evita cadere
de tensiune semnificative la borne.

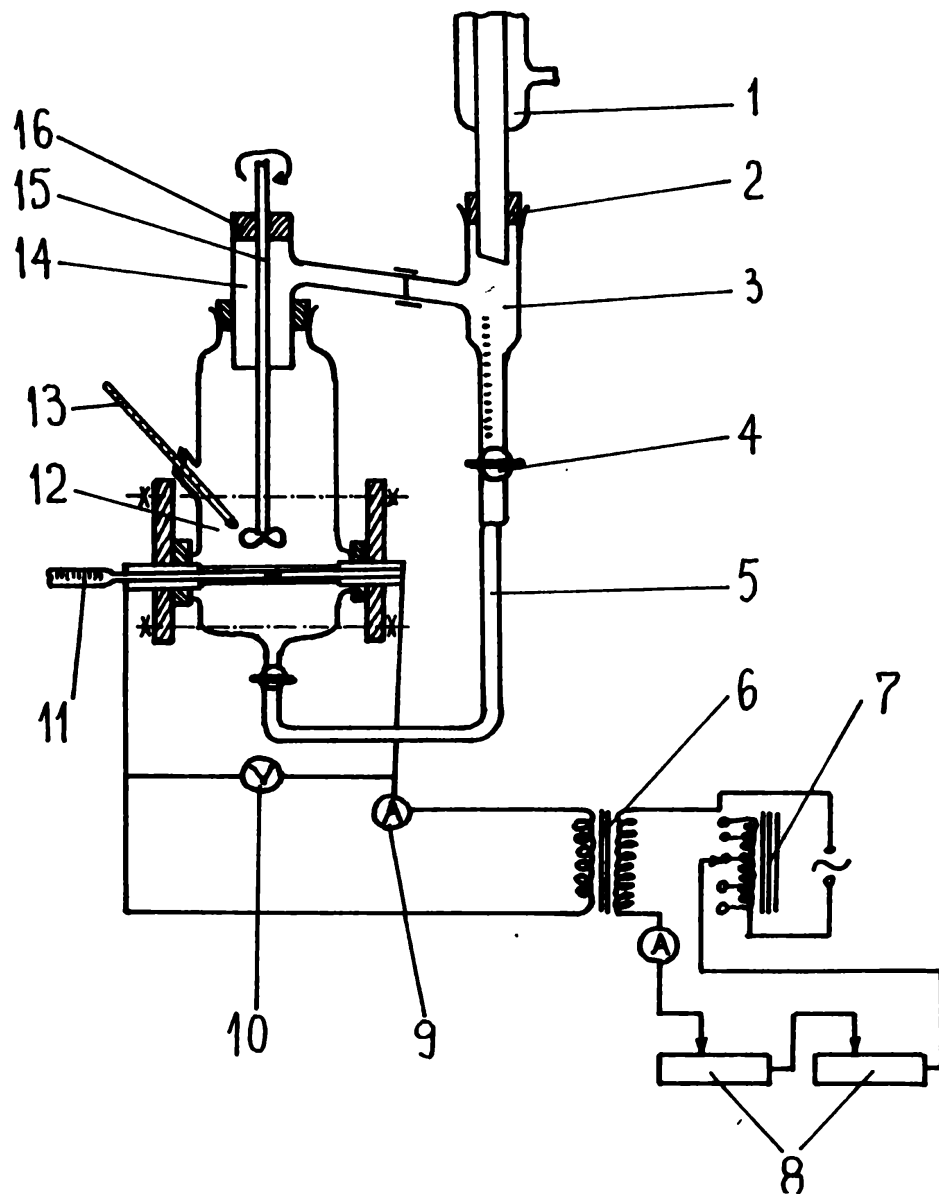


Fig. 3.1

1 - refrigerent de reflux; 2 - dop; 3 - biureta; 4 - robinet
5 - tub de recirculare; 6 - transformator coboritor de tensiune
7 - autotransformator; 8 - rezistente electrice reglabile;
9 - ampermetru; 10 - voltmetru; 11 - 13 - termometre; 12 - vas
experimental; 14 - distribuitor in T; 15 - tija amestecator cu
palete; 16 - presgarnitură

Acest corp de incalzire este introdus in vasul de sticla de forma cilindrica verticală avind doua racorduri perpendiculare pe cilindru una in fața celeilalte. Etanșarea se realizeaza printr-o garnitura de pluta ce se gaseste in șanțul circular al unor piese circulare din teflon prin care trece etanș borna de cupru. Aceste piese se string prin intermediul a doua placi cu un sistem de tiranți la vasul de sticla.

Aceasta montare a corpului incalzitor in vasul de sticla, in loc de fixare prin dopuri permite utilizarea aparatului atat pentru solutii apoase cit si pentru lichide respectiv solutii in solvenți organici la presiunea atmosferica sau la vid.

Temperatura suprafetei incalzitoare se obtine prin măsurarea temperaturii feței interioare a corpului incalzitor in conditii de eliminare a convecției libere din interior. Temperatura la fața exterioara a cilindrului se obtine prin aplicarea unei corecții in functie de incarcarea termică respectiva.

Temperatura de fierbere a lichidului se masoară cu un termometru fixat intr-un racord lateral oblic. Amestecatorul sub forma de doua palete inclinate la 45° este atasat la o tija care patrunde in vasul de sticla printr-un sistem de presgarnitura din teflon. La partea superioara a vasului cilindric se găsește un distribuitor in forma de Y prin care se face legatura cu refrigerentul de condensare a vaporilor rezultați la fierbere si cu un sistem de masurare a volumului de condens.

Lichidul condensat reintră in aparat printr-un tub de recirculare.

Vasul de sticla este incalzit in exterior cu o banda de incalzire cu temperatura masurată cu un termometru.

Banda este legata la un autotransformator pentru reglarea temperaturii.

Alimentarea cu un curent alternativ de joasă tensiune a corpului incalzitor in vederea obtinerii energiei termice prin efectul Joule-Lenz se face printr-un montaj electric care cuprinde un transformator coboritor de tensiune cu secundarul racit cu apă, un transformator reglabil si rezistoare reglabile. Prin acest montaj se poate obtine in aparatul experimental, încărcări termice specifice variabile in limite foarte largi ajungind pina aproape de valorile critice ale fierberii. Caderea de tensiune pe corpul incalzitor se masoară cu un instrument de precizie iar valoarea curentului cu un ampermetru.

Instalatia experimentală realizată in acest fel permite efectuarea unor determinari pentru stabilirea coeficientilor de transfer de caldura la fierbere in functie de încărcarea termică specifică a suprafetei incalzitoare respectiv a diferentei de temperatură dintre cea a suprafetei calde si de fierbere, atat pentru solutii de natura anorganica ca si pentru lichide sau amestecuri de lichide organice.

Experimentarile se pot efectua cu sau fără amestecare la presiunea atmosferica sau vid. Totodata sistemul permite stabilirea vitezei de vaporizare in functie de incarcarea specifica q sau a diferentei de temperatura Δt .

3.2. DETERMINAREA COEFICIENTILOR DE TRANSFER DE CALDURA LA FIERBEREA SOLUTIILOR DE DITOLILMETAN

Determinarile experimentale au vizat obtinerea valorilor coeficientilor de transfer de caldură la fierbere la toluen pur (ca solvent) si solutii de diferite concentratii de purtător de caldură, ditolilmetan^{obtinut in lab.} in toluen [42].

Parametrii obtinuti pe instalatia experimentală sint:

- intensitatea curentului masurată cu ampermetrul;
- caderea de potential pe tubul orizontal care reprezintă

suprafata incalzitoare, masurată cu un voltmetru digital;

- temperatura peretelui interior al tubului orizontal incalzitor;
- temperatura de fierbere a lichidului.

Dimensiunile tubului orizontal si care reprezintă suprafata incalzitoare sint:

$$d_{ext} = 10,55 \text{ mm} ; d_{int} = 9,8 \text{ mm} ; l = 50,2 \text{ mm}$$

Încarcarea termică specifică a suprafetei incalzitoare q , se obtine cu relatia:

$$q = \frac{I \cdot \Delta U}{\pi d_{ext} \cdot l} \quad [\text{W/m}^2] \quad (3.1)$$

S-a lucrat la intensitati de curent intre 90 si 180 A si corespunzator caderile de potential intre 0,28 si 0,7 V.

Valorile încărcării termice specifice a suprafetei incalzitoare au fost cuprinse intre 15000 si 80000 W/m^2 .

Temperatura pe fața exterioară a tubului incalzitor s-a obtinut din valoarea temperaturii peretelui in interior cu ajutorul relatiei [43], [44]:

$$t_e = t_i - \frac{q \cdot d_{ext}}{4\lambda} \left[1 - \frac{2 d_{int}^2 \ln(d_{ext}/d_{int})}{d_{ext}^2 - d_{int}^2} \right] \quad (3.2)$$

t_e - temperatura fetei exterioare;

t_i - temperatura fetei interioare;

q - incarcarea termica specifica a suprafetei incalzitoare W/m^2 ;

λ - coeficientul de conductivitate termica al materialului tubului incalzitor (otel inox);

d_{ext} - diametrul exterior al tubului, m;

d_{int} - diametrul interior al tubului, m.

Coeficientul partial de transfer de caldura la fierbere α s-a calculat cu relatia:

$$\alpha = q/\Delta t \quad [\text{W/m}^2 \cdot \text{k}] \quad (3.3)$$

in care Δt reprezintă diferența dintre temperatura fetei exterioare a tubului incalzitor (temperatura suprafetei încălzitoare) și temperatura de fierbere

$$\Delta t = t_e - t_f \quad (3.4)$$

S-au efectuat determinari experimentale pentru stabilirea coeficientului partial de transfer de caldura la:

- toluen;
- amestec binar 10 % ditolilmetan in toluen;
- amestec binar 20 % ditolilmetan in toluen;
- amestec binar 30 % ditolilmetan in toluen;
- amestec binar 40 % ditolilmetan in toluen;
- amestec binar 50 % ditolilmetan in toluen;
- amestec binar 60 % ditolilmetan in toluen;
- amestec binar 70 % ditolilmetan in toluen.

Rezultatele experimentale obtinute sint prezentate in tabelele 3.1 ÷ 3.8 .

Tabelul 3.1

Incarcarea termica specifica	Diferenta de temperatura	Coeficientul de transfer de caldura la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m ²]	Δt °K	α [W/m ²]	$Q \cdot 10^3$ m ³ /m ² h
15506,5	13,032	1189,8	
20615,2	14,07	1464,4	
24341,6	14,73	1651,7	0,22538
27406,8	15	1826,6	0,27388
32185	15,45	2083,17	0,0384
36241,9	15,706	2307,4	0,52347
41110,2	16,15	2544,9	0,6804
46279	16,4	2822,2	0,73345
53010,6	16,825	3150,7	0,94073
59501,7	17,254	3448,5	1,1039
64971	17,595	3692,57	1,22937
72844,5	18,01	4044,7	1,38698

Tabelul 3.2

Incarcarea termica specifică	Diferenta de temperatură	Coeficientul de transfer de caldura la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m^2]	Δt °K	α [W/m^2]	$Q \cdot 10^3$ $m^3/m^2 h$
25002,7	20,73	1206	
28608,9	20,89	1369,53	0,1369
33357	21,238	1570,6	0,2516
37504,1	21,693	1728,85	0,31358
42917,4	22,03	1947,7	0,3934
48146,9	22,68	2122,87	0,49175
53676,9	23,717	2263,16	0,66
60108,5	24,247	2478,9	1,4752
66894,3	25,074	2667,85	spumare
75368,78	26,482	2846	spumare

Dependenta coeficientului partial de transfer de caldură la fierbere α de incarcare termică specifică a suprafeței incalzitoare a fost redată în diagramele din fig.3.2 și 3.3.

Tabelul 3.3

Incarcarea termică specifica	Diferenta de temperatura	Coeficientul de transfer de caldura la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m^2]	Δt °K	α [W/m^2]	$Q \cdot 10^3$ $m^3/m^2 h$
20555,35	30,677	670	
23260	33,547	693,34	
31734,6	38,455	825,22	
37504,5	46,593	804,93	0,213
44536,6	50,51	881,62	0,3185
52169,7	52,434	994,96	0,3913
60403,9	55,844	1081,64	0,5142
69239	58,248	1188,67	0,6792

Tabelul 3.4

Incarcarea termică specifică	Diferența de temperatură	Coeficientul de transfer de caldură la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m^2]	Δt °K	α [W/m^2]	$Q \cdot 10^3$ m^3/m^2h
25243,4	45,026	560,64	
31734,6	48,055	660,37	0,09
38255,7	52,385	729,7	0,1659
45317,95	56,808	797,73	0,2748
53852,63	60,715	886,96	0,3789
61756,2	63,63	970,55	0,48
75711	64,978	1165,17	0,6545
80207,95	68,729	1167	0,8372

Tabelul 3.5

Incarcarea termică specifică	Diferența de temperatura	Coeficientul de transfer de caldura la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m^2]	Δt °K	α [W/m^2]	$Q \cdot 10^3$ m^3/m^2h
21096,29	34,87	604,97	0,05142
26144,97	38,716	675,29	0,070866
32726,29	60,745	538,75	0,13235
39668,23	61,269	647,44	0,2222
46880,63	63,291	740,71	0,3
55535,52	68,097	815,53	0,47368
64010	72,105	887,72	0,55385
72604,8	74,412	975,71	0,755

Tabelul 3.6

Incarcarea termica specifică	Diferenta de temperatura	Coeficientul de transfer de caldura la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m ²]	Δt °K	α [W/m ²]	$Q \cdot 10^3$ m ³ /m ² h
15751,9	41,729	377,48	
19233	48,79	394,19	
23470,3	52,245	449,23	0,07627
28921,74	53,986	535,72	0,1104
33597,8	55,435	606,07	0,2
39548	57,87	683,38	0,29754
45528,3	60,206	756,2	0,4
51448,5	63,241	813,53	0,5454
58240,17	65,068	895,06	0,693
65019,83	66,99	970,52	0,75

Tabelul 3.7

Incarcarea termica specifică	Diferenta de temperatura	Coeficientul de transfer de caldura la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m ²]	Δt °K	α [W/m ²]	$Q \cdot 10^3$ m ³ /m ² h
15254,23	32,93	463,16	
19172,97	52,59	364,56	0,03461
23734,82	55,94	424,27	0,06792
28416,88	57,49	492,27	0,12
33910,32	56,13	604,11	0,19355
39548	56,97	694,17	0,3
45798,77	59	776,21	0,3956
51929,32	59,03	879,61	0,5294
59261,93	60,357	981,85	0,6666
66209,9	60,98	1085,73	0,75

Din aceste diagrame se poate stabili ecuația pentru calculul lui α in functie de q , de forma generala.

$$\alpha = \varepsilon \cdot q^n \quad (3.5)$$

pentru toluenul pur ca si pentru amestecurile binare.

In aceasta relatie ε este un coeficient care depinde de concentratie.

Ecuatiile obtinute sînt:

toluen	$\alpha = 0,7211 \cdot q^{0,77}$
10 % DTM + 90 % toluen	$\alpha = 0,5059 \cdot q^{0,77}$
20 % DTM + 80 % toluen	$\alpha = 0,2628 \cdot q^{0,77}$
30 % DTM + 70 % toluen	$\alpha = 0,205 \cdot q^{0,77}$
40 % DTM + 60 % toluen	$\alpha = 0,189 \cdot q^{0,77}$
50 % DTM + 50 % toluen	$\alpha = 0,198 \cdot q^{0,77}$
70 % DTM + 30 % toluen	$\alpha = 0,2196 \cdot q^{0,77}$

Cu ajutorul acestor relatii se pot calcula coeficientii par-tiali de transfer de caldura la fierbere pentru orice încărcare termica specifică a suprafeței incalzitoare in domeniul considerat

Tabelul 3.8

Incarcarea termică specifică	Diferenta de temperatură	Coeficientul de transfer de caldura la fierbere	Viteza de vaporizare
q [W/m ²]	Δt °K	α [W/m ²]	Q·10 ³ m ³ /m ² h
15587,81	40,63	383,64	
19112,87	45,292	421,98	0,036
24065,39	55,63	432,53	0,0444
28993,87	52,785	549,27	0,086538
34379,13	51,02	673,74	0,15385
39884,6	51,167	779,49	0,20689
45979,08	54,1	849,87	0,24
45979,08	54,7	840,55	0,26
52217,8	56,233	928,59	0,29
60079,33	57,348	1047,62	0,4

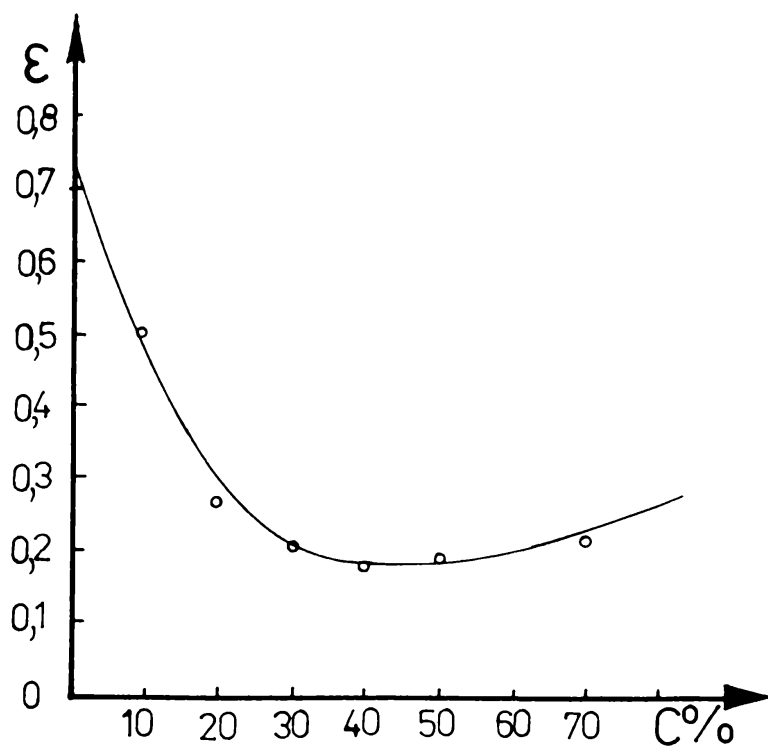
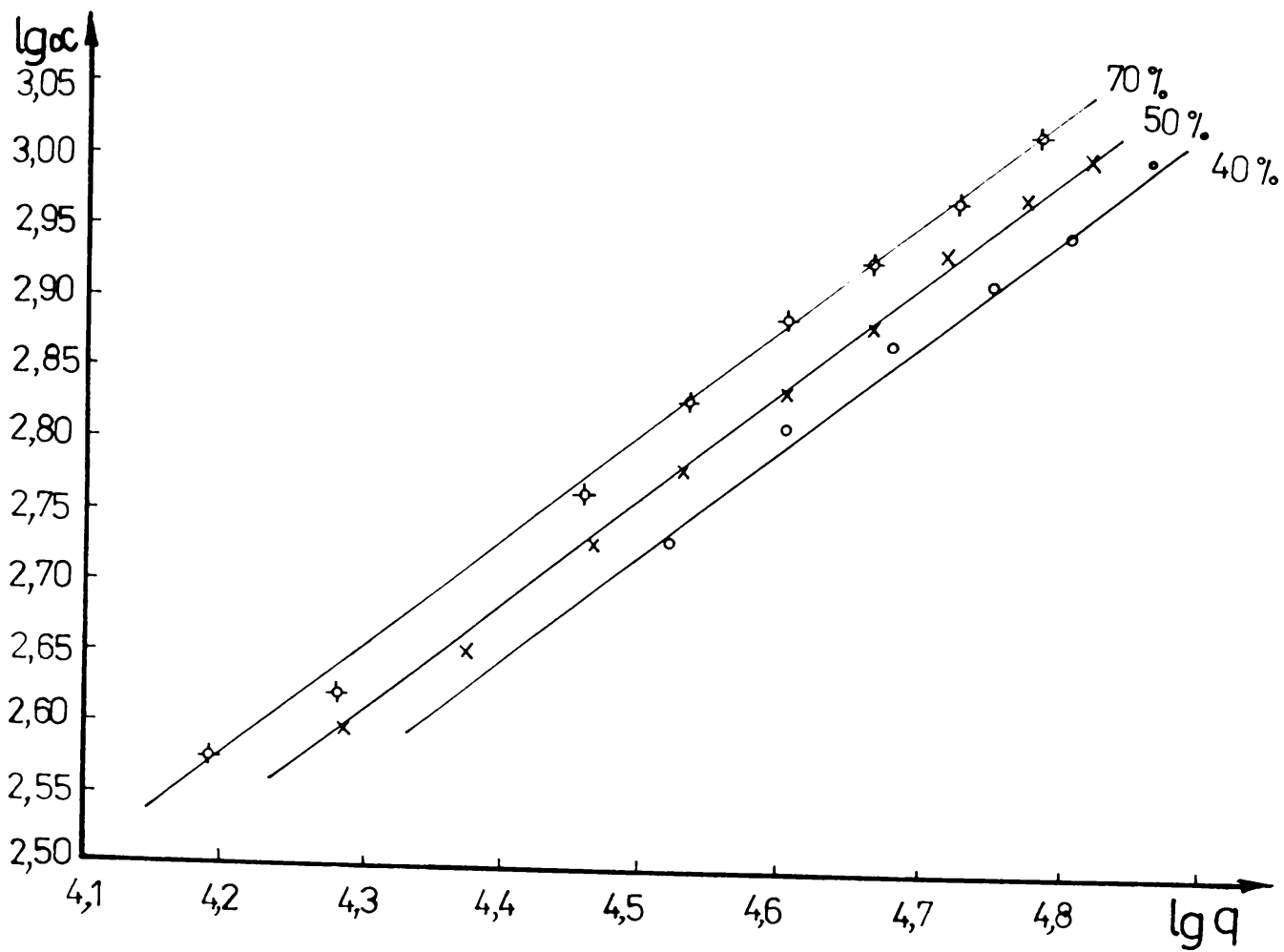


Fig 3.4

Valorile prelucrate au stabilit o dependenta de forma:

$$\varepsilon = 2,35 c^2 - 2,29 c + 0,6979 \quad (3.6)$$

in care

c - fractia masica de ditolilmetan;

cifra de corelare $r = 0,98$.

Relatia generala de calcul a coeficientului partial de transfer de caldura la fierbere in functie de concentratie si incarcarea termica specifica in domeniul $15000 - 80000 \text{ W/m}^2\text{k}$ este:

$$\alpha = (2,35 c^2 - 2,29 c + 0,6979) \cdot q^{0,77} \quad [\text{W/m}^2\text{k}] \quad (3.7)$$

Pentru toluen si citeva amestecuri binare DTM + tolueen se prezinta si dependenta dintre coeficientul partial de transfer de caldura α si diferenta de temperatura dintre temperatura suprafetei incalzitoare si cea de fierbere (fig. 3.5 si 3.6)

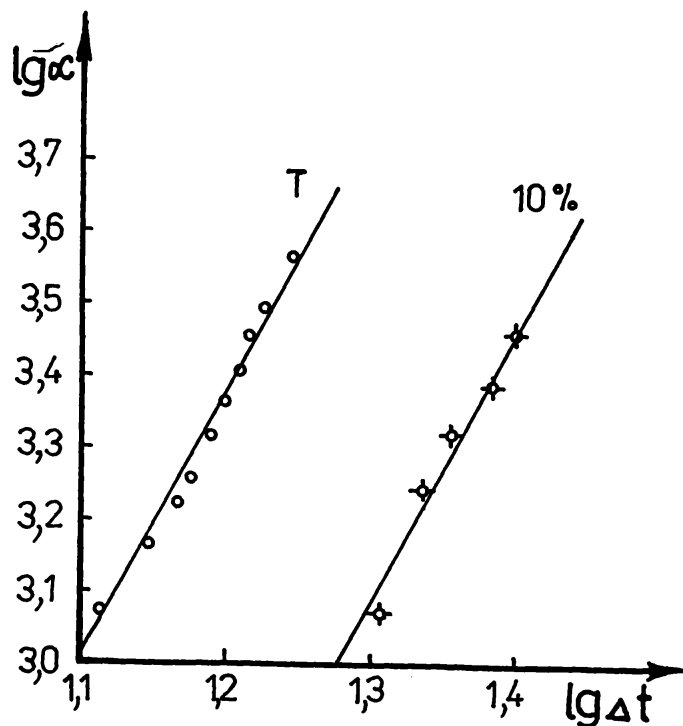


Fig. 3.5

S-au calculat coeficientii de transfer de caldura relativi cu relatia:

$$\alpha_r = (\alpha/\alpha_{\text{apa}}) q = \text{const} \quad (3.8)$$

Se prezinta de asemenea dependenta lui α_r in functie de q pentru toluen si amestecurile binare in graficele din fig.3.7, 3.8 si 3.9 .

Prelucrarea datelor pe calculator a permis stabilirea relatiilor de calcul pentru coeficientii relativi de transfer de caldura la fierbere cu ajutorul urmatoarelor relatii :

toluen	$\alpha_r \cdot 10^4 = 2014,9 + 320,6 \cdot \ln q$	$r = 0,98$
10 % DTM	$\alpha_r \cdot 10^4 = 238,4 + 332,6 \cdot \ln q$	$r = 0,98$
20 % DTM	$\alpha_r \cdot 10^4 = 518,92 + 136,56 \cdot \ln q$	$r = 0,999$
30 % DTM	$\alpha_r \cdot 10^4 = 405,13 + 106,46 \cdot \ln q$	$r = 0,999$
40 % DTM	$\alpha_r \cdot 10^4 = 353 + 93,7 \cdot \ln q$	$r = 0,9995$
50 % DTM	$\alpha_r \cdot 10^4 = 387 + 103,11 \cdot \ln q$	$r = 0,9998$
70 % DTM	$\alpha_r \cdot 10^4 = 450,35 + 112,53 \cdot \ln q$	$r = 0,999$

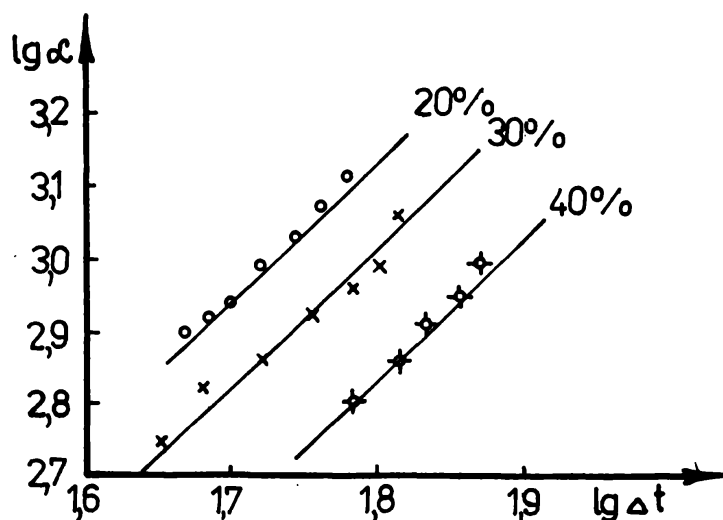


Fig. 3.6

La stabilirea coeficientului relativ de transfer de căldură la fierbere α_r , coeficientul parțial de transfer de căldură la fierberea apei s-a calculat cu relația simplificată pentru țevi orizontale.

$$\alpha_{\text{apa}} = 2,72 \cdot p^{0,4} \cdot q^{0,7} \quad (3.9)$$

în care p - presiunea absolută în ata

Pentru compararea valorilor experimentale obținute pentru coeficientul parțial de transfer de căldură la fierberea toluenului cu cele calculate cu ajutorul uneia din relațiile teoretice din literatura s-au obținut erori de pînă la cca. 40 %, ceea ce la aceste determinări intră în limita erorilor admise.

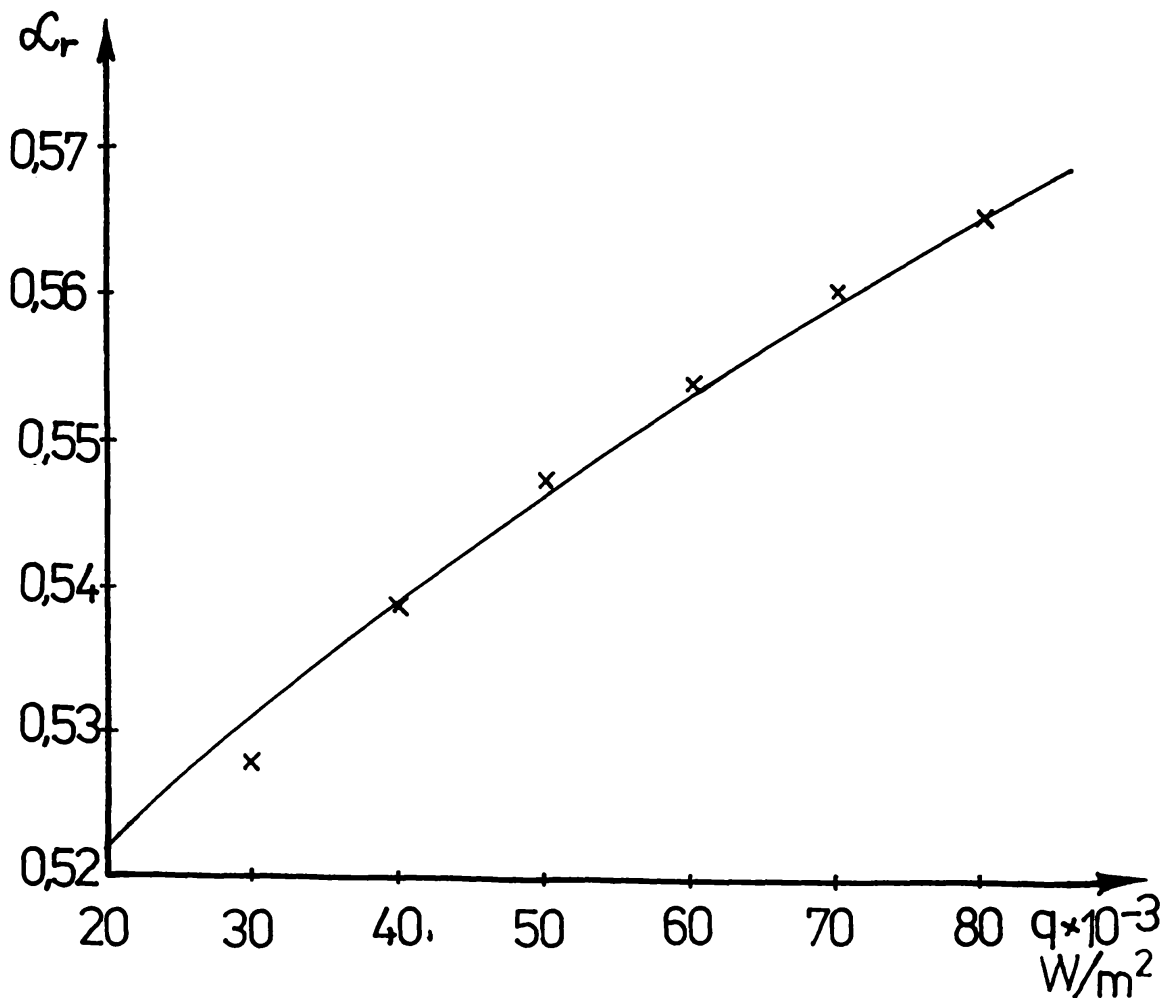


Fig. 3.7

Datele sint prezentate in tabelul 3.9.

Tabelul 3.9

q [W/m^2] \ α	α_{calc} [W/m^2k]	α_{exp} [W/m^2k]	$(\Delta\alpha/\alpha_{exp}) \cdot 100$ %
20000	934,93	1478	36,74
30000	1221,8	2020	39,5
40000	1477,26	2512	43,58
50000	1711,66	2993	40,7
60000	1930,54	3445	43,9
70000	2137,29	3878	44,8
80000	2234,2	4299	45,7

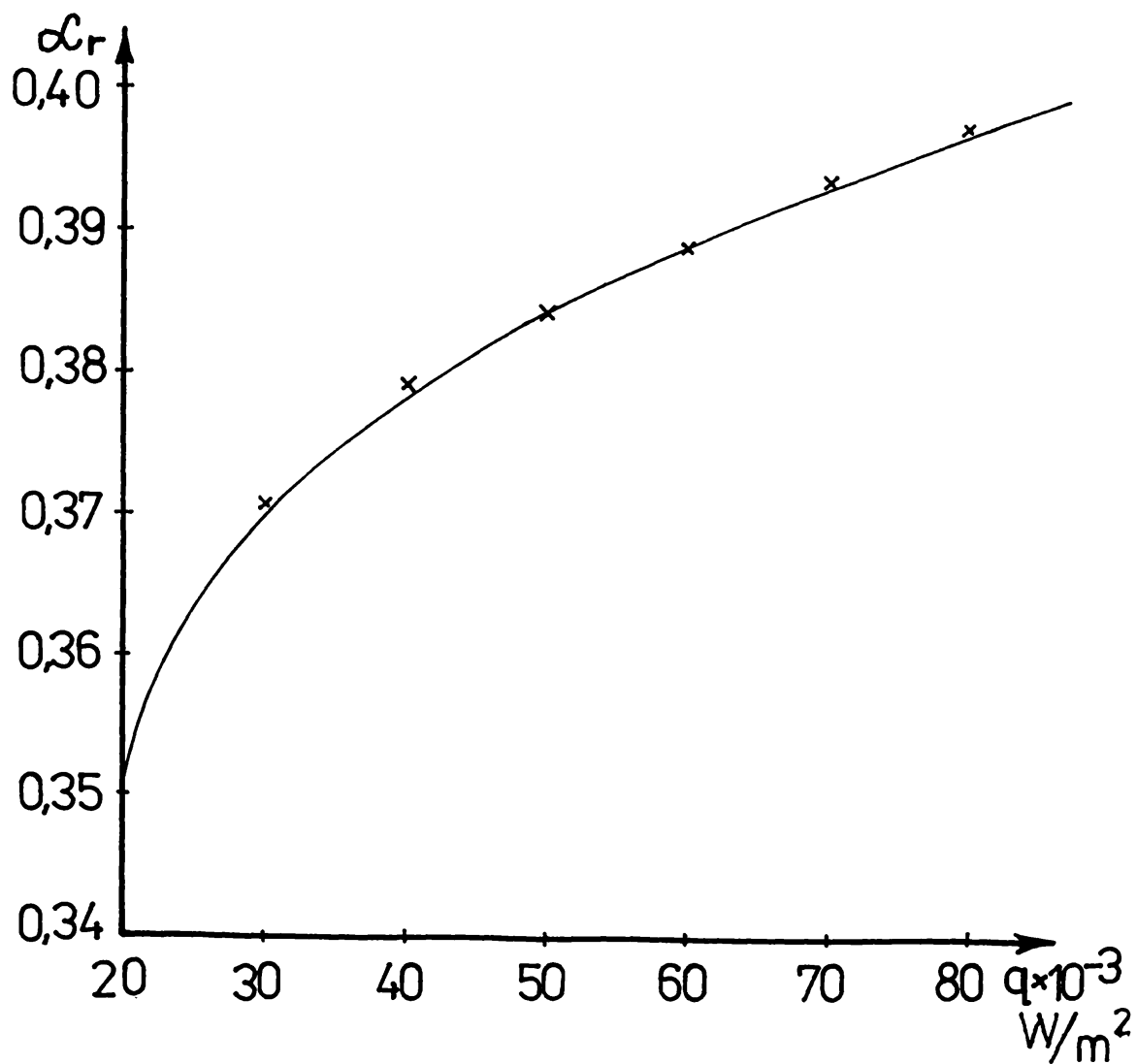


Fig. 3.8

Relatia cu care s-a calculat α la fierberea toluenului are forma [45]:

$$\alpha = 0,075 \left[1 + \frac{10}{(\rho_l/\rho_v)^{2/3}} \right] \left(\frac{\lambda^2}{\nu \sigma T_{\text{fierb}}} \right)^{1/3} \cdot q^{2/3} \quad (3.10)$$

in care

ρ_l - masa specifica a fazei lichide kg/m^3 ;

ρ_v - masa specifica a vaporilor kg/m^3 ;

λ - coeficient de conductivitate termica $\text{W/m}^2 \text{K}$;

ν - coeficient de viscozitate cinematica m^2/s ;

σ - tensiunea superficiala N/m ;

T_{fierb} - temperatura absoluta de fierbere $^{\circ}\text{K}$.

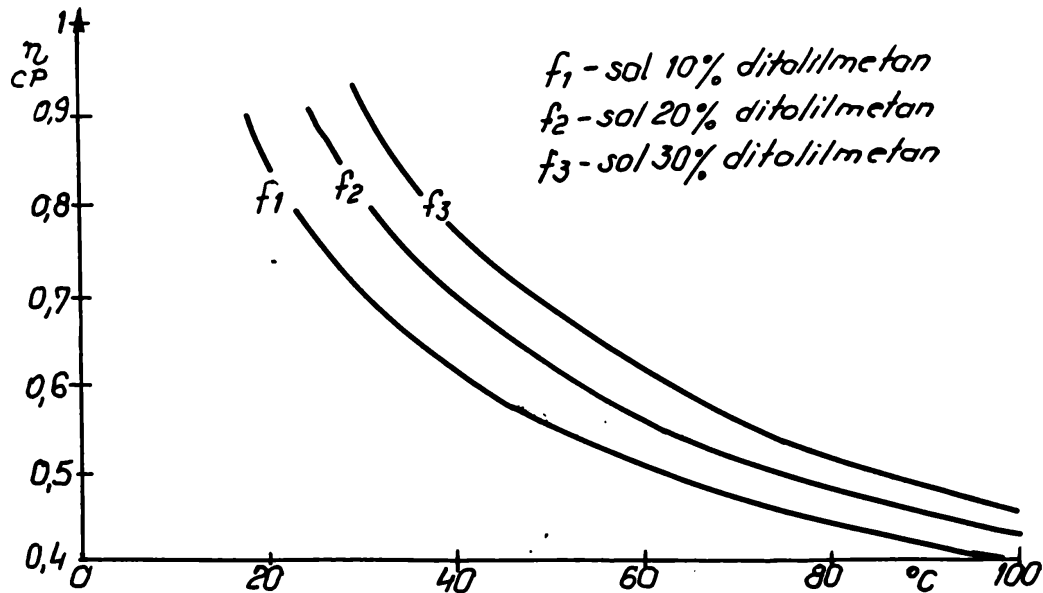
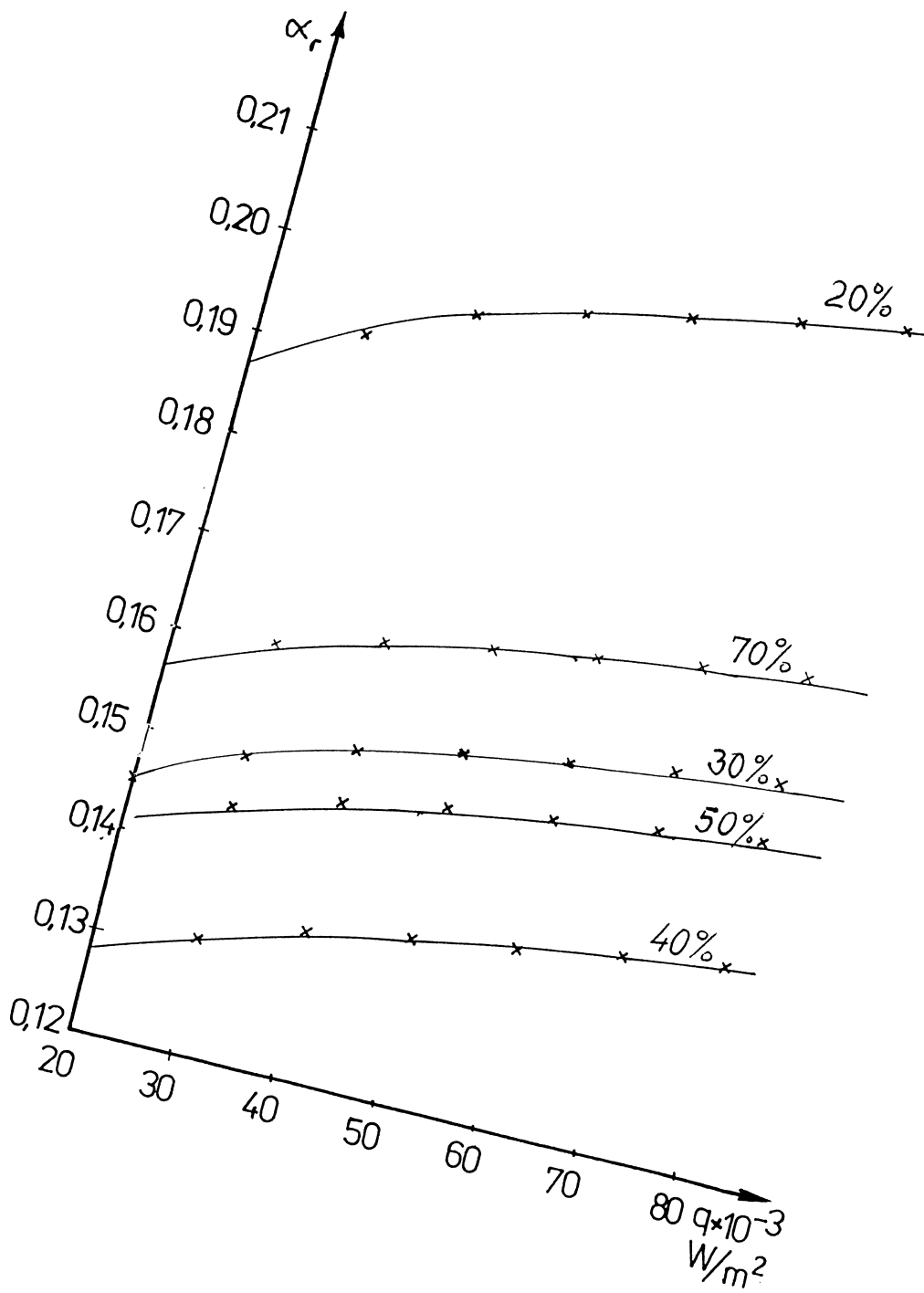


Fig. 3.10



Valorile parametrilor sint:

$$\rho_l = 763 \text{ kg/m}^3 \quad \rho_v = 2,8031 \text{ kg/m}^3 \quad \eta = 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\lambda = 0,1023 \text{ W/m K} \quad \sigma = 28,8 \text{ N/m} \quad T = 400 \text{ }^\circ\text{K}$$

Densitatea toluenului si a amestecurilor de ditolilmetan si toluen s-au determinat experimental cu balanta Mohr-Westfall, iar viscozitatea cu viscozimetrul Hoppler.

Datele experimentale sint prezentate in tabelul 3.10.

Dependenta viscozitatii de temperatura este redada grafic (fig. 3.10, 3.11, 3.12)

Tabelul 3.10

Nr crt	Conc.	Densitate kg/m ³	Viscozitatea (cP)				
			25 °C	40 °C	55 °C	70 °C	85 °C
1	10 %	882	0,7494	0,6197	0,5188	0,4722	0,4310
2	20 %	895	0,8716	0,7001	0,6001	0,5001	0,4572
3	30 %	906	0,9787	0,7801	0,6525	0,5532	0,4822
4	40 %	914	1,1140	0,9025	0,7474	0,6345	0,5358
5	50 %	929	1,34	1,0748	0,8794	0,7398	0,6281
6	60 %	939	3,023	2,246	1,7059	1,3592	1,1095
7	70 %	961	4,1338	2,8937	2,1702	1,6535	1,446

Tabelul 3.10 (continuare)

$\eta = A e^{-E/RT}$	Coeficient de corelare
$\eta = 2,4179 \cdot 10^{-5} e^{1018,41/T}$	
$\eta = 2,4179 \cdot 10^{-5} e^{1018,41/T}$	0,989
$\eta = 1,3760 \cdot 10^{-5} e^{1269,13/T}$	0,999
$\eta = 1,4134 \cdot 10^{-5} e^{1303,57}$	0,99
$\eta = 1,399 \cdot 10^{-5} e^{1360,75}$	0,999
$\eta = 7,063 \cdot 10^{-6} e^{1805,91/T}$	0,999
$\eta = 6,312 \cdot 10^{-6} e^{1925,7}$	0,995

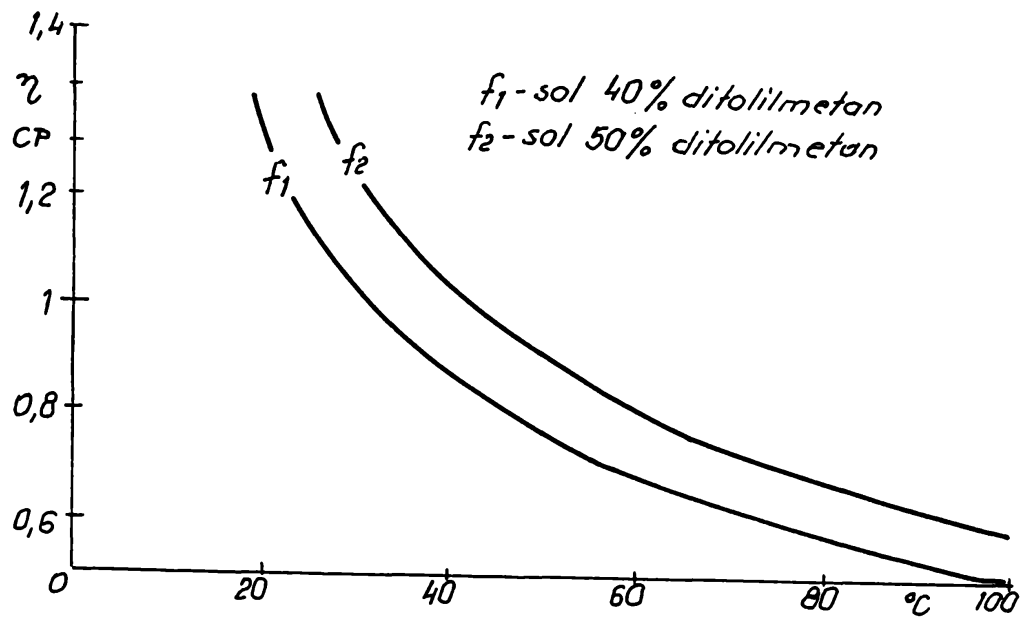


Fig. 3.11

Prin reprezentarea $\ln \eta = f(1/T)$ (fig. 3.13 si fig. 3.14) s-au obtinut relatii de forma generala:

$$\eta = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.11)$$

ecuatiiile fiind prezentate in tabelul 3.10.

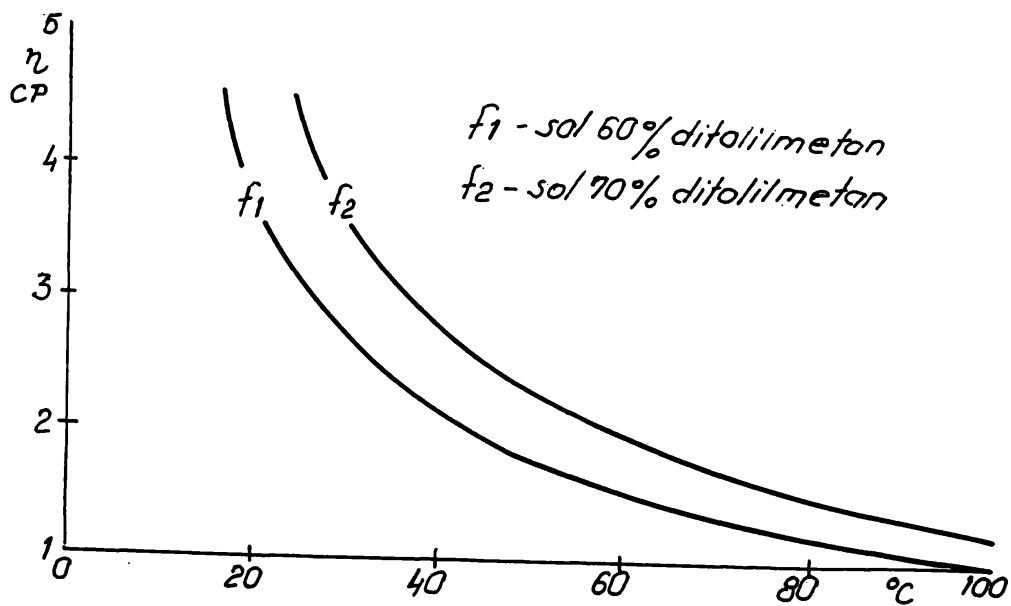


Fig. 3.12

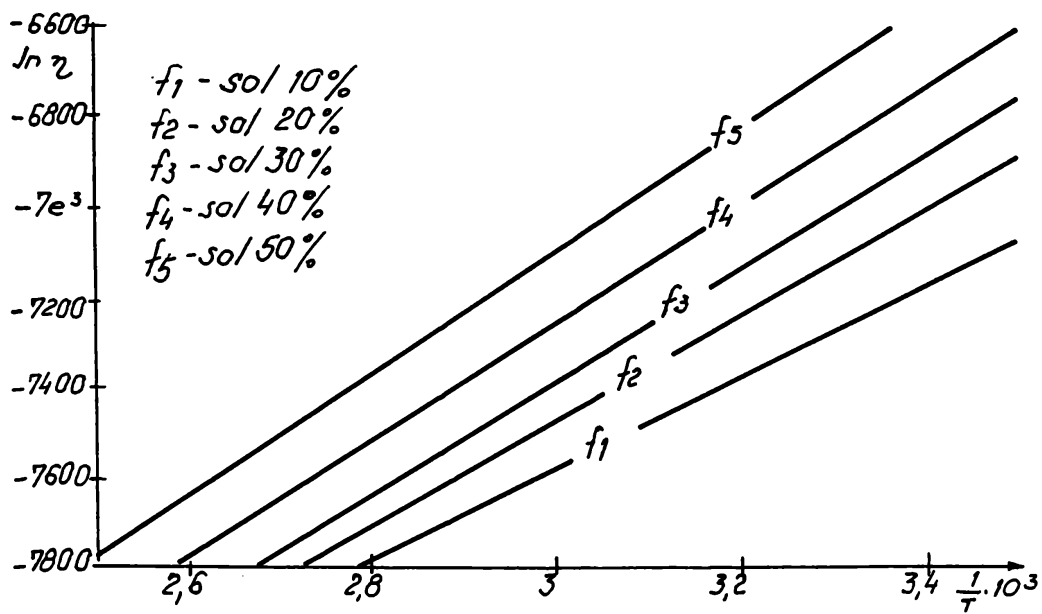


Fig. 3.13

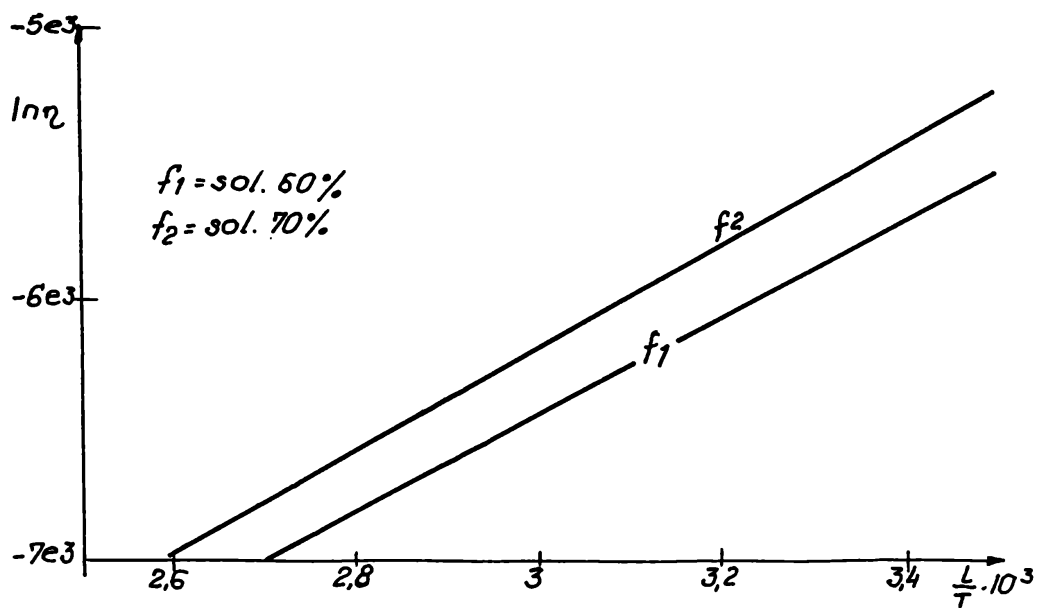


Fig. 3.14

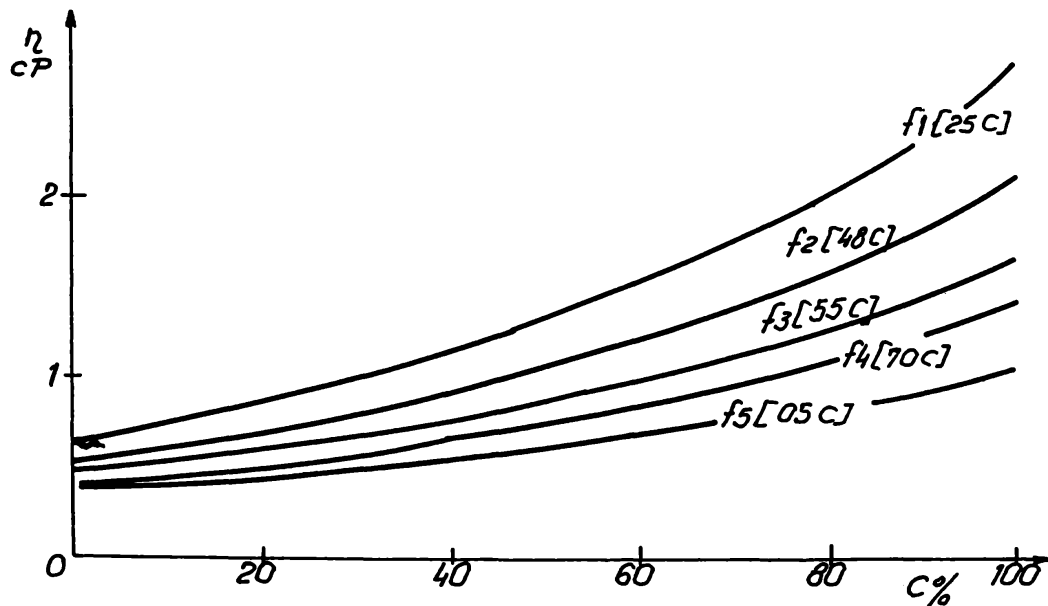


Fig. 3.15

S-a reprezentat grafic dependenta coeficientului de viscozitate dinamica de concentratia amestecului binar pentru diferite temperaturi (fig.3.15) si s-a obtinut o relatie empirica de forma:

$$\eta = k \cdot b^c \quad (3.12)$$

k, b - constante dependente de temperatura; c - concentratia in %

Ecuatiile stabilite sint:

la 25 °C	$\eta = 0,6494 (1,0142)^c$	$r = 0,996$
40 °C	$\eta = 0,5329 (1,0136)^c$	$r = 0,995$
55 °C	$\eta = 0,456 (1,0128)^c$	$r = 0,995$
70 °C	$\eta = 0,3792 (1,0132)^c$	$r = 0,997$
85 °C	$\eta = 0,3728 (1,0098)^c$	$r = 0,98$

Un parametru foarte important in proiectarea instalatiilor de concentrare prin evaporare a amestecurilor tehnologice la obtinerea purtatorului de caldura organic, ditolilmetan il reprezinta viteza de vaporizare adica debitul de vapori obtinuti pentru unitatea de suprafata incalzitoare m^3/m^2h .

Determinarile experimentale se refera la viteza de vaporizare la diferite concentratii ale amestecurilor binare ca si pentru

toluen ca atare, in functie de incarcarea termica specifica a suprafetei incalzitoare si este reprezentata in graficele din fig.3.16 si 3.17.

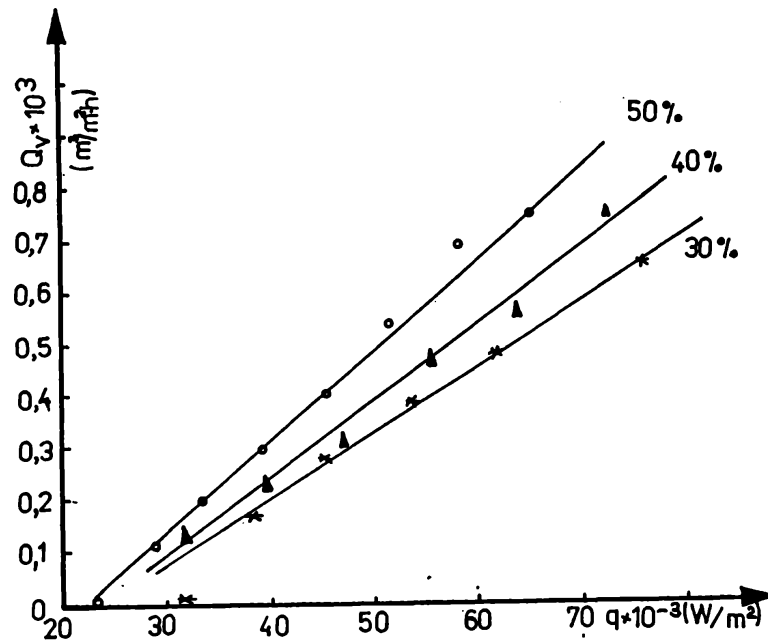


Fig. 3.16

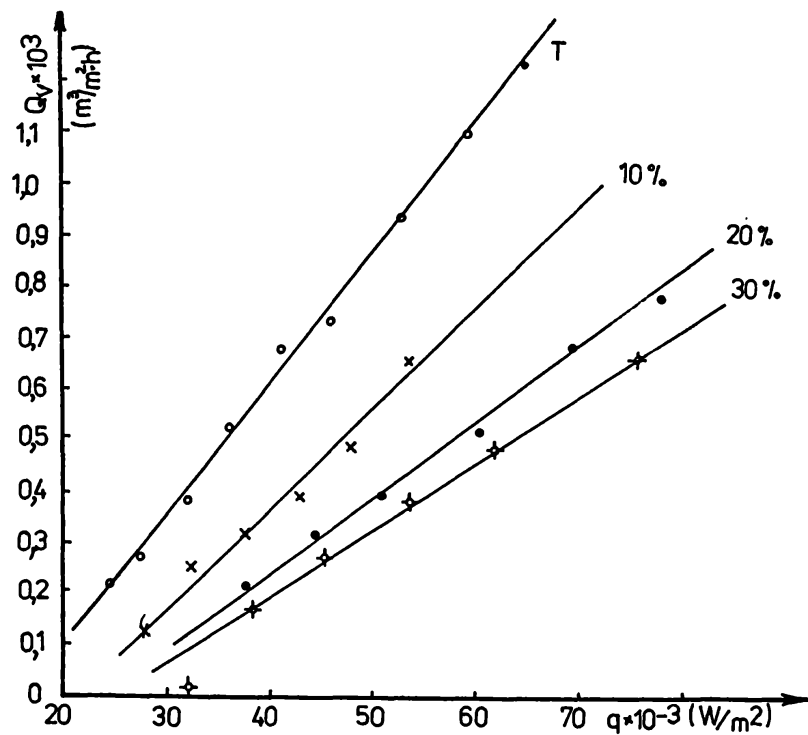


Fig. 3.17

Prelucrarea datelor obținute a permis stabilirea unor relații empirice de corelare a mărimilor în domeniul încărcărilor termice de la 20.000 la 80.000 W/m² de forma:

$$\text{pentru toluen } Q_v = 2,564 q \cdot 10^{-8} - 4,1 \cdot 10^{-3} \quad [\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}]$$

$$10 \% \text{ DTM} \quad Q_v = 1,66 q \cdot 10^{-8} - 2,53 \cdot 10^{-4}$$

$$20 \% \text{ DTM} \quad Q_v = 1,47 q \cdot 10^{-8} - 0,3495 \cdot 10^{-3}$$

$$30 \% \text{ DTM} \quad Q_v = 1,315 q \cdot 10^{-8} - 0,339 \cdot 10^{-3}$$

$$40 \% \text{ DTM} \quad Q_v = 1,695 q \cdot 10^{-8} - 0,5135 \cdot 10^{-3}$$

$$50 \% \text{ DTM} \quad Q_v = 1,754 q \cdot 10^{-8} - 0,41 \cdot 10^{-3}$$

Coeficientul de transfer de căldură la fierberea unui amestec este mai redus decât coeficienții de transfer de căldură la fierberea componentelor, valoarea sa fiind funcție de compoziția amestecului.

Volatilitatea diferită a componentelor amestecului creează concentrații diferite între lichid și vaporii din bule. Transferul de masă din amestecul lichid spre amestecul în vapori care conduce la creșterea dimensiunilor bulelor este o caracteristică ce depinde de volatilitatea fracțiilor din amestec. Rezistența de difuzie care apare în timpul transferului de masă alături de rezistența termică sunt responsabile de reducerea valorii coeficientului de transfer de căldură la fierbere.

Din datele de literatură rezultă interesul major pe care transferul de căldură la fierberea amestecurilor precum și intensificarea acestui proces de transfer îl prezintă cercetătorilor, datorită aplicațiilor în practică și implicațiilor energetice.

Concluzia desprinsă pe baza cercetărilor este că nu se pot stabili relații generale de calcul pentru coeficientul de transfer de căldură la fierberea amestecurilor ci doar relații cu o valabilitate mai restrânsă pentru anumite amestecuri, cercetările experimentale fiind la baza acestora.

4. FLUIDELE MAGNETICE - O NOUA CLASA DE PURTATORI DE CALDURA

Fluidele magnetice sînt dispersii coloidale de particule magnetice intr-un lichid de bază, studiul lor fiind inițiat în SUA [46]. În anii următori studiul fluidelor magnetice a fost abordat și în alte țări: Franța, Germania, C.S.I., Anglia, Japonia.

În țara noastră au fost abordate în anul 1972 de către un colectiv de la I.P.Iasi, iar din 1975 sub conducerea d-lui acad.Ioan Anton colectivul interdisciplinar studiază obținerea, caracterizarea și aplicațiile fluidelor magnetice.

4.1. METODE DE OBTINERE A FLUIDELOR MAGNETICE

Din chimia coloidală sînt cunoscute două căi de preparare a particulelor de material solid foarte dispersate:

- a) măcinarea umedă
- b) aglomerarea din starea moleculară

Pentru macinarea mecanică s-au folosit mori de cele mai diferite tipuri (cu bile, cu disc, cu ciocane, vibraționale, planetare, etc).

Papell [47] a preparat prin metoda măcinării în mori cu bile ferofluid pe care le-a folosit drept carburanți pentru vehicule spațiale.

Ca urmare a complexității și prețului ridicat al aparaturii această metodă nu și-a găsit o aplicare industrială.

Măcinarea se efectuează în mediul de dispersie cu o vîscozitate cit mai scăzută în prezența unui stabilizant potrivit.

Procedeul este energoconsumator, durata lui fiind în jur de 1000 de ore. Ferofluidul brut diluat se rafinează prin

centrifugare, sedimentare, înlocuirea solventului mai volatil, eliminarea excesului de stabilizant cu efecte nedorite [48].

Se pot obtine usor particule foarte disperse ale metalelor prin precipitarea amestecului vaporilor de metale condensati direct in mediul de dispersie. Un rol esențial îl are gradul de umectare a suprafeței particulelor coloidale ce se formează, gradul de liofilizare în raport cu mediul de dispersie.

Dacă suprafața particulelor de metal formată este liofilizată, ele se umectează rapid cu mediul de dispersie și creșterea lor se intrerupe. Vaporii metalelor se formează prin topirea și evaporarea metalelor prin încălzire obișnuită (metoda termică) sau prin intermediul formării arcului voltaic în interiorul mediului de dispersie.

În tehnică se folosește pe scară largă separarea metalelor din soluțiile sărurilor lor prin electroliză. Cercetările ample din acest domeniu ne arată ca metalele pot fi separate la catod sub forma unui strat compact, a unor cristale, a unei mase spongioase și a unor pulberi foarte dispersate. Experimental s-a stabilit că mărimea cristalelor și structura depunerilor catodice depinde de foarte mulți factori, de exemplu de polarizarea și de materialul catodului, de intensitatea curentului, de concentrația electrolitului și a substanțelor superficial active, de temperatura electrolitului, de pH-ul soluției. S-au sistematizat [49] factorii ce influențează asupra procesului de cristalizare electrică a metalelor și s-au stabilit condițiile optime de separare a depunerilor catodice foarte dispersate.

Recent s-a propus o metodă bazată pe evaporarea în vid a unor metale (Fe, Co, Ni) și apoi condensarea sub forma de particule ultrafine într-un lichid de baza [50].

Problema fundamentală a obținerii lichidelor magnetice este atingerea unor valori cât mai mari ale magnetizației de saturație care se poate realiza prin creșterea fracției volumice a solidului magnetic dispersat și prin înlocuirea magnetitei

($M_s = 0,45 \cdot 10^6$ A/m) cu metale feromagnetice (Fe, Co) cu magnetizatia de saturatie a solidului mult mai ridicata ($M_{s_{Fe}} = 1,7 \cdot 10^6$ A/m; $M_{s_{Co}} = 1,4 \cdot 10^6$ A/m) [51].

Cresterea fractiei volumice a solidului dispersat φ e limitata deoarece marind fractia volumica creste exponential si viscozitatea lichidelor, valoarea maxima pentru φ fiind 0,5 [52].

De asemenea o parte din volumul solidului dispersat e ocupat de agentul de stabilizare.

Lungimea catenei acestuia si deci si volumul ocupat nu poate fi redus sub anumite limite fara a nu perturba stabilitatea lichidului.

Tinind cont de atractia magnetica, de grosimea stratului de stabilizant si forte Van der Waals, Scholten [52] a calculat magnetizatia de saturatie maxima ce se poate obtine pentru lichide magnetice cu particule de Fe_3O_4 , Fe si Co (tabelul 4.1).

Tabelul 4.1

	Fe_3O_4	Fe	Co	
Diametrul exterior al miezului d	18,0	10,7	9,8	[nm]
Grosimea stratului de stabilizant	1,0	1,0	1,0	[nm]
Momentul dipolar	13,5	6,2	$5,4 \cdot 10^{-25}$	Wb
Magnetizatia de saturatie maxima	2100	4800	5500	Gs

Aceste valori sint de fapt sensibil mai mari decit cele care se pot realiza practic, deoarece nu s-a tinut cont de o serie de efecte care introduc limitari suplimentare.

Se estimeaza limita magnetizatiei de saturatie in cazul magnetitei la cca 1250 Gs, iar in cazul particulelor de Fe la 1900 Gs valori mult mai reduse care s-au obtinut incluzind in calcul si faptul ca raportul δ/d in cazul particulelor de Fe pentru a asigura stabilitatea lichidului magnetic trebuie sa fie mai mare decit

in cazul magnetitei datorita momentului magnetic ridicat al particulelor de Fe.

Lichidele magnetice cu particule metalice se obtin prin descompunerea termica a carbonililor metalici $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in prezenta unui agent de stabilizare polimeric sau anionic.

Proprietatile ferofluidelor obtinute sint influentate de natura carbonilului, mediului de reactie, stabilizantului folosit si temperatura de lucru.

4.1.1. Influenta solventului

Solventul trebuie sa fie inert față de reactanți și produși și să se solve atât compusul organometalic cât și stabilizantul. Sint preferati solventi cu constante dielectrice cuprinse între 1,7-2,5.

Solventii cei mai utilizati sint: toluen, xilen, clorbenzen, decahidronaftalina, eter de petrol, acetat de etil [53].

Există probabil un sistem optim de solventi pentru fiecare polimer stabilizant [54].

Solventul va fi mai puțin polar decât cea mai polară grupă a polimerului stabilizant pentru a nu substitui total polimerul adsorbit sub forma de film pe particule de cobalt [53]. De asemenea trebuie sa solve suficient polimerul pentru a permite particulelor sa crească.

4.1.2. Inflenta stabilizantului

Stabilizarea particulelor metalice se poate face cu polimeri sau agenți activi de suprafață. Stabilizantii polimeri folosiți cu cel mai mult succes sint polimerii de adiție cu masa moleculara mai mare de 100.000.

Pe măsură ce compusul organometalic se descompune particulele de cobalt rezultate sînt inconjurate preferential de polimer. Polimerul se comportă ca un tampon fizic între particule [54]. El formează un film compact care separă particulele suficient ca să păstreze energia de atracție Van der Waals sub nivelul energiei termice. Polimerii folosiți au o catena nepolară avînd atașate alternativ grupe polare. La intervale mari de 200 atomi de carbon sînt grefate grupe foarte polare (amidice) [55]. Masa moleculară trebuie să fie suficient de mare pentru a permite mai multor grupe foarte polare să se absoarbă la suprafața metalului. Deci interacția metal-polimer este mai slabă, particula va fi inconjurată aproape total de solvent și poate lega alte particule formînd agregate.

Alături de stabilizării polimeri în ultimii ani s-au obținut ferrofluide cu particule metalice, stabilizantul folosit fiind un agent activ de suprafața [56], [57], [58].

Influența naturii agentului de suprafața la descompunerea $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ în toluen la 130°C este prezentată în tabelul 4.2 [56].

Faptul că în prezența succinatului de 2 etilhexil (EHS) sau octilsulfonatului de sodiu (OSNa) nu se obține ferrofluid se datorește lipsei grupei sulfonice, puternic polară, în cazul 2 etilhexil succinatului respectiv catenei scurte a octilsulfonatului de sodiu [56].

Mecanismul descompunerii $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ în prezența di(2 etilhexil) sulfosuccinatului de sodiu și formarea lichidului magnetic a fost stabilită de Papierer. O proprietate importantă a di(2 etilhexil) sulfosuccinatului de sodiu EHSSNa este aceea că adună moleculele de carbonil în microzone, numite microreactori. Forțele care mențin aceste conglomerate sînt de natură polară: grupa carbonil conținută în compusul organometalic este ușor polarizabilă și interacționează cu grupa polara SO_3^- a agentului de suprafața [57].

Descompunerea decurge în interiorul acestor microreactori prin intermediari coordinativi nesaturați tot mai mult condensați

conducind in final la particule metalice.

Germinarea porneste de la grupe de 2-3 atomi de metal. Formarea particulelor se face numai prin substituirea ligandului (CO) si formarea de noi legaturi metal-metal.

Creșterea cristalelor se face numai prin adsorbția derivaților organometalici la suprafața metalică formată si eliminarea progresivă a liganzilor [57].

Tabelul 4.2

Agentul de suprafata	D_o A	Observatii
EHSSNa	68 ± 8	ferofluid
EHSSCs	92 ± 12	ferofluid
EHS	-	precipitat
Dodecilbenzen	71 ± 16	ferofluid
OSNa	-	precipitat

4.1.3. Influenta temperaturii

Temperatura de lucru in procesul de obtinere a particulelor metalice depinde de solventul folosit, de natura compusului organometalic si de natura agentului de stabilizare.

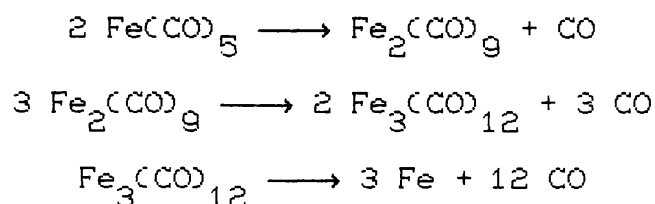
Descompunerea carbonililor este o reacție endotermă, deplasarea echilibrului fiind limitată de temperatura de fierbere [57] a solventului. Se recomanda ca temperatura de fierbere sa fie cuprinsă între 100-150 °C [53]. Influenta temperaturii asupra descompunerii $Co_2(CO)_8$ in toluen in prezenta di (2 etilhexil) sulfo-succinatului de sodiu, a fost studiata de Papierer [56], rezultatele fiind prezentate in tabelul 4.3.

Cu cresterea temperaturii crește viteza de reacție si mărimea particulelor scade [59].

Tabelul 4.3

T [°C]	110	115	120	130
$D \pm \Delta$ [Å]	106 ± 13	81 ± 10	75 ± 8	68 ± 8

Descompunerea pentacarbonilului de fier decurge mai greu decit a octacarbonilului de cobalt, temperatura de reactie fiind mai ridicată 180 °C si timpul de reactie fiind mai lung 5-6 ore. Se constată o degajare puternică de CO corespunzind fazei cind $\text{Fe}(\text{CO})_5$ trece succesiv in carbonili de fier mai săraci in CO



In final $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ se descompune cu formare de particule de fier metalic cu $D = 85 \text{ \AA}$ [60].

Alti stabilizanti folositi au fost EHSSNa [61] sau oleina [62], mediul de reactie fiind decalina.

S-a constatat [60],[62] ca la descompunerea termica a $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in decahidronaftalina se obtine o structura metalica sticloasa si nu $\text{Fe}(\alpha)$ cum ar fi de asteptat. Structura sticloasa a particulelor formate a fost pusa in evidenta prin spectroscopie Mossbauer [60], spectrul obtinut fiind foarte asemanator cu al unui aliaj Fe-C amorf cu 5 ÷ 10 % C.

Formarea aliajului amorf s-a dovedit si prin absenta liniilor de difractie din spectrul de raze X [60].

In timpul descompunerii carbonililor de fier moleculele de oxid de carbon pot fi chemisorbite si dissociate pe suprafata metalica, formata, cu formarea oxizilor si carburilor metalice amorse.

Stratul de oxizi si carburi de fier nemagnetic este raspunzator pentru magnetizatia de saturatie redusa a lichidelor obtinute, mult mai scazuta decit a lichidelor magnetice cu particule de cobalt [61].

Pentru aplicarea ferofluidelor la instalatiile de transfer de caldura, este necesara obtinerea unor suspensii coloidale magnetice care sa prezinte o foarte puternica dependenta a

magnetizării de temperatură, [63]. Această variație ($\partial M/\partial T$) este maximă în apropierea punctului Curie al materialului feromagnetic din care provin particulele solide în suspensie. Temperatura Curie a ferofluidului, care coincide cu temperatura Curie a materialului magnetic din suspensie, se alege în jurul punctului de lucru al instalației ca de exemplu temperatura camerei.

Ferofluidurile corespunzătoare acestor aplicații se obțin în general prin dispersarea în baza lichidă a particulelor fine de Ni-Fe. Punctul Curie al acestui aliaj poate fi variat într-un domeniu foarte larg prin modificarea compoziției aliajului. Cercetările au arătat că dacă temperatura de lucru a unei instalații de transfer de căldură care folosește un astfel de ferofluid este între 100 °C și 200 °C, aliajul Fe-Ni din care provin particulele magnetice trebuie să conțină 25 % Ni.

Deoarece conductibilitatea termică a fluidului în astfel de aplicații trebuie să fie mare, ferofluidurile care corespund acestor necesități se obțin în mod obișnuit, pe baza de metale lichide. Cel mai comun ferofluid utilizat în acest scop este cel realizat prin suspendarea particulelor de Fe-Ni în baza de mercur.

Cea mai avantajoasă tehnică de lucru este tehnica electrodepunerii, aceasta remarcându-se prin ușurința cu care pot fi schimbate parametrii tehnologici ai procesului de obținere a aliajelor necesare.

Pentru obținerea particulelor magnetice fine de Fe-Ni se poate folosi un electrolit care conține sulfat de fier și sulfat de nichel. Rezultate mai bune de folosire a unui amestec de citrat de amoniu și fier și citrat de amoniu și nichel. Prin schimbarea corespunzătoare a cantităților de citrat de amoniu, compoziția particulelor poate fi predeterminată.

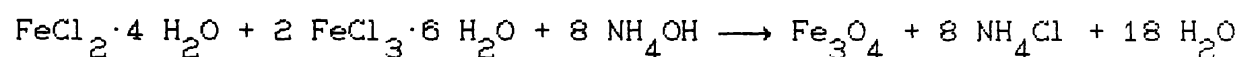
Pe fundul unui vas se găsește un strat de mercur ce reprezintă catodul. Electrolitul, al cărui pH este menținut constant între 9,25 și 9,50 este puternic agitat în timpul procesului, în scopul de a evita concentrarea ionilor în jurul

catodului. In plus catodul este plasat intr-un cimp magnetic alternativ, de amplitudine 8×10^4 A/m, iar vasul de electrolit este vibrat cu 200 Hz. Aceasta operatie face ca prin agitarea mercurului particulele formate sa fie sferice; dimensiunile acestora, de preferinta foarte mici, fiind controlate prin densitatea de curent din electrolit. Prin selectarea cu grija a unui curent anodic care sa fie mentinut stabil mai bine de 5 parti la 10^5 parti, se pot obtine particule cu diametrele cuprinse intre 50 \AA si 1000 \AA intr-o concentratie suficienta pentru a face ferrofluidul sa raspunda la actiunea unui cimp magnetic aplicat la temperatura camerei.

In fig. 4.1 sint reprezentate trei curbe de magnetizare pentru un ferrofluid din 31 % Fe-69 % Ni, la temperaturile de 4,2 K 77 K si 295 K.

La 295 K, unde toate particulele sint superparamagnetice, cimpul coercitiv este zero. La 77 K cimpul coercitiv al ansamblului este 7600 A/m, iar la 4,2 K el atinge valoarea de $3,73 \times 10^4$ A/m. Din valorile cimpurilor coercitive si ale magnetizarilor remanente ale sistemului se calculeaza ca particulele din suspensie au diametrele cuprinse intre 250 si 300 \AA .

Dintre metodele chimice de preparare metoda precipitarii este cea mai simpla si se bazeaza pe reactia sarurilor solubile de fier bi- si trivalent cu amoniac pentru obtinerea magnetitei:



S-au precizat o serie de detalii ale metodei printre care [64,65] conditiile optime de precipitare (pH, temperatura, viteza de reactie, conditiile de agitare).

Agentul de precipitare cel mai indicat este amoniacul 25 % al carui exces conduce la obtinerea unui pH = 8,5 - 9.

Reactia de precipitare se efectueaza la temperatura de 80°C care este si temperatura optima, stabilita experimental a reactiei

de chemisorbtie a ionului oleat pe suprafața particulelor coloidale de magnetită.

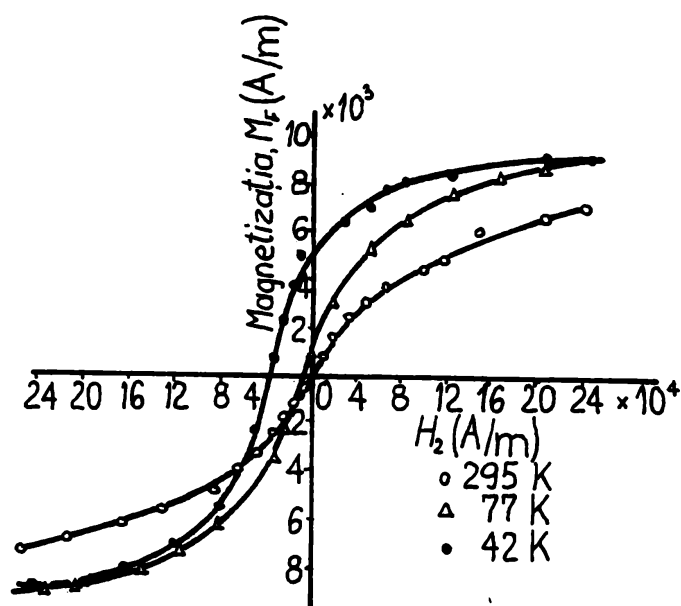


Fig. 4.1

Daca reactia se produce la temperaturi mai mici de 70°C , la inceput produsul reactiei de precipitare nu prezinta proprietati magnetice. Intervalul de timp corespunzator absentei proprietatilor magnetice, numit perioada de inductie, descreste cu cresterea temperaturii la care are loc reactia de precipitare si tinde la zero la temperaturi mai mari de 70°C .

O valoare a temperaturii mai mare de $82-85^\circ\text{C}$ influenteaza negativ procesul de stabilizare.

Concentratia solutiei de Fe^{2+} si Fe^{3+} joacă un rol important in procesul de obținere a magnetitei coloidale. Valoarea concentratiei trebuie sa permită participarea apei la procesul de hidroliza a ionilor Fe^{2+} si Fe^{3+} in mediul bazic.

Metoda precipitarii chimice combinată cu cea a schimbarii lichidului de bază și cu utilizarea unui stabilizant secundar in funcție de natura lichidului de bază conduce la realizarea unei

largi serii de lichide magnetice nepolare și polare de concentrație ridicată.

În 1970 Rosensweig [66] a pus la punct o metodă de schimbare a lichidului de bază al unui ferrofluid. Metoda constă în procesul de floclare adică de aglomerare a particulelor individuale în agregate mari. Aceste agregate devin suficient de mari pentru a se produce sedimentarea lor.

Prin metoda floclării se poate schimba lichidul de bază al unui ferrofluid, cu altul și se poate schimba concentrația de particule magnetice ale unui ferrofluid, deci și proprietățile lui magnetice.

Metoda cuprinde următoarele etape:

- 1) introducerea agentului de floclare în ferrofluid, producând alegerea în afara ferrofluidului a particulelor magnetice acoperite cu stratul de agent stabilizant
- 2) separarea particulelor
- 3) reintroducerea în alt lichid de bază

Înlocuirea lichidului de bază, duce la posibilitatea de a obține un coloid magnetic mai simplu. Prin această metodă se pot obține lichide magnetice care în general nu se pot obține direct. De exemplu, în coloidul obținut în apă se poate înlocui apa cu hidrocarburi, uleiuri siliconice, hidrocarburi fluorurate. Folosind un alt stabilizator, prin această metodă se poate obține lichidul magnetic cu caracteristici mai bune [69].

Analiza celor mai studiate metode de obținere a lichidelor magnetice și a caracteristicilor lor ne arată că proprietățile lichidului depind nu numai de faza dispersată de bază și stabilizanti dar și de metoda de obținere atât a fazei solide cât și a lichidului magnetic.

Îmbunătățirea caracteristicilor se poate realiza prin folosirea în calitate de fază de dispersie a unor materiale foarte magnetice (de exemplu metale pure). Metalele foarte disperse posedă o mare capacitate de reacție și interacționând cu aerul sau cu me-

diul polar se transformă în oxizi sau hidroxizi slab magnetici sau nemagnetici, ceea ce impune măsuri speciale împotriva oxidării.

O altă direcție a îmbunătățirii caracteristicilor lichidelor magnetice o constituie creșterea eficienței stabilizării prin alegerea corespunzătoare a substanțelor superficial active și determinarea raportului optim al componentelor.

În cadrul Colectivului de Fluide Magnetice din Universitatea Tehnică Timișoara se obțin în mod curent cca 30 de tipuri de lichide magnetice pe baza de hidrocarburi, uleiuri sintetice și vegetale, alcooli, apă inclusiv pentru uz biomedical [67,68].

4.2. PROPRIETĂȚILE FLUIDELOR MAGNETICE

Caracteristicile chimice ale fluidelor magnetice sunt impuse de tipul mediului de dispersie lichid: apă, diesteri, hidrocarburi (petrol, uleiuri minerale), fluorocarburi, uleiuri silicio-nice, etc.

Caracteristicile magnetice depind direct proporțional de concentrația de particule magnetice.

Ținând cont de aplicațiile fluidelor magnetice în foarte multe domenii s-au formulat următoarele cerințe calitative [70]:

- a) stabilitate de durată lungă în limitele temperaturilor de exploatare
- b) magnetizare de saturație și susceptibilitate magnetică inițială ridicată
- c) viscozitate scăzută
- d) tensiune scăzută de vapori
- e) stabilitate în cimpurile gravitaționale și gradientii cimpului magnetic al aparatului de lucru
- f) absența agregării semnificative în prezența cimpului magnetic uniform
- g) conductivitate termică bună

Informații utile se pot obține de asemenea și din datele

privind marimea si distributia particulelor compozitia chimica a particulelor, densitatea, tensiunea superficiala, punctul de inflamabilitate, caracteristicile electrice si termice.

4.2.1. Reologia fluidelor magnetice

In lipsa cimpului exterior lichidul magnetic reprezinta o solutie coloidala obisnuita a carei viscozitate depinde de continutul fazei disperse. Cresterea viscozitatii η a suspensiei slab concentrate, functie de viscozitatea η_0 a lichidului de baza, ca urmare a disiparii suplimentare de energie produsă de schimbarea conditiilor de miscare a lichidului din cauza prezentei particulelor este descrisa de Einstein [71]

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi) \quad (3.1)$$

care este valabilă numai pentru concentratiile mici. Creșterea suplimentară a viscozitatii suspensiei dacă particulele au o formă elipsoidala, la aceiasi concentratie a particulelor, este neglijabil de mică, dacă raportul celei mai mari axe a elipsoidului cu cea mai mica nu este mare.

Odata cu cresterea concentratiei particulelor solide ipoteza actiunii independente a diferitelor particule nu este justificată si se foloseste raportul sub forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + a\varphi + b\varphi^2} \quad (4.2)$$

care descrie viscozitatea suspensiilor concentrate.

Pentru φ avind valori mici conform formulei (4.1) obtinem $a = -2,5$.

La o anumita concentratie critica φ_{cr} mediul reprezinta un sistem de particule solide compacte si raportul η/η_0 tinde spre zero. Din aceasta conditie gasim constanta b:

$$b = \frac{2,5 \cdot \varphi_{cr} - 1}{\varphi_{cr}^2} \quad (4.3)$$

relatia (4.2) devine:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta} = 2,5 \cdot \varphi - \frac{2,5 \varphi_{cr} - 1}{\varphi_{cr}^2} \varphi^2 \quad (4.4)$$

Calcululele au aratat ca presupunind suspensia un sistem de sfere suspendate de diametru egal, $\varphi_{cr} = 0,745$.

Deoarece lichidul magnetic contine faza dispersă sub forma particulelor subdomenice, cu diametrul d , acoperite cu un strat de adsorbție de grosime δ , atunci continutul volumetric al fazei solide φ ii corespunde concentratia φ_d a particulelor cu volumul

$$V = \frac{\pi d^3}{6}$$

La sferele ce nu interactioneaza de aceleasi dimensiuni

$$\varphi = \varphi_d \left(1 + \frac{2\delta}{d}\right)^3 \quad (4.5)$$

Inlocuind in relatia (4.4) obtinem urmatoarea expresie pentru viscozitatea lichidului fara evidentierea interactiunii cu cimpul magnetic.

$$\frac{\eta - \eta_0}{\varphi_d \cdot \eta} = 2,5 \left(1 + \frac{2\delta}{d}\right)^3 - \left(\frac{2,5 \varphi_{cr} - 1}{\varphi_{cr}^2}\right) \left(1 + \frac{2\delta}{d}\right)^6 \cdot \varphi_d \quad (4.6)$$

In fig.4.2 sint prezentate rezultatele calculului viscozitatii lichidului magnetic in functie de grosimea relativa a invelisului adsorbțional δ/d cu φ_d in calitate de parametru. Din figură rezultă ca odată cu reducerea lui δ/d (punctul A) de 4 ori se poate obtine lichidul (punctul B) cu viscozitatea ce formeaza 1/10 parte din cea existenta la aceiasi concentratie volumetrică a materialului solid. Pe de alta parte aceleiasi viscozitati ii corespunde o concentratie de 3-4 ori mai mare (punctul C). Pentru obtinerea lichidului magnetic de viscozitate redusă este necesar sa se limiteze raportul δ/d cu conditia stabilității fluidului magnetic.

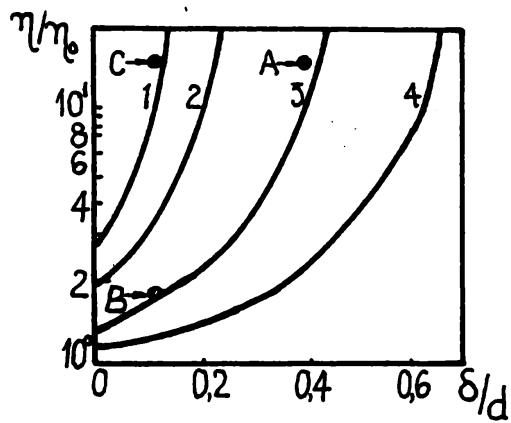


Fig. 4.2

1: $\varphi_d = 0,3$ 2: 0,2 3: 0,4 4: 0,05

Reprezentind grafic dependenta $\frac{\eta - \eta_0}{\varphi_d \cdot \eta} = f(\varphi)$ se obtine o dreapta, care extrapolata pentru $\varphi = 0$, permite obtinerea ordonatei la origine $2,5[1 + (2\delta/d)]^3$ din care admitind grosimea de stabilizant (pentru acid oleic $\delta = 20 \text{ \AA}$ va rezulta diametrul mediu al particulelor din lichidul magnetic [72]).

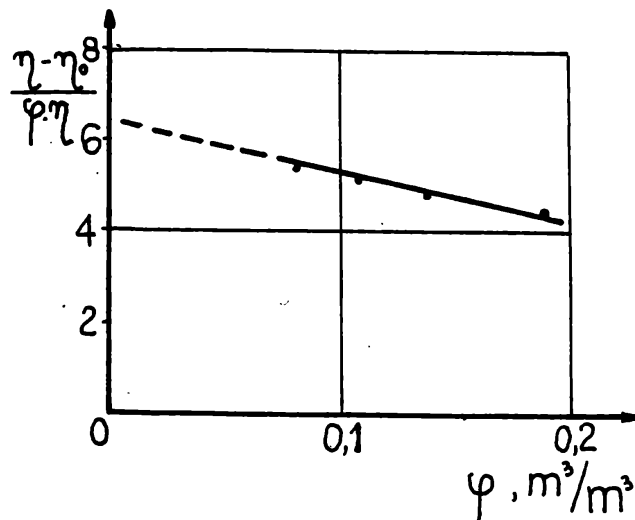


Fig. 4.3

Pentru corectitudinea determinarilor au fost realizate probe cu concentratii diferite pornind de la acelasi fluid pe baza de petrol cu concentratia volumica $\varphi = 0,19 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ($M_s = 800 \text{ Gs}$). Viscozitatea fluidului de baza $\eta_0 = 1,59 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. S-au obtinut datele din tabelul 4.4.

Tabelul 4.4

$\varphi \text{ m}^3/\text{m}^3$	0,19	0,14	0,11	0,084
$\eta \text{ mPa}\cdot\text{s}$	8,85	4,65	3,72	3,04
$\frac{\eta - \eta_0}{\varphi_d \cdot \eta}$	4,32	4,8	5,22	5,6

Din grafic rezulta pentru $\varphi_d = 0$ valoarea $2,5 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 = 6,4$, iar din aceasta considerind $\delta = 20 \text{ \AA}$, se calculeaza $r = 54 \text{ \AA}$ deci diametrul mediu al particulelor magnetice $d = 108 \text{ \AA}$.

Datele reologice permit aprecierea fluidelor magnetice atat din punct de vedere al existentei particulelor aglomerate printr-o crestere excesivă a viscozitatii dinamice față de viscozitatea solventului, cit si prin aprecierea dimensiunii medii a particulelor, valori care sint concordante cu cele obtinute prin alte metode (micrografie electronică, sedimentare in cimp ultracentrifugal, etc) [73].

Dependenta pronuntată a viscozitatii lichidelor η in functie de temperatura T , este datorata energiei de activare a curgerii viscoase. Această dependentă poate fi redată printr-o relație exponentiala de tip Arrhenius

$$\eta = A e^{(E_a/RT)} \quad (4.7)$$

unde: E_a - energia de activare a curgerii viscoase J/mol

R - constanta gazelor $\text{J/mol}\cdot\text{K}$

A - constanta

S-a studiat comportarea reologică functie de temperatură pentru o serie de fluide magnetice la care particulele coloidale

de magnetita stabilizate cu acid oleic au fost dispersate in petrol [74].

Caracteristicile generale ale probelor studiate sint redade in tabelul 4.5.

Caracterizarea reologica a acestor probe a fost efectuata cu ajutorul viscozimetrului rotational "Rheotest 2" intr-un domeniu larg al vitezelor de forfecare, $\dot{\gamma}$, in conditii de termostatare a probelor, la temperaturi cuprinse intre 293 K si 353 K.

Tabelul 4.5

Proba	Densitatea relativa	Concentratia volumetrica $\varphi \text{ m}^3/\text{m}^3$	Magnetizatia de saturatie Ms, Gs	Provenienta probei
I	1,89	0,262	1100	UTT
II	1,71	0,201	900	UTT
III	1,43	0,138	600	UTT
IV	1,24	0,098	400	Ferofluidics
V	1,17	0,080	350	UTT

Dependenta tensiunii de forfecare, τ , functie de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ este redată spre exemplificare in fig.4.4.

Valorile experimentale se liniarizeaza fapt ce indică comportarea newtoniana [75] a probelor, panta acestor drepte fiind însăși valoarea viscozității dinamice conform relatiei:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4.8)$$

Viscozitatea dinamica a probelor studiate este redata in tabelul 4.6.

Din reprezentarea grafica $\ln \eta = f(1/T)$, fig.4.5, rezultă constanta A si energia de activare a curgerii viscoase E_a pentru fluidele magnetice preparate in comparatie cu petrolul si acidul oleic utilizate in componenta probelor.

Alaturi de proprietatile generale a fluidelor magnetice (densitate, concentratie, magnetizatie de saturatie), viscozitatea, respectiv energia de activare a curgerii viscoase si constanta A pot oferi elemente de comparatie pentru calitatea unor fluide

magnetice.

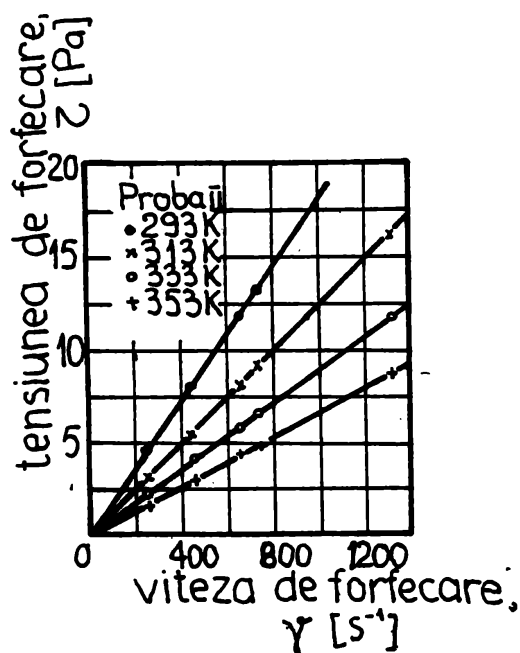


Fig. 4.4

Tabelul 4.6

Proba	Viscozitatea dinamica $\eta, \text{mPa} \cdot \text{s}$				Ecuatia exponentiala $\eta = A e^{\frac{E_a}{RT}}$	Energia de activare a curgerii viscoase E_a kJ/mol
	293 K	313 K	333 K	353 K		
I	62,5	38,0	24,7	17,4	$38 \cdot 10^{-3} e^{\frac{2160}{T}}$	17,96
II	18	12,5	9,0	6,8	$33,7 \cdot 10^{-3} e^{\frac{1850}{T}}$	15,38
III	7,97	5,58	3,9	3,05	$25,7 \cdot 10^{-3} e^{\frac{1680}{T}}$	13,97
IV	7,55	4,66	3,2	2,24	$5,58 \cdot 10^{-3} e^{\frac{2110}{T}}$	17,54
V	5,93	4,18	3,0	2,34	$23,8 \cdot 10^{-3} e^{\frac{1615}{T}}$	13,43
petrol	1,58	1,13	0,84	0,65	$8,45 \cdot 10^{-3} e^{\frac{1532}{T}}$	12,74
acid oleic	31,5	17,7	10,6	6,8	$3,84 \cdot 10^{-3} e^{\frac{2640}{T}}$	21,95

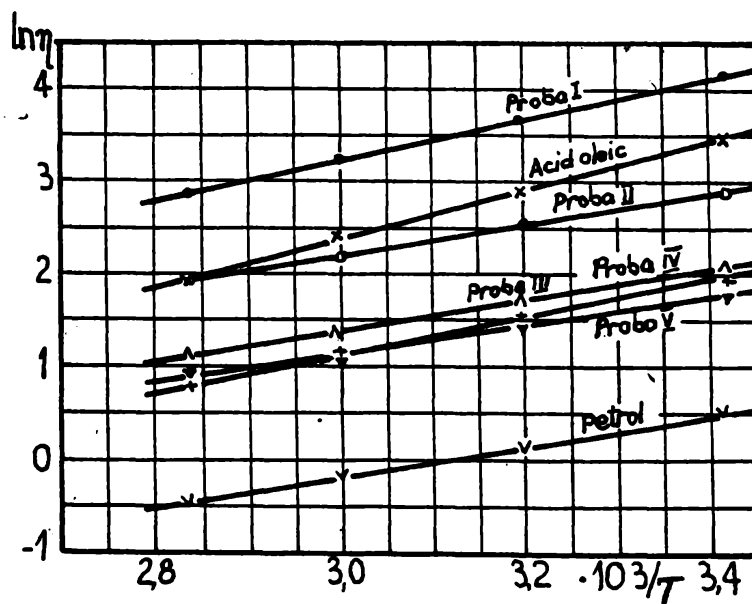


Fig. 4.5

Se remarcă faptul că lichidul de bază imprimă proprietățile de curgere ale fluidului magnetic; ferrofluidele având o modificare mai accentuată a viscozității cu temperatura (energie de activare a curgerii viscoase, mai mare) la concentrații mai ridicate ale fracțiunii magnetice. Energia de activare a curgerii viscoase se situează pentru ferrofluidele studiate, între valorile determinate pentru petrol și acid oleic.

Fluidele magnetice pe baza de diesteri (dioctil adipat, FM-DOA; dioctil sebacat, FM-DOS, etc) caracterizate prin tensiune de vapori scăzută sunt folosite în tehnica etanșărilor.

S-au obținut în laborator prin metoda indirectă pornind de la ferrofluide pe baza de petrol, foarte bine purificate, din care

prin floclulare cu un solvent polar (acetona) se separa magnetita coloidală stabilizată, apoi se dispersează la cald în amestecul diester-stabilizant polimeric [76].

Au fost obținute fluide magnetice cu conținut minim de stabilizant polimeric pe baza de dioctil adipat (FM-DOA-1) sau dioctil sebacat (FM-DOS-1) și amestec cu aceeași proporție diester-stabilizant polimeric (DOS-1), precum și fluide magnetice cu conținut marit de stabilizant cu 50 % (FM-DOA-1,5; FM-DOS-1,5; DOS-1,5) respectiv marit cu 100 % (FM-DOA-2; FM-DOS-2; DOS-2).

Din studiile de reologie efectuate se constată modificarea pronunțată a viscozității și energiei de activare a curgerii viscoase în funcție de concentrația stabilizantului polimeric.

Prezența particulelor de magnetita stabilizată conduce la creșterea viscozității fluidului magnetic în comparație cu amestecul diester-stabilizant polimeric, dar nu modifică mult energia de activare a curgerii viscoase.

Energia de activare a curgerii viscoase pentru aceste ferrofluide este comparabilă cu valoarea similară obținută pentru fluidele pe baza de ulei mineral [77], dar mai ridicată decât a ferrofluidelor pe baza de petrol.

4.2.2. Conductibilitatea termică și capacitatea calorică

Conductibilitatea termică a corpurilor depinde în mod esențial de starea lor fizică. Fluidele magnetice sunt formate din componente lichide și fază solidă, care se găsesc în stare cristalină. În lichidele magnetice există particule de forme diferite însă de obicei forma lor este apropiată de sferică. La particule sferice conductibilitatea termică devine izotropă și nu depinde de cimp [71].

$$\lambda = \lambda_0 + \varphi_d (\lambda_M - \lambda_0) \frac{3\lambda_0}{\lambda_M + 2\lambda_0} \quad (4.8)$$

unde λ_0 , λ_M sunt conductibilitatea termică a fazei lichide și materialului magnetic.

Măsurătorile de conductibilitate termică pot da informații despre asemenea modificări structurale în câmpul magnetic. O serie de lucrări prezintă metode de determinare a conductibilității termice a fluidelor magnetice.

Baza metodei realizate pentru măsurători o constituie descrierea analitică a câmpului de temperatură nestationar, creat prin acțiunea unei surse de căldură, infinit de lungă, de putere constantă (sonda). Formula de calcul pentru determinarea conductibilității termice a mediului are forma:

$$\lambda = A_1 \frac{\ln(t_2/t_1)}{T_1(t_2) - T_1(t_1)} \quad (4.9)$$

unde A_1 - este sonda permanentă, determinată din experiențele cu lichide etalon

$T(t)$ - temperatura sondei în diferite momente de timp.

În fig.4.6 este prezentată schema camerei de măsurare, ale cărei piese s-au confecționat din materiale nemagnetice.

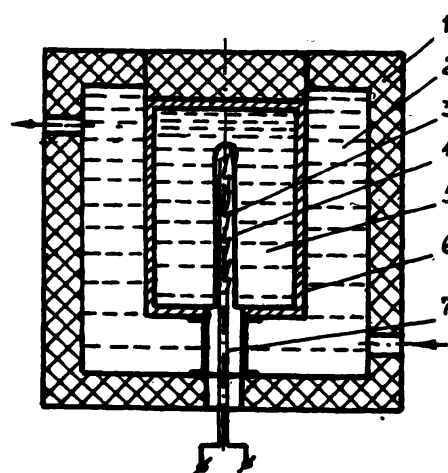


Fig.4.6 1 - termoizolație; 2 - lichidul de termostatat;
3 - încălzitorul; 4 - învelișul sondei; 5 - lichidul
magnetic; 6 - cuva de măsurare; 7 - conductorii

La constructia sondei s-a prevazut lungimea excesiva pe ambele parti de la incalzitor pentru excluderea influentei efectelor finale, care au un aport convectiv la dependenta dintre fluxul termic si temperatura excesivă a sondei in stadiul initial de incalzire. In cazul încălzirii nestationare a suprafetei verticale deplasarea convectivă a lichidului, la inceput se produce de-a lungul suprafetei schimbului termic dupa izoterme si nu influentează asupra transmiterii caldurii.

Acest stadiu pentru care este valabila relatia (4.9) s-a folosit pentru calculul lui λ la experientele efectuate. Temperatura excesiva a sondei nu a depasit $0,3^{\circ}\text{C}$, ceea ce permite să se raporteze valorile obtinute pentru coeficientul de conductibilitate termică la temperatura initială si să se neglijeze schimbarea puterii de intrare, produsă de schimbarea rezistentei sondei, care simultan s-a folosit si ca incalzitor si ca termometru.

Valoarea temperaturii excesive s-a gasit cu formula:

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{I R_0 \beta_c} \quad (4.10)$$

unde I - curentul incalzitorului, R_0 - rezistenta incalzitorului la temperatura initiala;

β_c - coeficientul de temperatura al rezistentei

ΔU - tensiunea dezechilibrului schemei de montaj in punte, la unul din brate s-a cuplat sonda.

Pentru inregistrarea tensiunilor dezechilibrului puntii in timp s-a folosit o aparatura de inalta sensibilitate, ceea ce a permis sa se alimenteze la sonda o putere fixata, egala cu $0,04 \text{ W}$. Astfel pentru coeficientii conductibilitatii termice cercetati marimea dezechilibrului puntii nu a depasit $3 \cdot 10^{-3} \text{ V}$.

Termogramele incalzirii sondei s-au construit in coordonate $\Delta U = f(\ln t)$ din care dupa unghiul de inclinatie s-a gasit

valoarea coeficientului de conductivitate termica a lichidului magnetic cercetat.

Camera de masurare s-a introdus in spatiul dintre polii electromagnetului. Experimentele s-au efectuat in cimpul magnetic omogen vertical in limitele tensiunilor 0-240 kA/m.

In limitele exactitatii determinarii coeficientului λ , influenta cimpului magnetic, perpendicular pe directia curentului termic, asupra lui λ , nu s-a constatat.

Eroarea masurarii coeficientului λ s-a gasit dupa lichidele etalon (tetraclorura de carbon, toluen, benzen, heptan), luind datele informative din literatura ca valoare medie.

La toate experimentele eroarea determinarii coeficientului de conductivitate termica nu a depasit 5 %.

Rezultatele obtinute pentru lichidele magnetice cu petrol, apa si ulei siliconic, sint amplasate in domeniul unor concentratii mari ale fazei solide cu ceva mai sus decit formulele corespunzatoare.

Punctele experimentale prezentate in fig. 4.7 pentru fluid magnetic pe baza de petrol se aproximeaza prin functia:

$$\lambda = 0,132 + 0,466 \varphi_d \quad (4.11)$$

care se deosebeste de prima relatie.

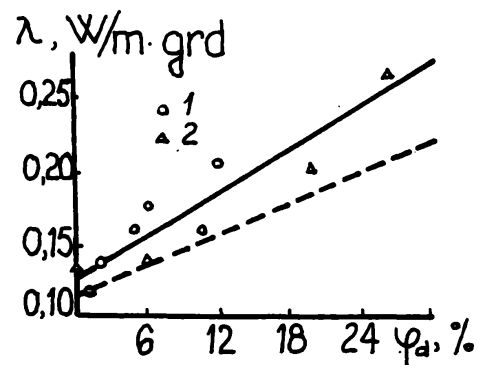


Fig. 4.7

Caldura specifica se poate calcula conform relatiei

$$c = \sum_{i=1}^3 z_i \cdot c_i \quad (4.12)$$

unde z_i - fractia volumetrica (masica) a unuia dintre cei trei componenti

c_i - caldura specifica a componentului

Se remarca ca in domeniul temperaturii Curie ca urmare a schimbarii bruste a lui M_s la materialul magnetic odata cu temperatura se produce schimbarea energiei totale de volum, care este insotita de modificarea anormala a caldurii specifice.

Valorile caldurii specifice la unele materiale folosite pentru obtinerea lichidelor magnetice sint: Fe_3O_4 - 0,655 kJ/kg·grad
Fe - 0,451; Co - 0,422; Ni - 0,447, acidul oleic - 8; petrol - 2;
apa - 4,2.

4.3. APLICATII ALE LICHIDELOR MAGNETICE

Lichidele magnetice, pe langa proprietatile obisnuite pe care le au lichidele, prezinta caracteristici magnetice remarcabile, astfel ca ele pot fi actionate de un cimp magnetic, deplasandu-se mereu in directia gradientului de cimp si ocupind pozitia in care intensitatea cimpului magnetic este maxima.

a) Etansarile cu fluide magnetice au produs o adevarata revolutie in tehnica etansarilor si au oferit solutii eficiente in numeroase domenii. Cu ajutorul unui cimp magnetic creat de un magnet permanent, care are o configuratie spatiala speciala datorita pieselor polare dintate, intre piesa fixa si arborele rotitor se mentin mai multe inele de lichid magnetic distincte, de forma unor inele "O" care umple perfect interstitiul si astfel realizeaza o etansare fara scapari si cu pierderi prin frecare neglijabile in raport cu cele intilnite la etansasri clasice. Fiecare inel de ferofluid constituie un etaj de etansare care in functie de magnetizarea fluidului magnetic din intrefier, rezista la o anumita diferenta de presiune.

Etansarile cu fluide magnetice au aplicatii in instalatii si tehnologii de virf: fabricatia de semiconductoare, instalatii laser si raze X de putere mare, cuptoare de tratamente termice, echipamente de crescut cristale si acoperiri sub vid, dispozitive pentru aviatie si astronautica, etansari de protectie pentru calculatoare, manipolatoare si roboti [67].

b) Separarea magnetofluidica se bazeaza pe posibilitatea de a controla si schimba densitatea aparenta a fluidelor magnetice, prin aplicarea de cimpuri magnetice ale caror intensitati si

structuri spatiale pot fi variate.

Exista o serie de metode in care amestecul este transportat de lichidul de lucru si separat.

Separarea magnetofluidica a deseurilor minereurilor neferoase a devenit un procedeu aplicat pe scara industriala de mare eficienta si productivitate. Recent s-a semnalat aplicarea metodei la extragerea aurului din nisipuri aluvionare cu o productivitate de cca. o tona/ora si 98,5 % extractie de aur cu o impurificare practica nula [78].

Rezultate foarte bune privind eficienta separarii unor deseuri industriale neferoase si minereuri de titan au fost obtinute la ICITPMN Baia Mare in colaborare cu Colectivul de Fluide Magnetice din Universitatea Tehnica Timisoara respectiv Institutul de Mine Petrosani cu Combinatul Minier Cluj-Napoca.

c) Aparate de masura, traductoare si senzori - domeniul de aplicatie cel mai variat si in plina dezvoltare

Alaturi de clinometrele realizate de Ferrofluidics (SUA) la I.C.P.E. Bucuresti si apoi la IGSS Bucuresti in colaborare cu colectivul din Univ. Tehnica Timisoara si AEM Timisoara s-au construit clinometre de mare sensibilitate, traductoare pentru masurarea diferentelor mici de presiune (0-300 mm H₂O) si pentru masurarea debitelor de gaz (0-3 l/h pina la 0-15⁵ l/h).

d) Utilizarea ca cerneluri magnetice prin realizarea unor lichide magnetice colorate (rosu, galben, albastru si negru) [79], pornind de la ferite de MgZn si Mn-Zn.

e) Lichidele magnetice pe baza de cristale lichide se contureaza ca o noua categorie de fluide magnetice cu aplicatii foarte interesante.

f) Lichidele magnetice pot servi ca mediu de baza pentru fluide compozite cu proprietati magnetice. Particule nemagnetice cu dimensiuni sensibil mai mari (1-2 μm) dispersate in lichidul magnetic considerat ca lichid de baza omogen ii confera acestuia proprietati magnetoreologice, magnetodielectrice si magnetoacustice

deosebite. Avantajul acestor fluide compozite consta in aceea ca actiunea unui cimp magnetic extern chiar foarte slab induce modificari structurale puternice si deci variatii ale proprietatilor in limite largi.

4.3.1. Intensificarea transferului de caldura la fluide magnetice [80]

Alegerea unor purtatori de caldura care sa permita o utilizare eficienta sub aspectul intensificarii proceselor de transfer termic, a sigurantei in exploatare in conditiile unor aparate reduse dimensional, este o necesitate impusa de exploatarea rationala a surselor de caldura si realizarea proceselor in conditii termice controlate cit mai exact.

Fluidele magnetice se pot realiza pe baza unor compusi cu bune proprietati de purtatori de caldura astfel incit componenta magnetica sa imprime proprietati suplimentare favorabile transferului de caldura (posibilitati de actionare sub influenta cimpului magnetic, alaturi de intensificarea adsorbției radiatiilor).

Intensificarea transferului de caldura este determinata de marirea turbulentei produsa prin cresterea vitezei, utilizarea agitarii mecanice sau a pulsatiilor.

La fluidele magnetice marirea turbulentei se poate realiza prin utilizarea unor pulsatii ca urmare a modificarii cimpului electromagnetic de o frecventa data.

S-a urmarit marirea coeficientilor de transfer termic ce apar la incalzirea fluidelor magnetice in contact cu o suprafata calda in prezenta unor pulsatii realizate prin intermediul unui electromagnet in al carui cimp magnetic a fost plasat sistemul incalzitor

Incalzirea fluidului magnetic a fost realizata cu ajutorul suprafetei exterioare a unei serpentine de cupru prin interiorul careia este dirijat un circuit de apa calda asigurata de un termostat (fig. 4.8).

Serpentina de incalzire a fost realizata din teava de cupru cu diametrul $6 \times 0,5$ mm avind 4 spire cu $D = 70$ mm ceea ce a asigurat o suprafata utila de $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

S-a utilizat un fluid magnetic pe baza de petrol cu magnetizatia de 150 Gs, $\rho = 970 \text{ kg/m}^3$ si s-a urmarit timpul de incalzire a unei cantitati de 300 ml in intervalul de temperatura $25-35 \text{ }^\circ\text{C}$.

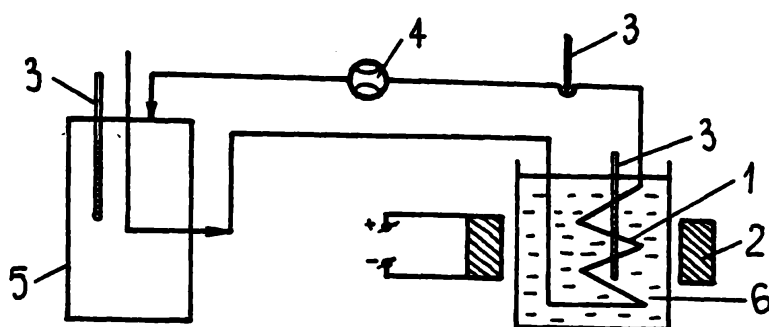


Fig.4.8 1 - serpentina de incalzire; 2 - electromagnet; 3 - termometre; 4 - debitmetru; 5 - termostat; 6 - vas cu lichid magnetic

Tinind seama de inertia termica a sistemului si pentru a se diminua erorile in calcule s-a luat doar timpul necesar incalzirii intre $30-35 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta t_{inc} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$).

Temperatura apei de incalzire a fost la intrare de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, asigurandu-se un debit care sa nu produca o racire mai mare de $2 \text{ }^\circ\text{C}$ in cazul solicitarii termice maxime, considerind astfel diferenta de temperatura medie care determina schimbul termic ca fiind practic constanta ($\Delta t_{med} = \text{const}$).

Luind in considerare relatiile de bilant termic si de transfer de caldura se poate scrie:

$$Q_{\text{primit}} = m_f \cdot c_f \cdot \Delta t_{\text{inc}} \quad (4.13)$$

m_f - masa de fluid

c_f - caldura specifica a fluidului

Δt_{inc} - diferenta de temperatura

$$Q_{\text{transm}} = K A \Delta t_{\text{med}} \cdot \tau \quad (4.14)$$

K - coeficient de transfer termic

A - aria de schimb termic

Δt_{med} - diferenta medie de temperatura

τ - timpul

Urmarind variatia coeficientului total de transfer termic K pentru doua situatii distincte (i si 0) se pot scrie rapoartele:

$$\frac{K_i \cdot \tau_i}{K_0 \cdot \tau_0} = 1$$

deoarece termenii din rel.(4.13) s-au mentinut constanti iar in relatia (4.14) $A = \text{const}$, $\Delta t_{\text{med}} = \text{const}$ sau

$$\frac{K_i}{K_0} = \frac{\tau_0}{\tau_i} \quad (4.15)$$

Sistemul de referinta a fost considerat in cazul in care fluidul magnetic a fost incalzit in absenta cimpului electromagnetic exterior.

S-au efectuat experimentari pentru diferite pulsatii (0,2-2 Hz).

In fig.4.9 se prezinta evolutia temperaturii de incalzire pentru intervalul 30-35 °C in functie de timp pentru diferite frecvente ale pulsatiilor.

Rezulta timpii de incalzire care sint reprezentati in tabelul 4.7

Tabelul 4.7

Frecventa (Hz)	0	0,2	0,5	1	2
Timpul (τ)	90	75	71	64	56
K/K_0	1	1,2	1,27	1,4	1,61

Din valorile obtinute pentru rapoartele prezentate se poate observa ca prezenta cimpului magnetic in timpul incalzirii are o influenta favorabila facind sa creasca fluxul de caldura.

Pentru o anumita cantitate de caldura necesara $Q = \text{constant}$ se poate reduce gabaritul instalatiei pina la jumatate obtinindu-se aceleasi performante.

Daca se compara rezultatele obtinute pentru lichidul magnetic cu cele obtinute pentru lichidul de baza (petrol) se observa o incalzire mai rapida pentru lichidul magnetic ceea ce ne arata ca componenta magnetica introdusa intr-un lichid de baza asigura conditii mai bune de transfer de caldura.

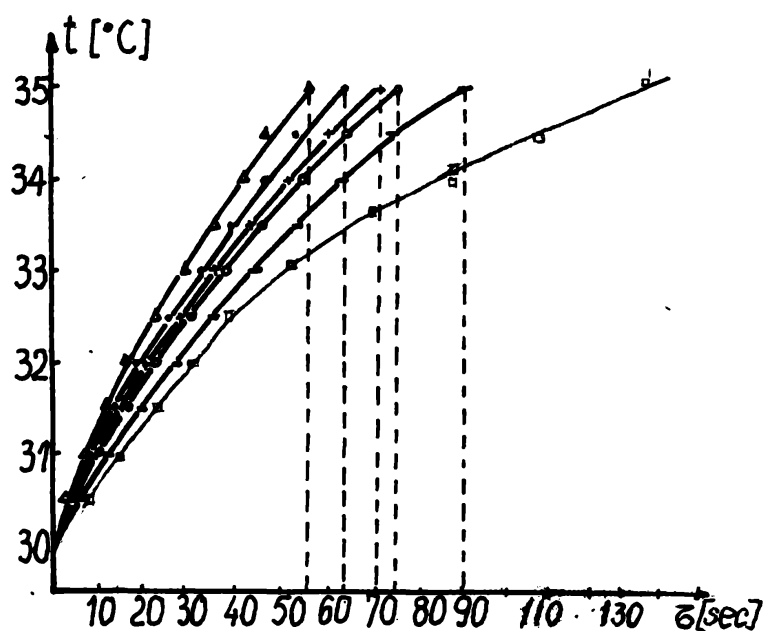


Fig.4.9 - - 0 Hz; o - 0,2 Hz; + - 0,5 Hz; • - 1 Hz; Δ - 2Hz

Pentru a mentine un regim stationar s-a realizat urmatoarea instalatie (fig.4.10) in care generatorul (1) produce o anumita cantitate de abur care trece prin separatorul de picaturi (2) si intra in tubul de incalzire (3). Fluidul magnetic din vasul (12) este incalzit de aburul care condenseaza. Prin serpentina de

racire (9) apa este recirculata cu ajutorul termostatului (6) masurandu-se temperatura si debitul.

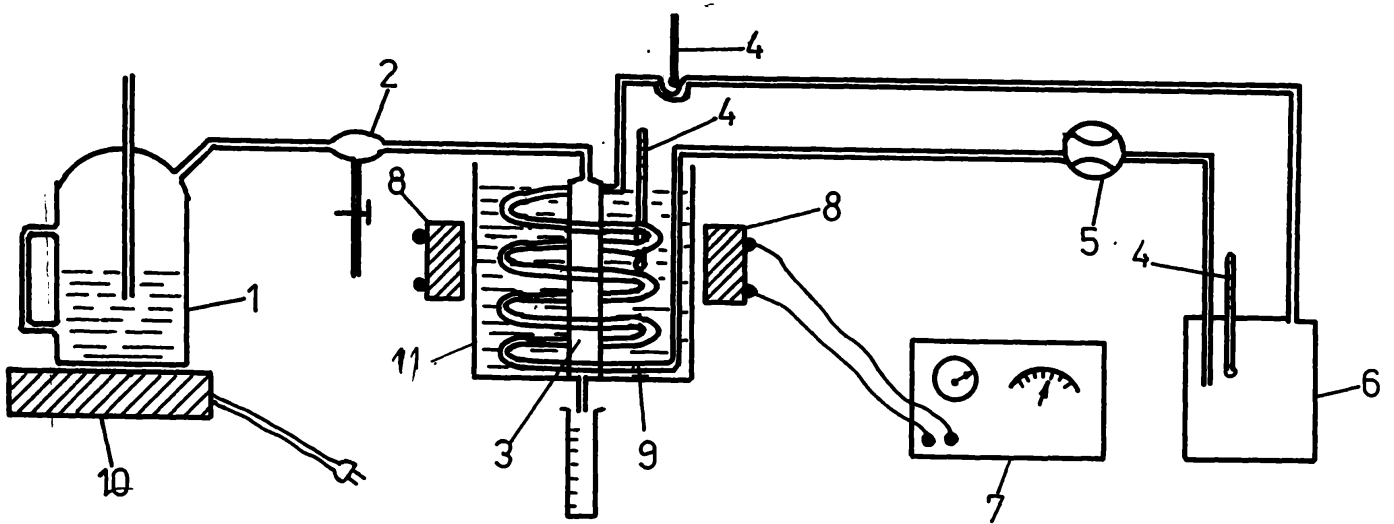


Fig. 4.10

Dupa un anumit timp temperatura fluidului magnetic ramine constanta. Se masoara volumul de condens si se calculeaza coeficientul total de transmitere a caldurii K_1

$$K_1 = \frac{Q}{A \Delta t_{med}} = \frac{m_{ab} \cdot r}{A \cdot \Delta t_{med}}$$

Se conecteaza apoi instalatia la un circuit magnetic format din 4 electromagneti (8) si generatorul de frecvente (0-20 kHz, 0-80 V). Se fac aceleasi masuratori pentru temperatura, timp si volum de condens ca si in absenta circuitului magnetic si se calculeaza coeficientul total de transmitere a caldurii K_i . Se face raportul:

$$\frac{K_i}{K_1} = \frac{V_i \Delta t_1}{V_1 \cdot \Delta t_i}$$

unde V_i - volumul de condens in cazul conectarii la circuitul magnetic [m^3]

V_1 - volumul de condens in absenta conectarii circuitului magnetic [m^3]

Δt_1 - variatia de temperatura intre fluidul magnetic si temperatura condensului in cazul nepulsat [$^{\circ}C$]

Δt_i - variatia de temperatura intre fluidul magnetic si temperatura condensului in cazul pulsat [$^{\circ}\text{C}$]

In tabelul 4.8 sint prezentate rezultatele obtinute daca electromagnetii sunt situati in partea de sus a vasului.

Tabelul nr.4.8

Nr.	t_{fluid} [$^{\circ}\text{C}$]	t_{apa} [$^{\circ}\text{C}$]	τ [min]	V_{cond} [ml]	k/k_1	Observatii
1	42	30	2	5,2		Nepulsat
2	41,8	29	2	5,7	1,02	$U = 77,5 \text{ V}$ $\nu = \text{min}$
3	42,2	30	2	6,2	1,17	$U = 77,5 \text{ V}$ $\nu = 20 \text{ Hz}$
4	42	30	2	6,3	1,21	$U = 77,5 \text{ V}$ $\nu = 30 \text{ Hz}$
5	42	30	2	5,8	1,11	$U = 77,5 \text{ V}$ $\nu = 40 \text{ Hz}$
6	42	30	2	5,8	1,11	$U = 77,5 \text{ V}$ $\nu = 50 \text{ Hz}$

In tabelul 4.9 sunt prezentate rezultatele obtinute daca cei patru electromagneti sint situati la mijlocul vasului cu fluid magnetic.

Tabelul 4.9

Nr.	t_{fluid} [$^{\circ}\text{C}$]	t_{apa} [$^{\circ}\text{C}$]	τ [min]	V_{cond} [ml]	k/k_1	Observatii
1	42,5	30	2	5,2		Nepulsat
2	44	31	2	6	1,1	$U = 77,5 \text{ V}$ $\nu = 20 \text{ Hz}$
3	43	30	2	5,8	1,07	2 electromagneti $U=220 \text{ V}$, $\nu=50 \text{ Hz}$
4	44	29	2	7	1,12	4 electromagneti $U=220 \text{ V}$, $\nu=50 \text{ Hz}$

Circuitul magnetic folosit este format din 4 bobine cu tole d Fe-Si cu 4000 de spire din Cu cu diametru $\phi = 0,22 \text{ mm}$.

Inductia cimpului magnetic exterior ia urmatoarele valori H [A/m]: 2500, 5000, 10000, carora le corespund valorile B [T]: 1,5; 1,61; 1,72 ale inductiei magnetice ale materialului.

Caracteristicile fluidului sunt:

diametrul mediu al particulelor 100 \AA , densitatea: 1036 kg/m^3 , magnetizarea de saturatie 225 Gs , concentratia particulelor $\theta = 0,265 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Introducerea ferrofluidului in cimpul magnetic exterior conduce la aparitia urmatoarelor interactiuni:

- interactiunea momentului magnetic al particulei cu cimpul exterior

- interactiunea momentului magnetic al particulei cu matricea cristalina a acesteia

- interactiunea particulei cu faza lichida

Pentru a caracteriza gradul de "inghetare" a momentului magnetic al particulei se utilizeaza parametrul

$$\sigma_x = \frac{k_a \cdot V}{k \cdot T}$$

k_a - constanta de anizotropie magnetocristalina

V - volumul mediu al particulei

k - constanta Boltzman

T - temperatura absoluta

Cind $\sigma_x \gg 1$, adica energia de anizotropie ($k_a \cdot V$) este mult mai mare ca energia medie de agitatie termica (kT), momentul magnetic este inghetat in corpul particulei.

Introdusa in cimpul exterior, asupra unei astfel de particule va actiona o forta:

$$\vec{F} = (\vec{m} \cdot \nabla) \cdot \vec{H}$$

si un moment al fortelor

$$\vec{c} = \mu_0 (\vec{m} \times \vec{H})$$

Acestea vor determina o miscare de translatie, respectiv de rotatie.

Daca cimpul magnetic este variabil in timp, ceea ce se realizeaza in experimentele efectuate, grupuri locale din fluidul magnetic vor efectua miscari de oscilatie si de rotatie ceea ce conduce la reducerea grosimii stratului limita si imbunatatirea transferu-

lui de caldura, valorile cele mai bune obtinandu-se pentru frecventa de 30 Hz.

4.3.2. Studiul experimental al absorbtiei luminii in fluidele magnetice

Studiul proprietatilor optice ale lichidelor magnetice ca anizotropia magneto-optica, absorbtia luminii in absenta sau in prezenta unui cimp magnetic poate aduce informatii privind structura sistemului bifazic pe care il constituie un fluid magnetic si poate fi util intr-o gama larga de aplicatii.

Se prezinta rezultatele experimentale asupra absorbtiei spectrale a luminii de catre fluidele magnetice pe baza de petrol in absenta cimpului magnetic [81].

Intrucit fluidele magnetice sint transparente pentru lumina la dilutii mari [82] masuratorile au fost efectuate asupra unor probe de concentratie mica. Ca lichid magnetic s-a folosit un produs obtinut in pilotul de fluide magnetice din UTT pe baza de petrol avind magnetizatia de saturatie 500 Gs.

Probele au fost obtinute prin dispersarea unei cantitati determinate din fluidul magnetic initial in acelasi volum de petrol (20 ml).

In tabelul 4.10 se dau concentratiile absolute si relative ale probelor precum si simbolurile folosite in reprezentarile grafice.

Tabelul 4.10

Nr. probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
c [u·r]	1	2	3	4	5	6	8	11	13	15	17	20
c 10 ⁻⁴ gcm ⁻³	3,1	6,2	9,3	12,4	15,5	18,6	24,8	34,1	40,3	46,5	52,7	62
simbol	•	x	◦	Δ	v	□	z	▲	y	■	U	○

Instalatia folosita pentru determinarea coeficientului de absorbtie este prezentata in fig.4.11 si se compune din 1-sursa de lumina; 2 - oglinda; 3 - lentile; 4 - filtre interferentiale; 5 -

cuva cu lichid; 6 - celula fotovoltaice "ROL 11"; 7 - instrument de masura.

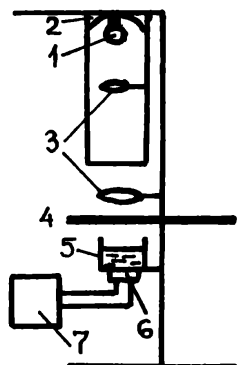


Fig. 4.11

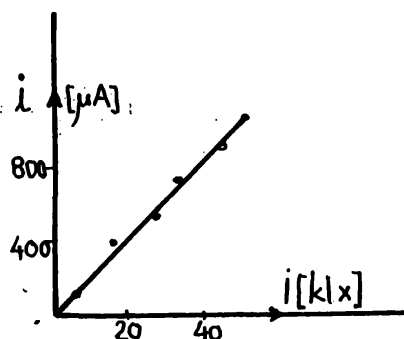


Fig. 4.12

Fluxul de lumina monocromatica selectat de catre filtrele 4, strabate cuva cu solutie si ajunge diminuat datorita absorbtiei pe celula fotovoltaice in al carui circuit apare un curent prin efect fotovoltaic.

In fig.4.12 se reda dependenta curentului de scurtcircuit pentru celula fotovoltaica utilizata, ca functie de densitatea fluxului incident.

Dependenta liniara a curentului cu iluminarea face posibil ca fluxul receptionat de celula sa fie desemnat prin curentul indicat de instrumentul de masura.

Lungimile de unda ale radiatiilor transmise prin sistemul de filtre 4 sint date in tabelul 4.11. In acelasi tabel se dau si simbolurile folosite in reprezentarile grafice:

Tabelul 4.11

λ [nm]	768,2	656,3	587,6	546,1	486,1	434,1
simbol	•	x	o	▲	v	z

Absorbtia luminii la trecerea acesteia printr-o solutie omogena prin legea Bouquert-Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-Kl} \quad (4.16)$$

unde I_0 - flux luminos incident; I - flux emergent; K - coeficient natural de absorbtie; l - grosimea stratului absorbant.

Intrucit fluxul ce emerge din cuva nu este egal cu fluxul ce rezulta prin absorbtia exclusiva a lichidului datorita reflexiilor pe suprafata de contact si absorbtiei prin cuva s-au masurat intensitatile I_1 si I_2 ale fasciculului luminos ce trece prin doua cuve de grosimi l_1 si l_2 , ce contin cantitati diferite din aceiasi solutie [83].

Din relatia (4.16) se obtine in conditiile precizate, expresia coeficientului de absorbtie:

$$K = \frac{1}{l_2 \cdot l_1} \ln \frac{I_1}{I_2} \quad (4.17)$$

Utilizind valorile curentilor de scurtcircuit pentru diverse concentratii ale probelor si diverse lungimi de unda, au fost calculate valorile coeficientului spectral de absorbtie cu relatia (4.17).

In fig. 4.13 se dau valorile coeficientului spectral de absorbtie in dependenta sa cu lungimea de unda, observindu-se o crestere a acestuia intre 500-600 nm.

In fig.4.14 se prezinta variatia coeficientului de absorbtie cu concentratia avind ca parametru lungimea de unda, evidentiindu-se cresterea aproape liniara a absorbtiei cu concentratia.

Fluidele magnetice studiate pot fi considerate ca medii omogene la concentratii foarte mici cind interactiunile magnetice dintre particulele solide aflate in suspensie pot fi neglijate.

Cresterea absorbtiei intre 500-600 nm face posibila utilizarea fluidelor magnetice ca medii absorbante ale energiei solare.

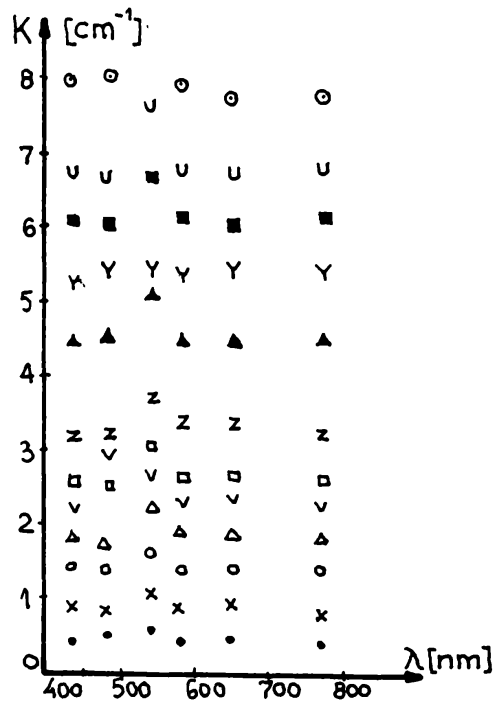


Fig. 4.13

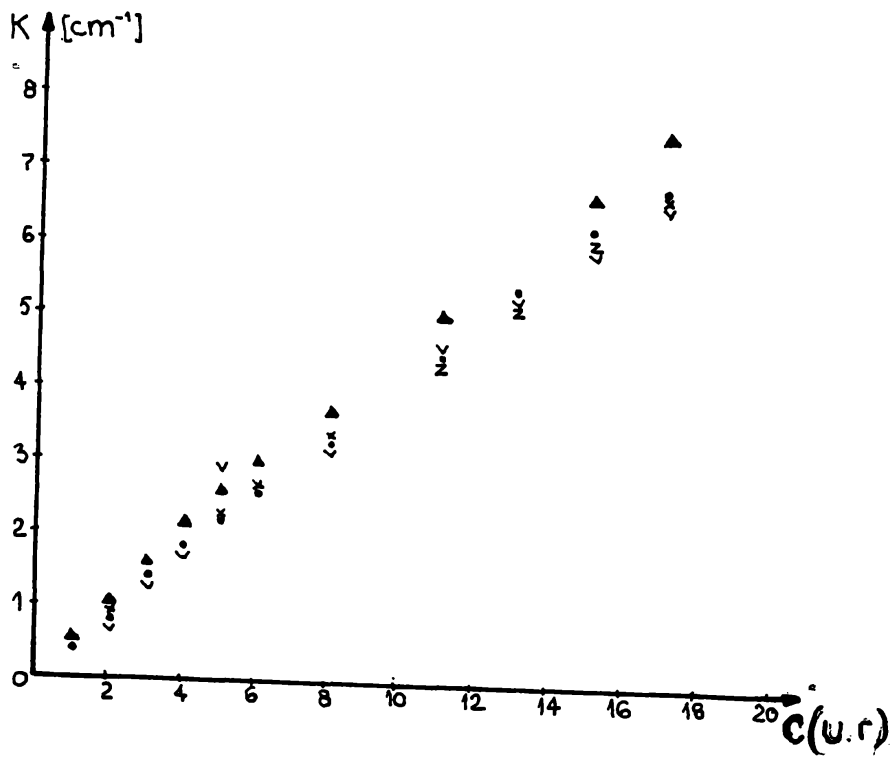


Fig. 4.14

4.3.3. Evidențierea aglomeratelor într-un fluid magnetic prin masuratori de absorbție a luminii

Lichidele magnetice sînt sisteme coloidale superparamagnetice formate dintr-o fază solidă dispersată într-un mediu lichid.

Asigurarea stabilității lichidului în timp și în cîmpuri magnetice, necesită ca faza dispersată în lichid să aibă dimensiuni mici ($\sim 100 \text{ \AA}$) pentru ca mișcarea browniană să fie preponderentă față de tendința de aglomerare a particulelor [84].

Marimea și distribuția particulelor magnetice din fluidele magnetice pot fi determinate prin micrografie electronică [85].

Tendința particulelor solide dintr-un ferrofluid de a se uni prin forțe de atracție de tip London sau Van der Waals și de a forma aglomerate poate fi evidențiată prin măsuratori de absorbție a luminii de către probe de fluid magnetic diluat.

În cap.4.3.2. s-a prezentat instalația folosită pentru a determina coeficientul spectral de absorbție precum și dependența cvasiliniară a acestuia cu concentrația.

Se prezintă un studiu asupra modului în care existența aglomeratelor creează abateri ale coeficientului de extincție față de cele date de legea Bouguer-Lambert-Beer [86]. Absorbția fiind proporțională cu numărul de molecule care absorb, coeficientul spectral de absorbție K se exprimă prin relația:

$$K = \alpha \cdot c \quad (4.18)$$

unde α - coeficient natural de extincție;

c - concentrația substanței

Pentru a aprecia dacă lichidul magnetic se comportă sau nu ca o soluție omogenă, în baza faptului că valoarea coeficientului de extincție nu depinde de concentrație, s-au calculat rapoarte de forma:

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_1} = \frac{c_i}{c_1} \cdot \frac{K_i}{K_1} \quad (4.19)$$

a caror valoare trebuie să fie unitară.

In relatia (4.19), c_i reprezinta concentratia unei probe, iar K_i coeficientul spectral de absorbtie al probei respective. Valorile folosite in relatia (4.19) pentru concentratie si pentru coeficientul de absorbtie sint cele prezentate in tab.4.10 si fig.4.14.

In fig. 4.15 se prezinta dependenta $\frac{\alpha_i}{\alpha_1} = f(\lambda)$ (λ - lungime de unda), avind parametru concentratia, evidentiindu-se dispersarea punctelor in jurul valorii luata ca referinta.

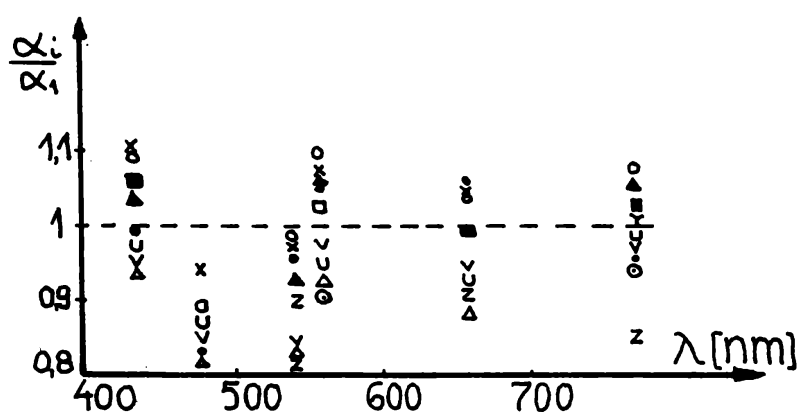


Fig. 4.15

Solutia absorbanta respecta legea Bouquer-Lambert-Beer daca dimensiunile particulelor absorbante sint cel mult egale cu $\lambda/10$; ori se observa din fig.4.14 ca valorile raportului α_i/α_1 , tind sa se grupeze in jurul lui 1, spre valori mari ale lungimii de unda, ceea ce denota existenta in fluid a unor aglomerate cu dimensiuni relativ mari, aproximativ 800 @.

In fig. 4.16 se prezinta dependenta $\alpha_i/\alpha_1 = f(c)$, parametru fiind λ , observindu-se tendinta de deplasare a raportului α_i/α_1 spre valori mai mici decit 1 la cresterea concentratiei.

Se poate aprecia ca prin cresterea concentratiei fluidului magnetic, interactiunile intre particule devin mai semnificative, iar in absorbtia luminii intervin si efecte de ecranare datorate

atit dimensiunilor aglomeratelor cit si densitatii lor volumice, ambele marimi sint in crestere.

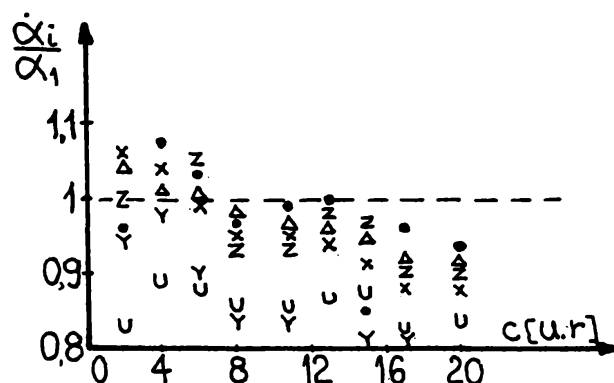


Fig. 4.16

4.3.4. Lichidele magnetice - purtatori de caldura in captarea energiei solare

In metodele clasice de captare a energiei solare se folosesc captatoare de diferite tipuri care au comun suprafata absorbanta care trebuie sa aiba bune proprietati de absorbtie a luminii si caldurii. Lichidele magnetice prezinta un avantaj important in absorbtia luminii fapt prezentat si in cap.4.3.2.

Energia solara captata a cunoscut mai multe tipuri de conversie:

- conversia fototermica
- conversia fotomecanica
- conversia fotochimica
- conversia fotoelectrica

Din multitudinea de tipuri de captatoare solare folosite in conversia fototermica, s-a construit si experimentat un captator solar fara concentrarea radiatiilor solare in constructie plana in urmatoarele variante [87]:

- cu o singura suprafata transparenta fig.4.17
- cu doua suprafete transparente fig.4.18
- cu serpentina interioara fig.4.19

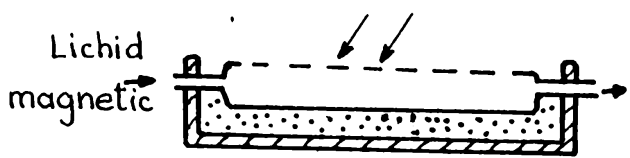


Fig. 4.17

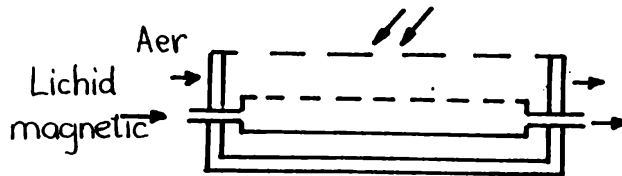


Fig. 4.18

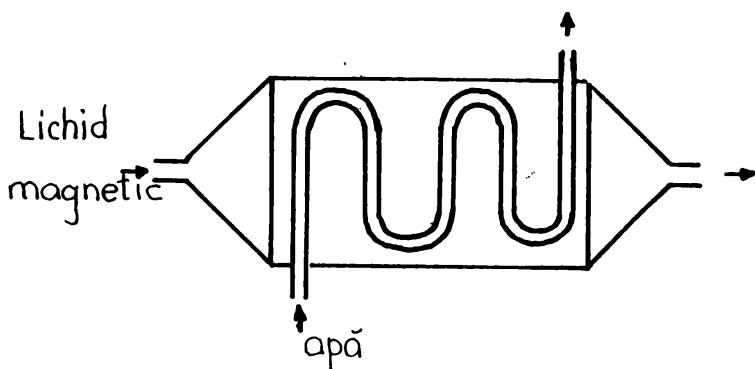


Fig. 4.19

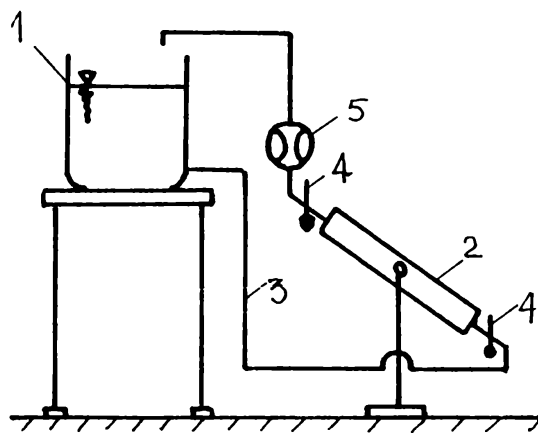


Fig. 4.20

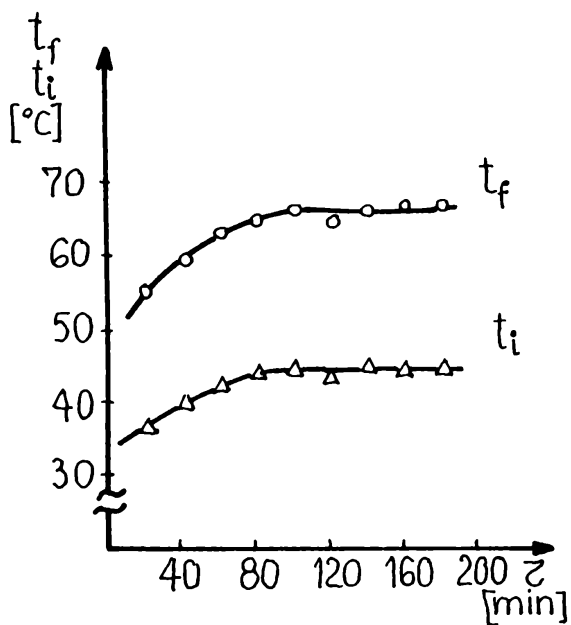


Fig. 4.21

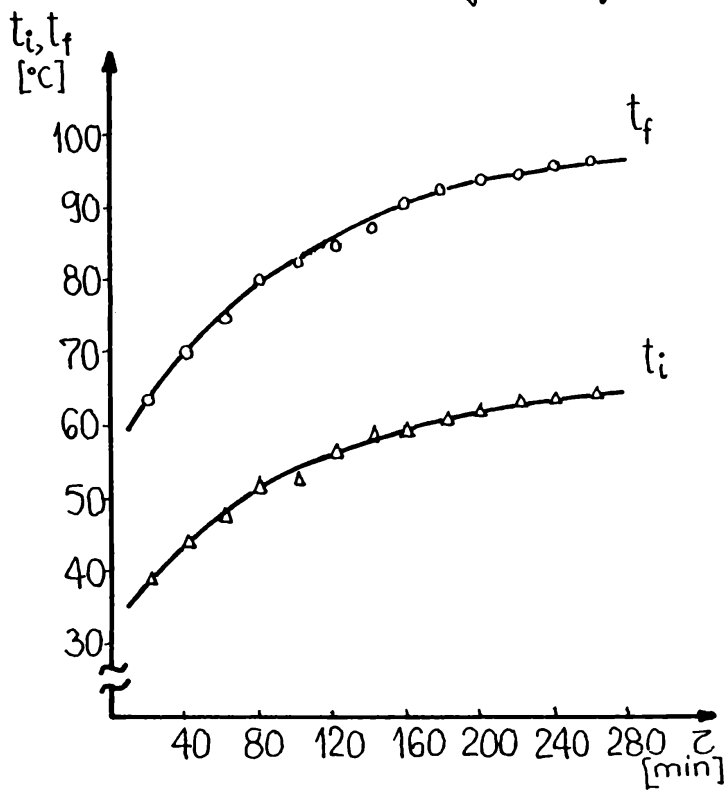


Fig. 4.22

Captatorul cu o singura suprafata transparenta are dezavantajul ca este intr-un contact direct cu curentii de aer din atmosfera ceea ce duce la pierderi mari de caldura in mediul ambiant.

Captatorul cu doua suprafete transparente elimina acest inconvenient datorita protectiei pe care o realizeaza aerul dintre cele doua suprafete transparente (asa numitul efect de sera).

Aceste captatoare pot functiona in regim static (cand fluidul magnetic stationeaza in captator) sau in regim dinamic (cand fluidul magnetic circula prin captator cu un anumit debit).

Captatorul cu serpentina se foloseste in regim static, adica fluidul magnetic stationeaza in captator preluind caldura de la radiatia solara, iar prin serpentine circula un alt lichid care preia caldura de la lichidul magnetic si apoi poate fi folosit direct in diverse procese tehnologice.

Pentru determinari experimentale s-a folosit un lichid magnetic pe baza de petrol obtinut in instalatia pilot prezentata in cap.4.5. avind urmatoarele caracteristici:

- densitatea $\rho = 1007 \text{ kg/m}^3$
- concentratia $0,23 \text{ g Fe}_3\text{O}_4/\text{cm}^3$
- magnetizatia de saturatie $M_s = 200 \text{ Gs}$.

Instalatia realizata si folosita pentru detrmnari este prezentata in fig.4.20 si se compune din:

- 1 - rezervor cu lichid magnetic;
- 2 - captator solar plan;
- 3 - conducte de legatura;
- 4 - termometre;
- 5 - debitmetru

S-au masurat temperaturile de intrare si de iesire ale lichidului magnetic si debitul acestuia.

Masuratorile s-au efectuat pentru urmatoarele variante:

a) Captator solar cu o singura suprafata transparenta in regim static.

In fig.4.21 se reprezinta variatia temperaturilor de intrare (t_i) si de iesire (t_f) a lichidului magnetic in functie de timp.

Se observa ca dupa atingerea unei anumite temperaturi (cca. 60 °C) pierderile de caldura cu mediul exterior cresc atat de mult incit se realizeaza un echilibru intre caldura primita si caldura cedata facind ca temperatura sa ramina practic constanta.

b) Captator solar cu doua suprafete transparente in regim static

Rezultatele experimentale se redau grafic in fig. 4.22.

Se observa o crestere mult mai accentuata a temperaturii lichidului magnetic (pina la 100 °C) care se datoreaza micsorarii pierderilor de caldura cu mediul exterior prin folosirea aerului dintre cele doua suprafete transparente ca izolator.

c) Captatorul solar cu doua suprafete transparente in regim dinamic.

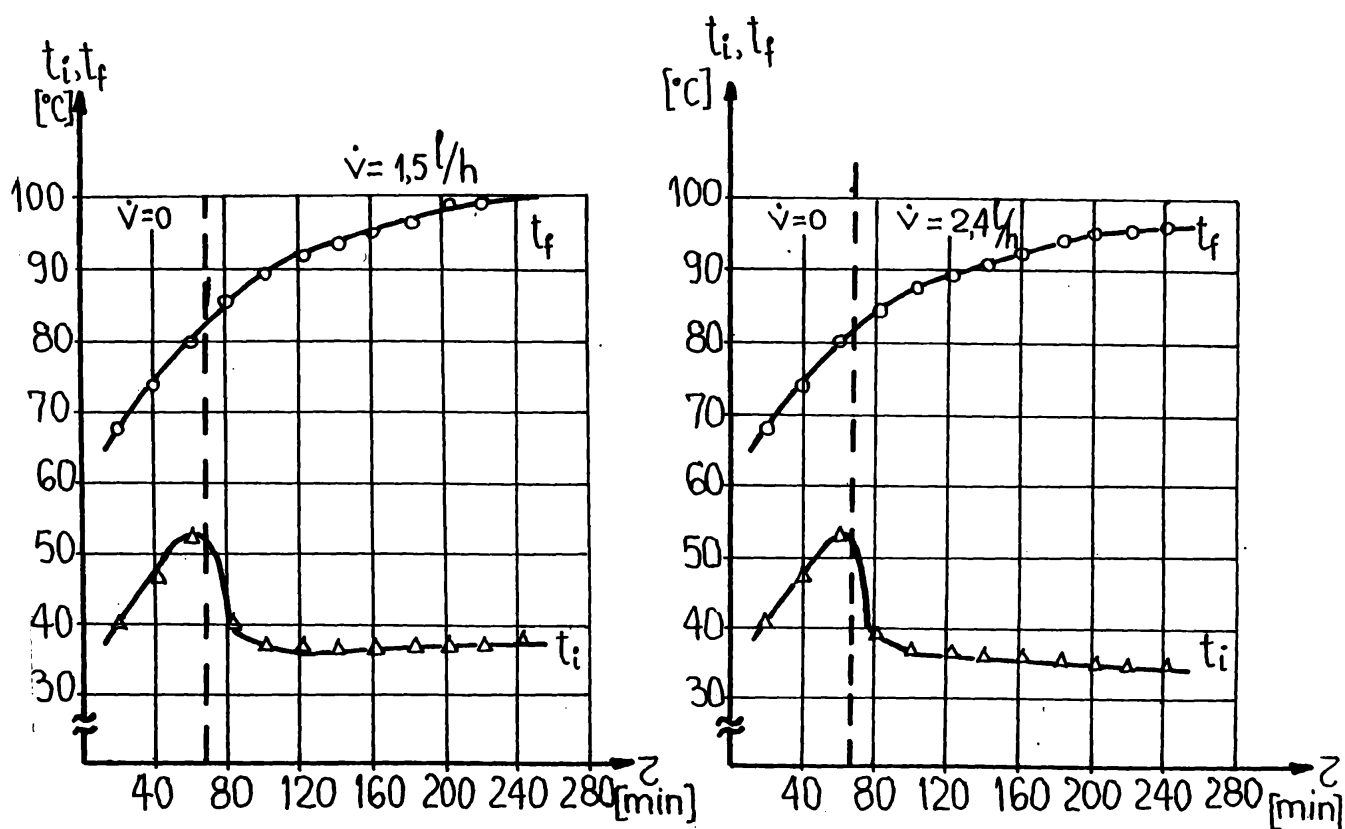


Fig. 4.23

Pentru realizarea unor determinari concludente in regim dinamic a fost necesara mentinerea lichidului magnetic in captator pina cind s-a atins o temperatura optima (cca 80 °C), dupa care lichidul magnetic a fost vehiculat cu diferite debite.

In fig.4.23 se reprezinta dependenta t_i si t_f functie de timp (τ) pentru diferite debite.

Pentru debite mici temperatura se stabilizeaza la valori ridicate (95-100 °C) iar pentru debite mari temperatura se stabilizeaza la valori ceva mai mici (fig.4.24)

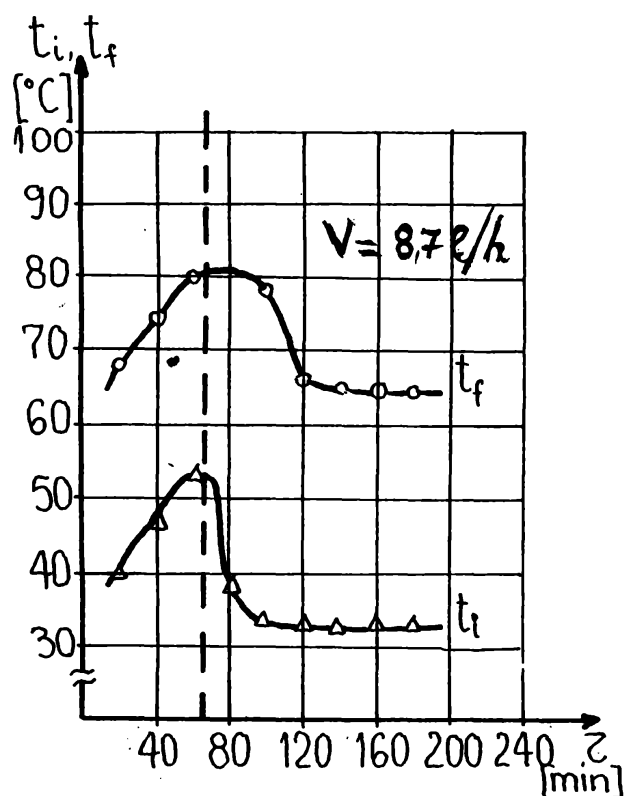


Fig. 4.24

Se poate calcula caldura utila absorbita la cele trei debite folosite:

$$Q = V \cdot \rho_1 \cdot c_i \cdot \Delta t \quad (4.20)$$

unde V - debitul de lichid magnetic [m^3/s]

ρ_1 - densitatea lichidului magnetic [kg/m^3]

c_i - caldura specifica a lichidului magnetic in $J/kg \cdot \text{grad}$

Δt - diferenta dintre temperatura de iesire si temperatura de intrare a lichidului magnetic

Raportindu-se la suprafata captatorului solar se obtin fluxurile de caldura.

- pentru debitul $V_1 = 1,5 \text{ l/h} \rightarrow q_1 = 240 \text{ W/m}^2$
- pentru debitul $V_2 = 2,4 \text{ l/h} \rightarrow q_2 = 400 \text{ W/m}^2$
- pentru debitul $V_3 = 8,7 \text{ l/h} \rightarrow q = 700 \text{ W/m}^2$

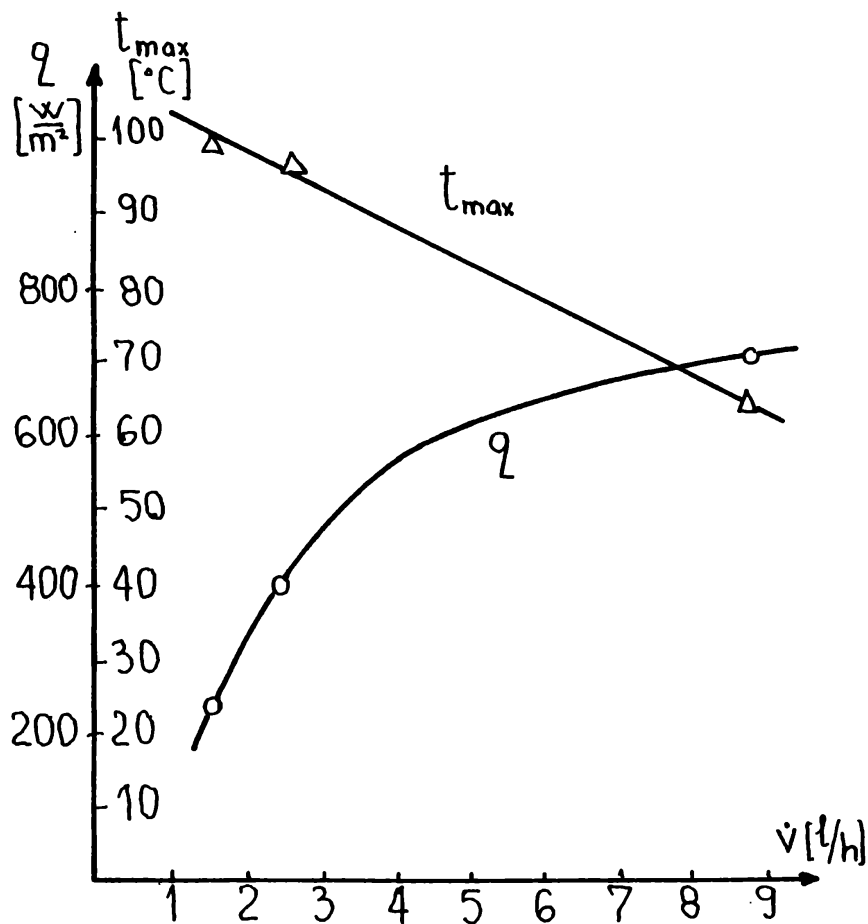


Fig. 4.25

Reprezentind fluxul termic in functie de debit (fig.4.24), se pot alege conditiile de lucru pentru obtinerea temperaturii necesare in proces cit si cantitatea de caldura necesara.

4.4. LICHIDELE MAGNETICE - AGENTI TERMICI DE PERSPECTIVA

Una dintre posibilitățile actuale de folosire a lichidelor magnetice în tehnică o constituie folosirea lor în calitate de agent termic.

Vom analiza unele avantaje ale lichidelor magnetice, condiționate de structura lor bicomponentă.

Principala caracteristică a agentului termic este determinată de intensitatea schimbului de căldură care este dată de proprietățile termo-fizice ale lichidului.

Agentul termic ideal trebuie să posedă o căldură specifică ridicată și o mare conductibilitate termică, o vâscozitate redusă și presiune de vapori redusă.

Prezența fazei solide în lichidul magnetic mărește conductibilitatea lui termică, deoarece conductibilitatea termică a materialului solid, în medie depășește de două ori conductibilitatea termică a agenților lichizi folosiți.

De exemplu conductibilitatea termică a apei la temperaturi între 0-100 °C este de aproximativ 0,6 W/m·grad, iar la cobalt sau la fier aproximativ 70 W/m·grad.

Dacă în volumul unitar există aprox. 10 % fază solidă, atunci ea trebuie să ridice în mod esențial conductibilitatea termică a lichidului magnetic. Pentru evacuarea (transportul) aceleiași cantități de căldură având în vedere căldura specifică a lichidelor magnetice care nu se deosebește mult de căldura specifică a lichidului de bază, este necesar o cantitate mai mică de lichid magnetic în comparație cu alte lichide.

O proprietate mult mai importantă a lichidului magnetic o constituie interacțiunea cu cîmpul magnetic. Dependența de temperatură a magnetizării creează condițiile pentru amestecarea lichidelor, deoarece asupra volumului încălzit și răcit vor acționa forțe diferite din partea cîmpului magnetic exterior.

Posibilitatea de a comanda intensitatea schimbului termic a condus la ample cercetări asupra schimbului termic convectiv în

lichidele magnetice in functie de marimea si directia cimpului.

A fost studiata posibilitatea folosirii lichidelor magnetice pentru mentinerea regimului termic la o serie de dispozitive tehnice ce generează la funcționare cimp magnetic. Cimpul magnetic reglează intensitatea schimbului termic functie de marimea curentului in ansamblul de racit.

Un alt domeniu de folosire a agentului termic ce se magnetizează poate fi la schimbul de caldura in conditii specifice cind creerea cimpurilor magnetice este preferabilă față de alte metode de termoreglare (de exemple in stare de imponderabilitate) [88].

Deoarece o serie de procese tehnologice actuale se realizează la o temperatura ridicată o mare importanta o are rezistenta termica a fluidului magnetic. Stabilitatea coloidului magnetic se asigura de stratul de substantă superficial activa, adsorbit pe suprafata particulelor coloidale. La temperaturi ridicate este posibilă coagularea sistemului ca urmare a desorbției stabilizatorului de pe suprafata particulelor si a creșterii intensității miscării browniene.

Rezistenta termica ridicată a lichidului magnetic se poate obtine prin crearea in jurul particulei coloidale a unui invelis adsorbțional legat mai rezistent de suprafata particulei sau prin mentinerea moleculelor de substantă superficial activă la suprafata in procesul de desorbție. Prin alegerea unui anumit stabilizator de natura polimerică se poate realiza ca grupa polară a moleculei cu lant lung să se adsoarbă pe suprafata particulei. Acest fapt duce la un sistem coloidal mai stabil in comparatie cu configuratia invelisului adsorbțional din molecule cu o greutate moleculară mult mai mică.

Creșterea rezistenței termice a lichidului magnetic se realizează prin polimerizarea stratului monomolecular al stabilizatorului adsorbit pe suprafata particulei [89].

Incercarile termice ale fluidelor magnetice pe baza de Fe_3O_4 in medii diferite s-au efectuat intr-un cuptor electric cilindric atit in fiole de sticlă inchise cit si in conditiile contactului

lichidului cu atmosfera, cind devin esentiale procesele de evaporare a mediului dispersant și (sau) a stabilizatorului, de asemenea este posibilă interacțiunea mediului de dispersie și a stabilizantului cu aerul.

Încălzirea de lungă durată la temperatura de 150 °C nu a dus la coagularea sistemului coloidal pentru un fluid pe baza de ulei de motor.

Posibilitatea utilizării lichidelor magnetice ca agenți termici este limitată de proprietățile lichidului de bază și a stabilizantului. Prin realizarea unor lichide magnetice folosind ca lichid de bază purtători de căldură studiați în cap.2.4. se poate mări intervalul de temperatură în care pot să fie folosiți [90].

4.5. OBTINEREA FLUIDELOR MAGNETICE LA SCARA PILOT

Pentru stabilirea condițiilor tehnologice de obținere a fluidelor magnetice în vederea definitivării schemei tehnologice pentru o instalație productivă de capacitate mai mare s-a realizat și experimentat o instalație pilot.

Schema instalației pilot este redată în fig. 4.26 cu următoarea semnificație și caracteristici ale aparatelor [91]:

1 - filtru pentru soluția de Fe SO_4 , $\phi = 250 \text{ mm}$, $V = 10 \text{ l}$

2 - vas pentru dozarea reactanților, $V = 20 \text{ l}$ (dozarea se face succesiv)

3 - rezervor pentru amestecul de acid oleic-petrol prevăzut cu manta de încălzire, $V = 8 \text{ l}$

4 - reactor pentru precipitare, stabilizare spălare și dispersare având $V = 80 \text{ l}$ prevăzut cu agitare încălzire/răcire prin manta, cu racorduri la vid și azot sub presiune, gura de încărcare pe capac și racord de golire cu ventil ciuperca la partea inferioară.

Reactorul este dotat cu mono-vacumetru, termometru, iar pe circuitul electric al rotorului de acționare al agitatorului s-a

montat o trusa Wattmetrica.

5 - condensator tip teava in teava $\phi = 100$ mm, $l = 1,2$ m, racordat la circuitul de racire cu apă

6 - separator cu sicane, racordat la vid, avind posibilitatea de recirculare in reactor $\phi = 200$ mm, $l = 750$ mm

7 - filtru pentru precipitatul magnetic stabilizat $\phi = 400$ mm, $V = 45$ l

8 - vas tampon de vid $V = 120$ l

Instalatia a fost completată cu un reactor pentru dispersarea magnetitei, avind volumul de 30 l prevăzut cu manta de încălzire si agitator.

Fazele tehnologice sint prezentate in fig. 4.27.

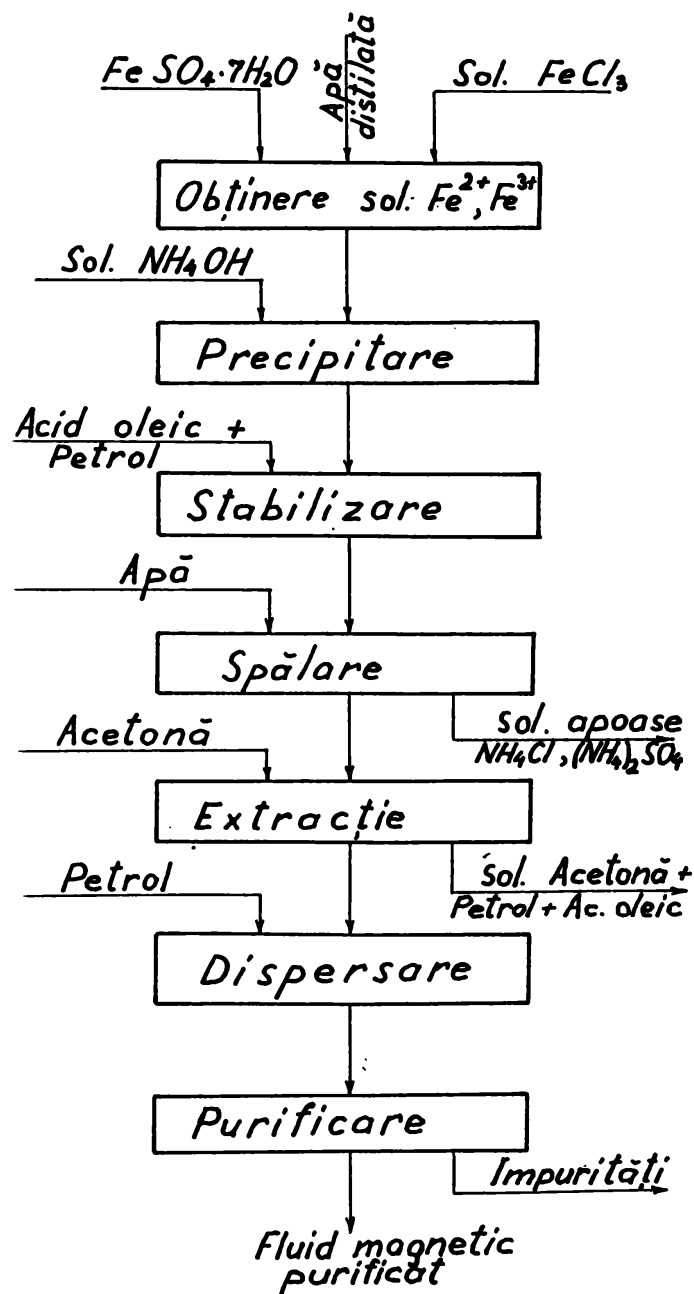


Fig. 4.27

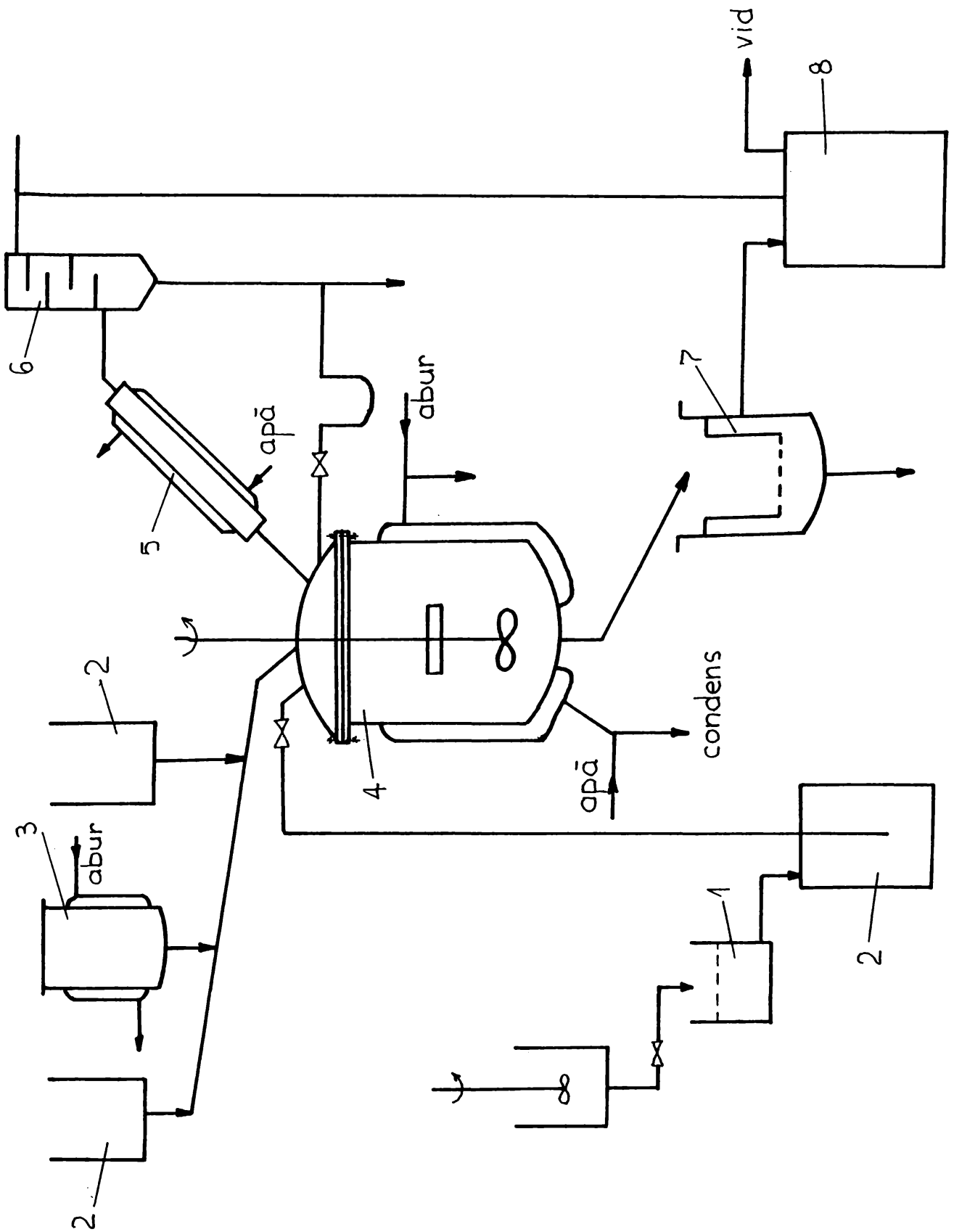


Fig. 4.26

4.5.1. Descrierea procesului tehnologic

Obținerea soluției apoase de sulfat feros se realizează prin dizolvarea în apă distilată a sulfatului cristalizat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sub agitare.

În mod obișnuit pentru o sarcină s-au utilizat 3 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (produs p.a. min 98 %) iar dizolvarea s-a făcut în 10 l apă. Timpul pentru dizolvarea completă a fost de cca 15 min. Peste soluția de sulfat feros concentrația de 12,5 % se adaugă soluție de clorură ferică de concentrație 32 % filtrată în prealabil. Se obține astfel amestecul sărurilor; Fe^{2+} și Fe^{3+} necesar în procesul de precipitare.

Pentru realizarea precipitării, soluția din reactor se aduce la temperatura de 70-75 °C, când se adaugă sub agitare intensă hidroxidul de amoniu (soluție 25 %, reactiv chimic pur). Reacția fiind exotermă, temperatura crește cu cca $\Delta t = 10$ °C. Consistența precipitatului format - aspect de gel - este influențată de viteza cu care se adaugă hidroxidul de amoniu și intensitatea agitării. Aceste aspecte au fost studiate sistematic în laborator.

Precipitatul format se stabilizează imediat prin adăugarea la cald, sub agitare a amestecului acid oleic-petrol în raport 1:1,5. Continuând agitarea se încălzește amestecul până la temperatura de 100 - 102 °C când descompunerea oleatului de amoniu format inițial este terminată, iar precipitatul magnetic stabilizat se separă la baza reactorului, lichidul din partea superioară devenind limpede. În această fază apoasă sînt dizolvate majoritatea sărurilor rezultate din reacție: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Reactorul fiind prevăzut cu robinet de golire tip "ciupercă" se asigură îndepărtarea soluției apoase, precipitatul magnetic rămînînd în reactor.

Se introduce în reactor apă pentru îndepărtarea prin dizolvare a sărurilor reținute de precipitatul magnetic.

Această operație se continuă de 8 ori după care se face spălarea finală cu apă distilată de cca 6-7 ori pînă cînd nu se

mai constată prezenta ionilor Cl^- și SO_4^{2-} prin reacție cu clorura de argint și sulfat de bariu.

La fiecare operație de spălare se asigură încălzirea amestecului la temperatura de $50 - 60^\circ\text{C}$ și se agită intens timp de 20 minute.

În final în reactor rămâne precipitatul magnetic stabilizat conținând excesul de acid oleic și petrol. Prin tratare cu acetonă se asigură îndepărtarea acestui exces prin extracție. Se efectuează două asemenea operații de extracție cu un volum de acetonă de 6 l la fiecare operație. Extracția se realizează în același reactor, prin agitare intensă timp de 30 minute, după care faza lichidă se evacuează prin robinetul de golire.

La ultima extracție se evacuează și precipitatul magnetic fin divizat, ce se reține pe un filtru deschis, iar apoi se transvazează în reactorul de dispersare.

În acest reactor, sub agitare intensă și încălzire la cca. 110°C se efectuează dispersarea precipitatului magnetic stabilizat în petrol. Se adaugă cantitatea de petrol corespunzătoare concentrației dorite.

Obisnuit pentru obținerea fluidului magnetic cu magnetizarea de 300 Gs se adaugă 6 l petrol. Eventualele rețineri de apă și acetonă în precipitatul magnetic se îndepărtează sub formă de vapori prin încălzire și se recuperează prin condensare.

Fluidul magnetic brut se purifică prin sedimentare gravitațională sau magnetică, iar ulterior se filtrează.

S-au obținut în cadrul instalației pilot fluide magnetice cu magnetizarea de saturatie cuprinsa între 200-300 Gs.

Tabelul 4.11

Nr.	Densitate kg/m^3	Concentrație volumetrică	Magnetizarea de saturatie	Viscozitate la 20°C $\text{kg/m}\cdot\text{s}$
I	1010	0,046	200 Gs	$2,4 \cdot 10^{-3}$
II	1055	0,056	250 Gs	$3,1 \cdot 10^{-3}$
III	1120	0,070	300 Gs	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Caracteristicile substantelor necesare in procesul tehnologic si consumurile specifice sint prezentate in tabelul 4.12.

Tabelul 4.12

Nr. crt	Denumirea sau simbol	Formula sau simbol	Masa moleculara	Temp. de fierbere °C	Densitate kg/m ³	Aspect Forma cristalina, culoare	Consum specific
1	Clorura feroasa	FeCl ₃	166,221	280	13616	masa cristalina brun-galbena	0,28
2	Sulfat feros	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	278,02	300	1900	monociclic verde deschis	0,35
3	Hidroxid de amoniu 25 %	NH ₄ OH	35,05	-	910	lichid incolor	1,1
4	Acid oleic	C ₁₈ H ₃₄ O	282,45	285	895	acicular incolor p. t=14°C	0,1
5	Petrol	C ₁₀ -C ₁₅	-	170-270	800	lichid incolor	0,75
6	Acetona	CH ₃ -CO-CH ₃	58	56	810	lichid incolor	0,8
7	Apa distilata	H ₂ O	18,015	100	1000	lichid incolor	8

Pentru marirea capacitatii de productie este necesar ca faza de precipitare si stabilizare sa se efectueze in acelasi reactor iar fazele de spalare cu apa si acetona in aparate adecvate functional si dimensional, tinind cont de consistenta precipitatului magnetic si a volumului acestuia mult mai redus decit al amestecului de reactanti din fazele initiale (cca 1/10).

In acest sens se propune urmatoarea schema tehnologica (fig. 4.28). Detalierea aparatelor din schema se face in concordanta cu productia preconizata (2000 kg/an, Ms = 100 Gs)

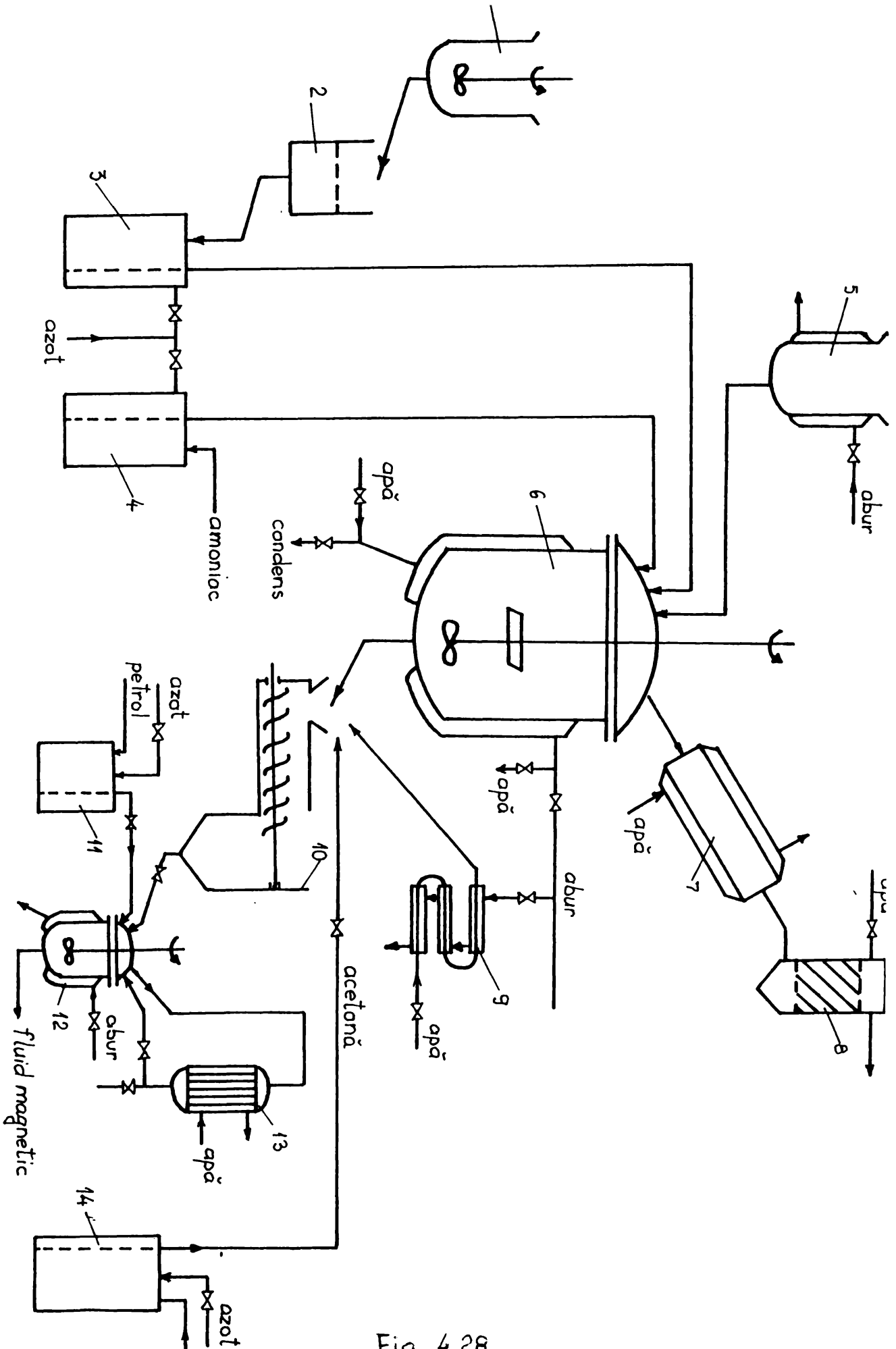


Fig 4.28

1 - vas pentru dizolvarea sulfatului feros si clorurii ferice prevăzut cu agitare ($V = 60 \text{ l}$, $H = 1,5 \cdot D$)

2 - filtru pentru solutiile de sulfat feros si clorura ferică ($\phi = 0,4 \text{ m}$)

3 - vas pentru dozarea si stocarea soluțiilor filtrate ($V = 40 \text{ l}$)

4 - vas pentru dozarea solutiei de amoniac ($V = 50 \text{ l}$)

5 - vas pentru dozarea si preincalzirea amestecului oleina-petrol ($V = 15 \text{ l}$)

6 - reactorul de precipitare - stabilizare ($V = 200 \text{ l}$) prevazut cu agitare eficace, circuit de incalzire răcire prin manta, racorduri de alimentare-golire, masurarea temperaturii si presiunii

7 - condensator tip teava in teava ($\phi = 150 \text{ mm}$, $L = 2 \text{ m}$)

8 - coloana de absorbtie a amoniacului din gazele necondensate ($\phi = 200 \text{ mm}$, $H = 1,5 \text{ m}$)

9 - schimbator de caldura pentru incalzirea apei de spalare tip "teava in teava", trei elemente ($\phi = 20 \text{ mm}$, $L = 1 \text{ m}$)

10 - aparat pentru spălarea precipitatului magnetic prevazut cu transportor elicoidal si zona de filtrare

11 - vas pentru dozarea petrolului ($V = 50 \text{ l}$)

12 - reactor pentru dispersarea precipitatului magnetic ($V = 60 \text{ l}$) prevazut cu manta de incalzire si agitare

13 - condensator pentru acetona ($A = 1,5 \text{ m}^2$)

14 - vas pentru dozarea acetonei ($V = 50 \text{ l}$)

Necesitatea obtinerii unor cantitati mai mari de fluide magnetice, in conditii de reproductibilitate si asigurarea unor calitati superioare a impus experimentarea in instalatia pilot a unor faze tehnologice si implicarea proceselor unitare.

Faza de precipitare se realizeaza cu solutie de hidroxid de amoniu, la temperatura de $45-75 \text{ }^\circ\text{C}$, constatindu-se o puternică exotermicitate ce conduce la incalzirea sistemului cu $\Delta t = 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Consistenta precipitatului format avind aspect de gel este influentata de viteza de adaugare a agentului e precipitare.

Au fost efectuate masuratori care au aratat ca la introduce-

rea brusca a acestuia puterea consumata pentru agitare creste de 10-15 ori, fata de situatia initiala, pentru a descreste intr-un timp relativ scurt, ca urmare a dispersarii precipitatului format.

Experimentarile au fost efectuate in laborator atasind sistemul de agitare de viscozimetru rotational Rheotest-2, ceea ce a permis determinarea momentului rezistent M respectiv puterea consumată.

$$M = \tau_f \cdot A_1 \frac{d}{2} \quad (4.21)$$

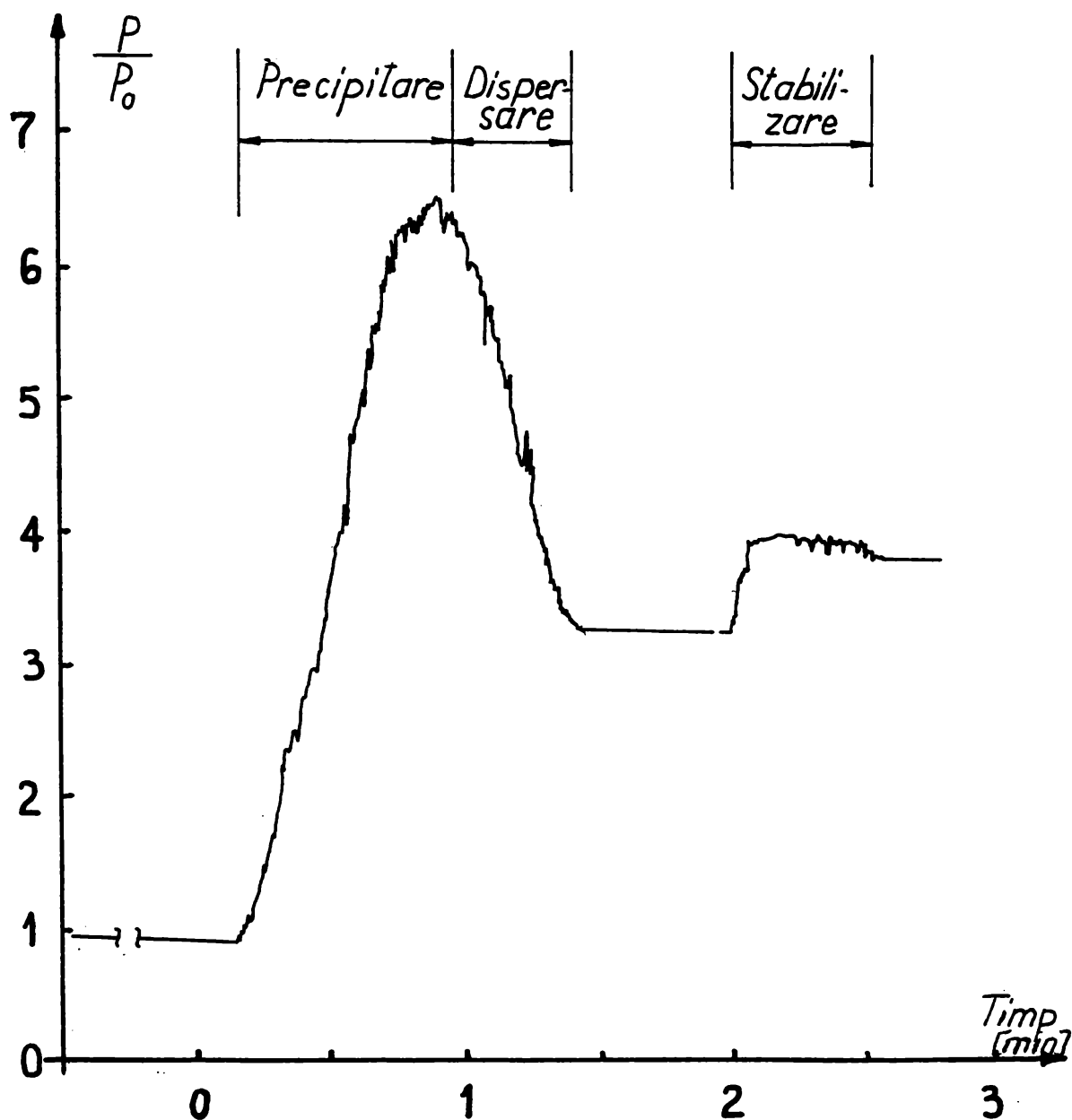


Fig. 4.29

$$P = M \cdot 2\pi \cdot n \quad (4.22)$$

unde τ_f - tensiunea de forfecare (N/m^2)

A_1 - suprafata laterala (m^2)

d - diametrul (m)

n - turatia (1/s)

$$\tau_f = \alpha \cdot z \quad (4.23)$$

α - diviziuni

z - constanta aparatului ($N/m^2 \cdot \text{div}$)

$z = 0,581 N/m^2 \text{div}$ pentru treapta I

$z = 5,56 N/m^2 \text{div}$ pentru treapta II

$A = 86 \cdot 10^{-4} m^2$

$d = 3 \cdot 10^{-2} m$

$n = 4,05 \text{ rot/s}$

Intr-un pahar Berzelius de 1000 ml s-au introdus 60 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de puritate 98,5 %, dizolvat in 200 ml H_2O si 133 ml solutie $FeCl_3$ 35 %. Sub agitare continuă si incalzire permanentă s-au adaugat 170 ml solutie NH_4OH 25 % si apoi un amestec format din 25 ml acid oleic si 50 ml petrol, amestec preincalzit la 60 °C.

Datele experimentale sint prezentate in tabelul 4.12.

In fig.4.29 se reprezinta dependenta temperaturii si puterii agitatorului in functie de timp.

Curba variatiei temperaturii pune in evidenta urmatoarele aspecte:

a) la adaosul solutiei de hidroxid de amoniu are loc o crestere accentuata a temperaturii amestecului, datorita exotermicitatii reactiei de precipitare.

b) efectul termic al adsorbției este neglijabil

c) in faza de descompunere procesul fiind exoterm cresterea temperaturii este mai accentuata.

Curba variatiei puterii pune in evidenta urmatoarele aspecte:

a) in momentul formarii oxizilor de fier, masa de reactie devine mult mai consistenta si puterea consumata la agitare creste accentuat si rapid

b) in urma agitarii precipitatul este dispersat si puterea consumată la agitare scade

c) la adaosul de acid oleic si petrol are loc o crestere accentuată a puterii urmată de o crestere mai lentă in continuare. Masa de reactie devine tot mai densă.

d) in momentul separarii fazelor se observă din nou o crestere a puterii, dupa care aceasta ramine constantă.

Tabelul 4.13

timp min	temp [°C]	Pozitia	α (div)	Frez [N]	M [N·m]	P [W]	Observatii
0	48	I 12 a	25	0,125	0,0056	0,143	
0,5	49	I 12 a	25	0,125	0,0056	0,143	
1,0	50	I 12 a	25	0,125	0,0056	0,143	adaos sol.NH ₃
1,4	51	I 12 a	25	0,125	0,056	0,143	
1,7	56	II 12 a	4	0,191	0,0086	0,219	
1,8	59	II 12 a	9	0,430	0,019	0,493	
2,0	65	II 12 a	5	0,239	0,011	0,274	terminat sol.NH ₃
2,5	65	II 12 a	5	0,239	0,011	0,275	adaos amestec
2,8	65	I 12 a	50	0,250	0,011	0,287	petrol + ac.
3,0	65	I 12 a	57	0,285	0,012	0,326	oleic
3,5	66	I 12 a	92	0,460	0,021	0,526	terminat adaos
3,75	66	I 12 a	93	0,464	0,021	0,530	
4,0	66	I 12 a	93,5	0,467	0,021	0,535	
4,5	67	I 12 a	98	0,490	0,022	0,561	
5,0	67	II 12 a	10,9	0,521	0,023	0,600	
6,0	68	II 12 a	11,5	0,550	0,025	0,630	
7,0	69	II 12 a	12,0	0,574	0,025	0,657	
8,0	70	II 12 a	12,0	0,574	0,025	0,657	
9,0	70	II 12 a	12,0	0,574	0,025	0,657	
10	73	II 12 a	12,0	0,574	0,025	0,657	
11	79	II 12 a	12,0	0,574	0,025	0,657	
15	85	II 12 a	12,1	0,579	0,026	0,663	
20	91	II 12 a	12,2	0,583	0,026	0,668	
30	92	II 12 a	12,4	0,593	0,027	0,679	
40	94	II 12 a	12,5	0,598	0,027	0,684	
45	94	II 12 a	14	0,669	0,030	0,767	
50	94	II 12 a	15,4	0,736	0,033	0,843	
51	94	II 12 a	16	0,765	0,034	0,876	
52	94	II 12 a	17	0,813	0,037	0,931	
53	94	II 12 a	18	0,861	0,039	0,986	
54	94	II 12 a	18	0,861	0,039	0,986	
55	94	II 12 a	18	0,861	0,039	0,986	
57	94	II 12 a	18	0,861	0,039	0,986	
60	94	II 12 a	18	0,861	0,039	0,986	

5. STABILITATEA TERMICA A PURTATORILOR DE CALDURA

5.1. STABILITATEA TERMICA A PURTATORILOR DE CALDURA ORGANICI

Exista diferite criterii de apreciere a stabilitatii termice, dupa, autori si metoda de lucru utilizata.

De exemplu, J.B. Johns si alții [92] arată ca pentru unele metode experimentale s-a luat drept criteriu al stabilitatii termice "temperatura la care produsul prezintă o descompunere de 1 % molar pe ora", iar pentru o alta metoda, "temperatura la care se observa prima dezvoltare de gaze".

Pe de alta parte este interesanta nu temperatura la care are loc descompunerea termica ci aspectul cinetic al descompunerii.

Din punct de vedere practic conteaza foarte mult si natura produselor de descompunere. De exemplu aparitia depunerilor de cocs la descompunerea unor purtatori de caldura in cantitati mici pina la carbon este mai defavorabila decit aparitia unor rășini solubile care apar într-o reactie cu viteza incomparabil mai mare.

Deci definirea stabilitatii termice ar trebui sa se facă din punct de vedere al cineticii reactiilor de descompunere si al produselor de descompunere care rezultă.

Metode de determinare a stabilitatii termice

Pentru determinarea stabilitatii termice a unor substante utilizate ca purtatori de caldura, putem deosebi doua metode principial diferite:

I. Metode de determinare a stabilitatii termice prin calcul (pe considerente teoretice) pe baza diferitelor principii si constante structurale ale substantei, determinate experimental sau calculate.

II. Metode experimentale pentru determinarea stabilitatii termice

I. **Metoda prin calcul** este mai puțin utilizată deoarece la substanțe cu o structură mai complexă (aromatice condensate) interacțiunile între inele, legături, etc., necesită cunoașterea unor valori care la rândul lor se pot obține doar prin determinări experimentale de mare finete cu pretentii aparative deosebite.

Una din posibilitățile teoretice de evaluare a stabilității termice constă în cunoașterea energiilor de disociere a legăturilor care se poate realiza prin:

a) - măsurarea directă prin determinarea calorimetrică a căldurii de recombinare a radicalilor liberi.

b) - prin echilibrele termice de disociere care necesită cunoașterea constantei de echilibru la mai multe temperaturi

c) - metode cinetice - care se bazează fie pe determinarea experimentală a energiei unor legături sau prin folosirea unui sistem de reacții din care se stabilește energia de disociere a legăturii

d) - metoda spectroscopică care poate contribui direct la cunoașterea energiilor de disociere din frecvența spectrelor în ultraviolet

e) - spectroscopia de masă - conduce la rezultatele cele mai bune obținându-se informații despre fragmentele rezultate prin descompunere.

II. **Metoda experimentală** este mult mai des utilizată decât cea prin calcul. Se poate efectua prin două procedee diferite:

1) procedeul static

2) procedeul dinamic

1) **Procedeul static** este foarte răspândit deoarece una din metodele experimentale și anume cea de încălzire în fiolă este foarte simplă.

Fiolele sunt de obicei din sticlă specială, dar încălzirea se poate face și în fiole metalice [93].

Pentru difil în condițiile de exploatare se observă o modificare a compoziției chimice care constă în formarea unor produși cu masă moleculară mai mare și punct de fierbere mai ridicat. Prezen-

ta acestor compusi greu volatili afecteaza mult coeficientul partial de transmitere a caldurii spre peretele conductei. La un continut de 15-20 % produse greu volatili, coeficientul de transmitere a caldurii scade cu cca. 75 % din valoarea sa initiala, ceea ce impune inlocuirea agentului de incalzire din instalatie.

Pentru determinarea stabilitatii termice a agentului purtator de caldura Dowtherm A s-au facut determinari asupra unor probe de volum mic. O proba de cca. 1 cm³ Dowtherm A a fost introdusa intr-o fiola de sticla Pyrex, care a fost sudata dupa eliminarea aerului. Fiola a fost tratata termic intr-un cuptor format dintr-un bloc de Cu nichelat prevazut cu incalzire electrica si izolat termic.

Pentru mentinerea constanta a temperaturii, o rezistenta suplimentara in serie cu rezistenta de incalzire putea fi introdusa sau scoasa din circuit prin comanda manuala a unui releu. Temperatura cuptorului a fost masurata cu un termocuplu constantan-crom-nichel. S-a asigurat o constanta de timp a termocuplului mai mica de 5 secunde. Tratamentul termic s-a efectuat la mai multe temperaturi in intervalul 470-495 °C cu durate cuprinse intre 1-2,5 ore. Proba tratata termic prezinta o culoare galben brună si o fluorescenta vizibila datorita formarii unor polimeri inferiori, insolubili in metanol si solubili in cloroform si dicloretan. Prin evaporare in vid la 100 - 110 °C a difenilului si definiloxidului nereactionati se separa masa de polimer.

Pentru reactia de formare a produsilor greu volatili s-a stabilit o cinetica de ordinul I si s-a calculat expresia constantei de viteza ca functie de temperatura. Extrapolind ecuatia Arrhenius la domeniul temperaturilor care intervine in practica s-au obtinut rezultate concordante cu datele din literatura, provenite din experimente de lunga durata, in instalatii la scara pilot.

Pentru a stabili cinetica la reactii termice de formare a produsilor greu volatili, probe de Dowtherm A au fost tratate termic la 480 °C timp de 1-2,5 ore.

Admitind ecuatia cinetica de ordinul I

$$-\ln\left[1 - \frac{r}{m_0}\right] = k\tau \quad (5-1)$$

sau

$$\frac{r}{m_0} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{m_0} \right) + \dots \right] = k\tau \quad (5-2)$$

m_0 - masa probei tratate termic

r - masa reziduului nevolatil

Pentru valori mici ale raportului r/m_0 se poate face aproximatia:

$$r/m_0 = k\tau$$

O asemenea cinetica de ordinul 0 a fost verificata in literatura pentru conversii de pina la 10 %. Din datele experimentale rezulta valoarea constantei $k = 4,2413 \cdot 10^{-2} \text{ [h}^{-1}\text{]}$.

Pentru a calcula variatia constantei de viteza cu temperatura s-au facut determinari experimentale la un timp de reactie de 1,5 ore si la mai multe temperaturi.

$$k = 1,5519 \cdot 10^{23} \exp(-42577/T) \text{ (h}^{-1}\text{)}$$

Cu aceste date admitind $r/m_0 = 0,15$ se obtine timpul de exploatare: $\tau = 21727 \text{ h} = 2,48 \text{ ani}$

Dintre purtatorii de caldura organici Difilul are stabilitatea termica cea mai mare cu temperatura de folosire de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Stabilitatea termica a Diphyl DT este mai mică decit a Diphylului, de asemenea temperatura maxima de folosire este mai mica. Se recomanda schimbarea lui cind s-au format 30-35 % compusi de descompunere.

Pentru Diphyl (Bayer), firma asigură o durata de functionare de 6 ani, dupa care trebuie schimbat, produsii de descompunere sint 15-20 % [7].

In estimarea stabilității termice a ditolilmetanului lichid între $80-400 \text{ }^\circ\text{C}$ s-a indicat o descompunere termica partiala cu formare de produsi cu punct de fierbere ridicat [94].

S-a construit si incercat un aparat original pentru determinarea rapida a stabilitatii termice [95] care se compune din trei parti principale (fig.5.1):

1) celula de piroliză din sticla în care se afla lichidul organic expus testării cu posibilitate de termostatare

2) instrumente de transformare și măsurare a curentului electric

3) instalație de măsurare a gazelor de piroliza

Celula de piroliza (1) este formată dintr-o eprubeta cu slif la care se montează un refrigerent ascendent de gaz. Doi electrozi de cupru (2) de care este sudat un fir metalic (3) din fier sau nichel intra în lichidul organic. Blocul cilindric (4) este prevăzut cu un termometru de contact (5) și un termometru de control (6), fiind încălzit cu rezistențe electrice (7) care funcționează la comanda termometrului de contact prin intermediul unui releu (8) alimentat de la rețeaua electrică de 220 V.

Pentru realizarea unui contact cât mai bun între blocul metalic și pirolizor, s-a introdus în spațiu dintre ele praf de metal cu coeficient ridicat al conductivității termice (Al, Cu).

Aparatul realizează contactul între firul metalic subțire încălzit electric la temperatura de încercare și mediul supus testării. Temperatura înaltă a firului metalic determină cracarea de suprafață a compusului organic studiat. Firul încălzit electric are rolul de element activ și de element de măsură.

Prin măsurarea rezistenței firului direct s-au printr-un montaj în punte se deduce temperatura de cracare. Electrozii de Cu sunt conectați la rețeaua de curent electric de 220 V prin intermediul unui autotransformator (9) și printr-un transformator de curent (10), necesar pentru obținerea unui curent electric în domeniul 1-5 A și 1-5 V. Valoarea exactă a curentului electric la electrozii de cupru, respectiv la firul metalic subțire, se măsoară în mod continuu cu ajutorul voltmetrului (11) și ampermetrului (12). Partea superioară a refrigerentului ascendent de aer este în legătură cu o biuretă de gaz. Se recomandă a se folosi și un gaz inert în biuretă pentru a preîntîmpina apariția picăturilor de apă condensată, care deranjează determinările.

Prin măsurarea volumului gazelor de descompunere în intervale de timp măsurate, obținem debitul de gaze de cracare, adică se

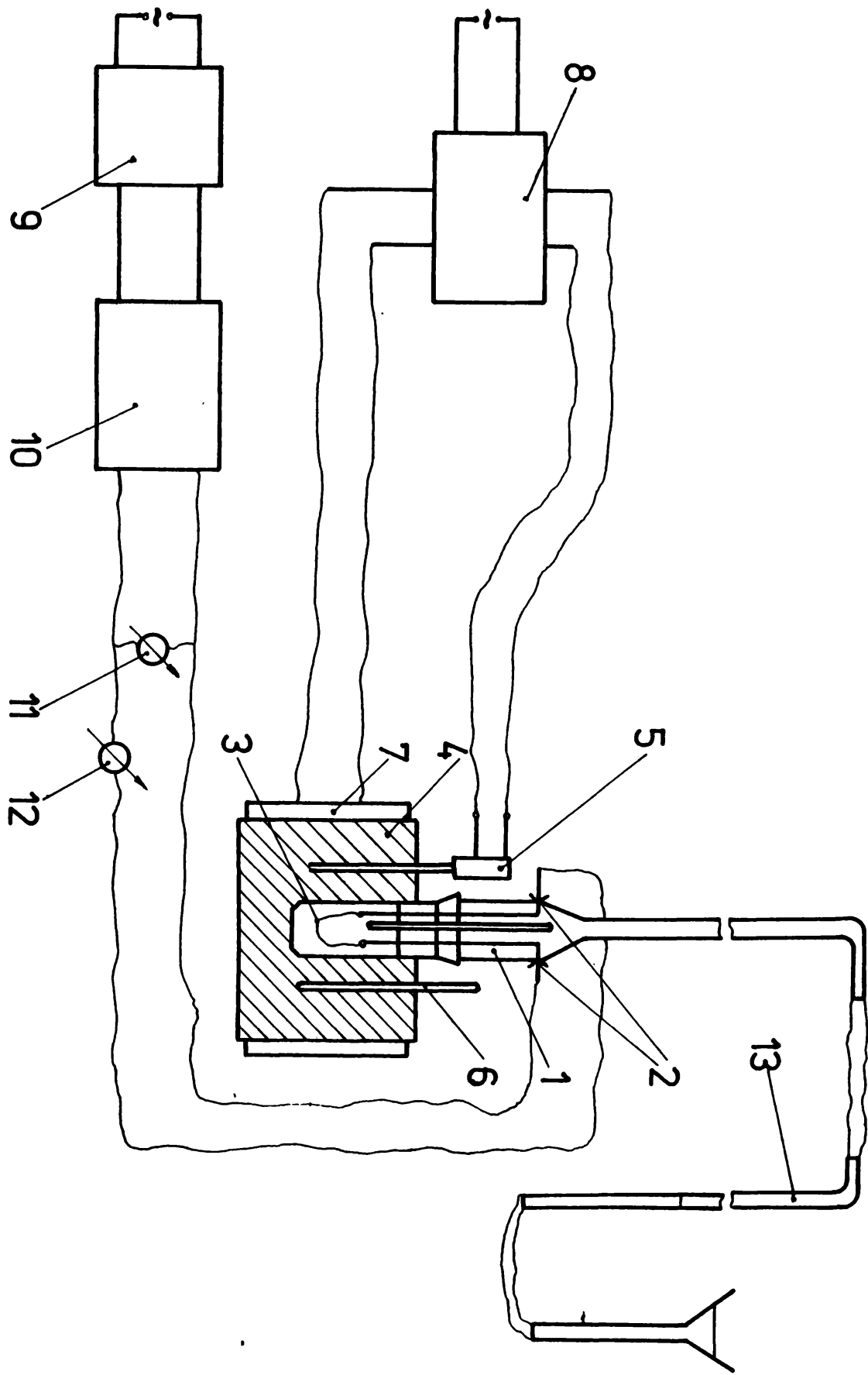


Fig. 5.1

obtin informatii privind viteza de descompunere a compusului organic testat.

Se introduce lichid organic in eprubeta pirolizorului, un termometru masoară precis temperatura lichidului. Se încălzește celula de piroliza cu ajutorul termostatului pına la temperatura de incercare.

Temperatura termostatului se fixează cu ajutorul termometru-lui de contact si se verifică cu termometrul de control.

Cind temperatura lichidului organic supus testării este in apropierea temperaturii de incercare, se conectează alimentarea cu curent electric a autotransformatorului, pınă se atinge temperatu-ra de incercare dorită. Obținerea valorii temperaturii de incerca-re la care se produce cracarea compusului organic se efectuează printr-un calcul folosind urmatoarea relatie:

$$R_T = R_r [1 + \alpha (T - t_r)] \quad (5-3)$$

in care

R_T - rezistența firului metalic subtire la temperatura de incercare [Ω];

R_r - rezistenta firului metalic subtire la temperatura ambientă [Ω]

α - coeficient de temperatura [K^{-1}]

T - temperatura de incercare [K]

t_r - temperatura ambientă la care se determina R_r [$^{\circ}C$]

Rezistenta firului metalic subtire R_r se determină cu ohmetru la temperatura $t_r = 20^{\circ}C$.

Rezistenta firului metalic subtire se determina din valorile citite la ohmetru si voltmetru

$$R_T = U/I \quad (5-4)$$

Coeficientul de temperatura α se cunoaste din tabele, valoarea lui pentru un fir metalic de fier pur fiind $\alpha=0,0062 K^{-1}$.

Temperatura de incercare, respectiv temperatura de cracare a compusului organic supus testării va fi:

$$T = \frac{R_T + R_{20}^{(20 - \alpha - 1)}}{R_{20}^\alpha} \quad (5-5)$$

Pentru $\alpha = 0,0062 \text{ K}^{-1}$ se obține relația :

$$T = \frac{R_T + R_{20}^{(-0,876)}}{0,0062 R_{20}} = \frac{\frac{U}{I} + R_{20}^{(-0,876)}}{0,0062 R_{20}} \quad (5-6)$$

La intervale de timp egale se măsoară volumul gazelor de descompunere prin reechilibrarea lichidului din biureta de gaz și citirea diferențelor de nivel. Totodată se citește temperatura lichidului organic supus testării cu ajutorul termometrului imersat direct în lichid.

Pentru precizia determinărilor experimentale, o condiție necesară este menținerea temperaturii de încercare într-un domeniu cât mai îngust de variație.

Pentru aceasta se controlează în mod continuu mărimea curentului electric aplicat la firul catalitic subțire, la voltmetru și ampermetru. Pe baza datelor experimentale se trasează curbe de variație a vitezei de descompunere a compusului organic testat la o anumită temperatură de încercare în funcție de timp. Panta dreptelor obținute ne da debitul gazelor de descompunere.

Au fost supuse testării în modul descris mai sus, lichide organice folosite uzual ca agenți de transfer termic. În decurs de maximum 20 de ore de pirolizare se ajunge în posesia unor informații suficiente pentru caracterizarea unui compus organic testat din punct de vedere al stabilității termice. Rezultatele obținute se prezintă grafic:

- pentru diphyl (fig. 5.2 și 5.3); - dodecilbenzen - Borzesti (fig. 5.4 și 5.5); - produși de sinteză - laborator (fig. 5.6 și 5.7)

Rezultă din aceste grafice că diphylul este mai stabil decât ceilalți compusi testați.

Până la 280°C diphylul nu suferă crăcări sesizabile datorită vitezei de crăcare mici. La temperatura de testare de 320°C conform fig. 5.3 viteza de crăcare este importantă. O indicație a

procesului mai intens de cracare este si faptul ca dupa 6-8 ore de pirolizare lichidul slab gălbui la inceput se innegreste.

Dodecilbenzenul are stabilitate termică apropiata cu a diphyllului, avind avantajul unui punct de fierbere mai ridicat si deci un domeniu mai larg de temperatura in care poate fi utilizat. Dodecilbenzenul de Borzesti (fig. 5.5) la temperatura de cracare e 340 °C are o viteza ridicata de cracare. La temperaturi sub 300 °C si dodecilbenzenul prezinta o stabilitate termica ridicata.

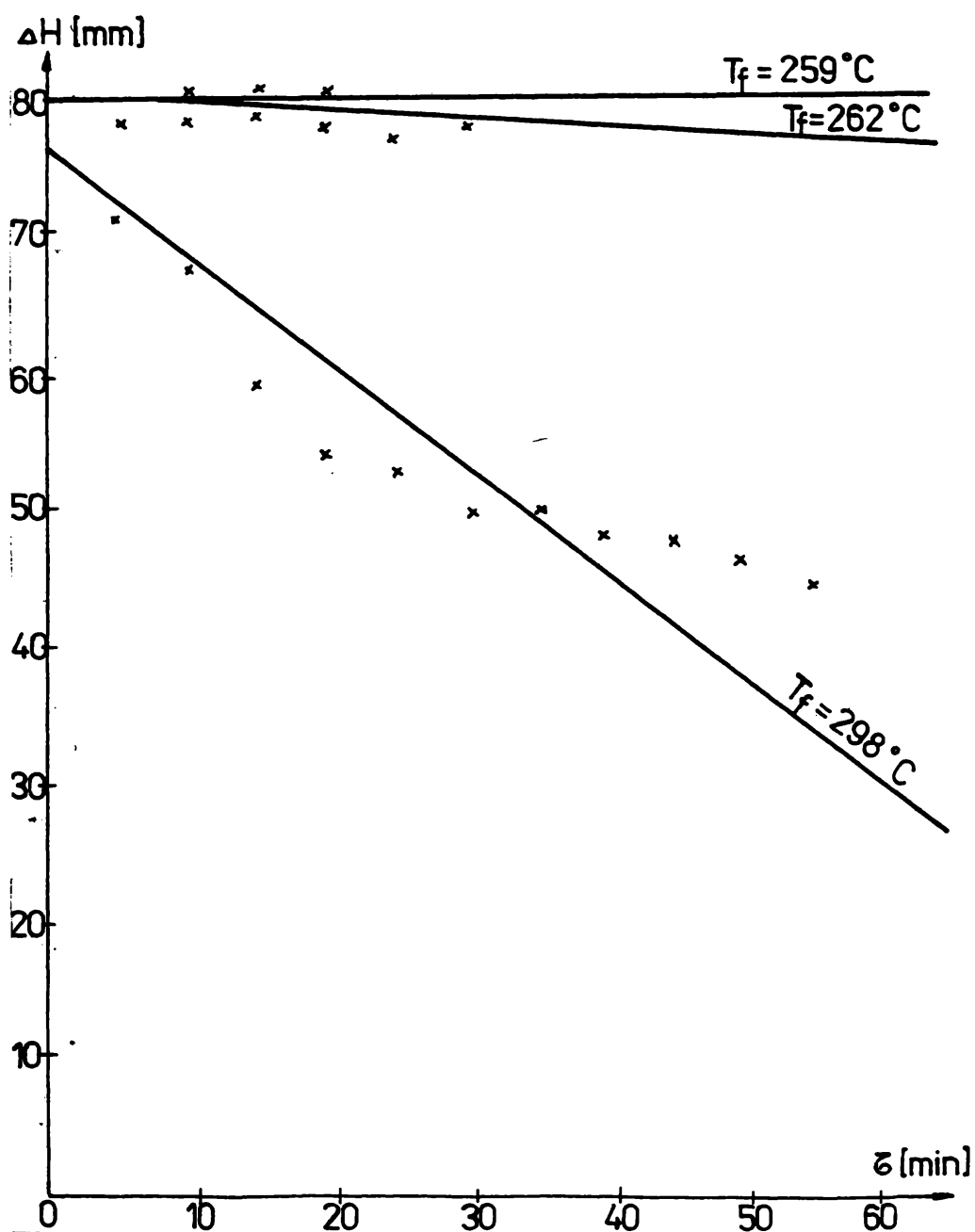


Fig. 5.2

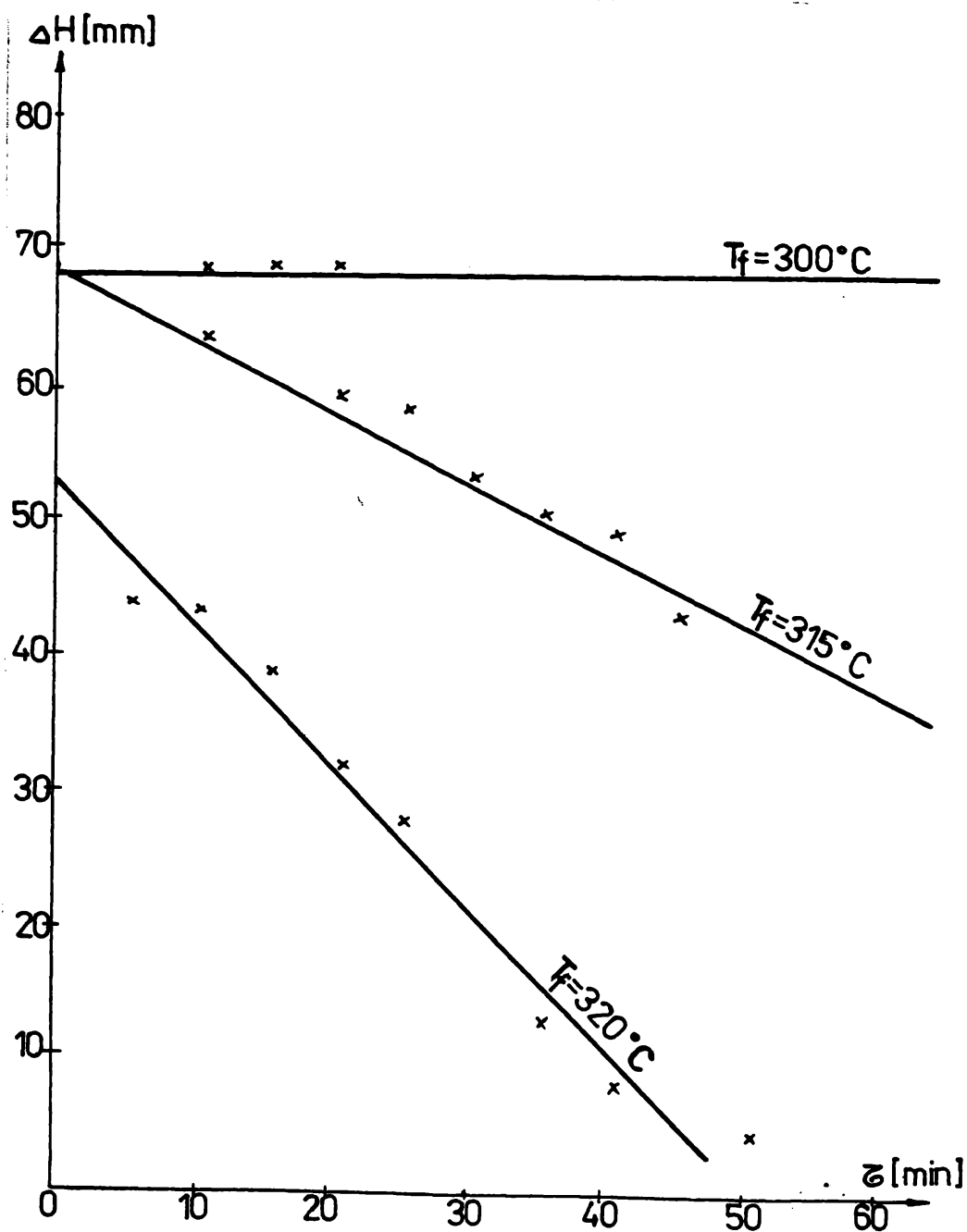


Fig. 5.3

Diversi produse obtinuti prin sinteza in laborator prezinta stabilitati termice diferite, in functie de conditiile diferite de sinteza. Exemplu produsul din sinteza 1 (fig.5.6 si 5.7) are stabilitate termica apreciabila pina la temperaturi de incercare de 340°C . La 400°C viteza de cracare a avut valori mari.

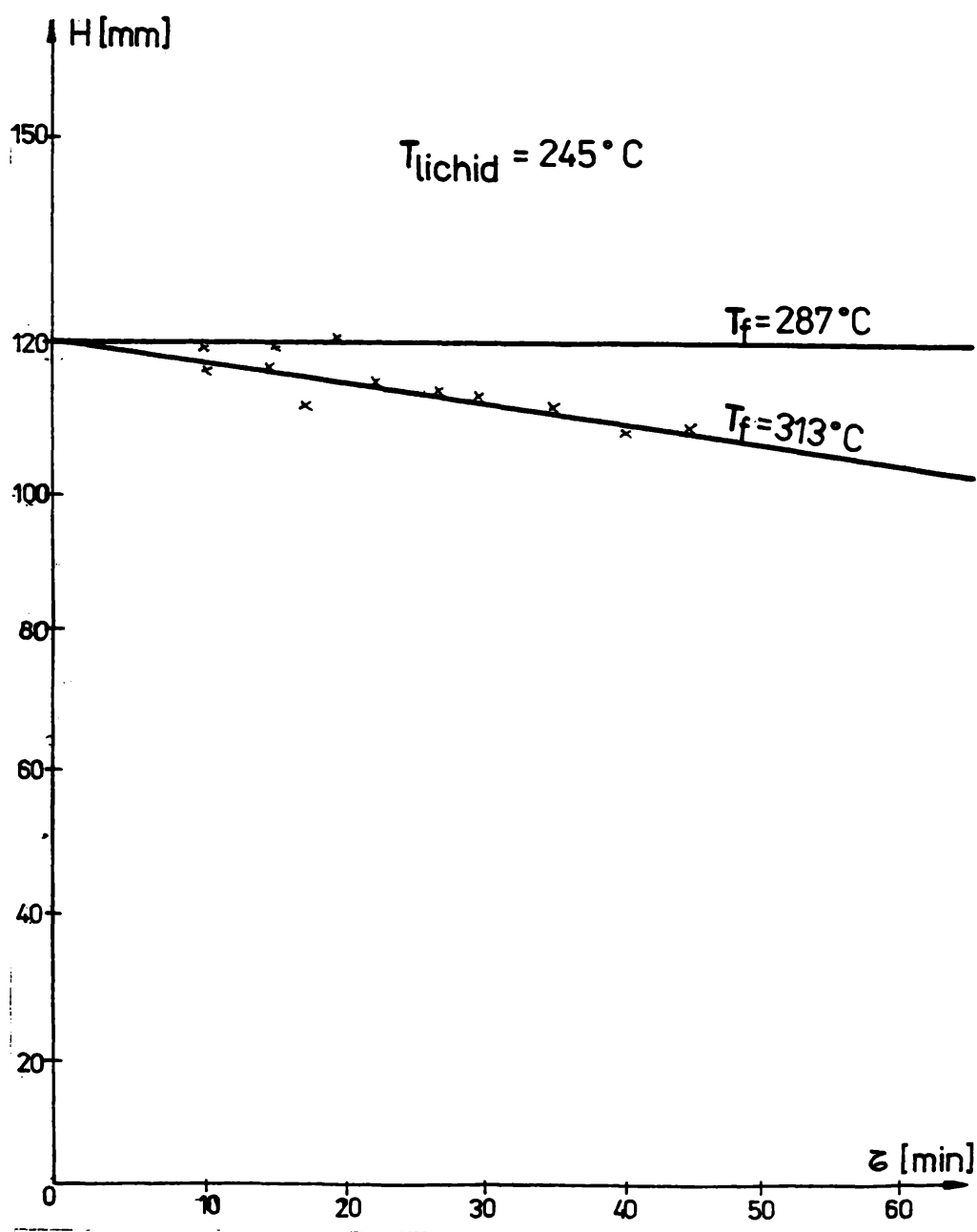


Fig. 5.4

- Analizind datele obtinute se pot trage urmatoarele concluzii:
- se obtin rezultate intr-un timp relativ scurt
 - se poate urmari evolutia procesului de cracare in timp și la diverse temperaturi
 - precizie ridicata a determinarilor
 - functionarea bună a aparatului este determinata de stabiliza-

rea curentului electric de alimentare

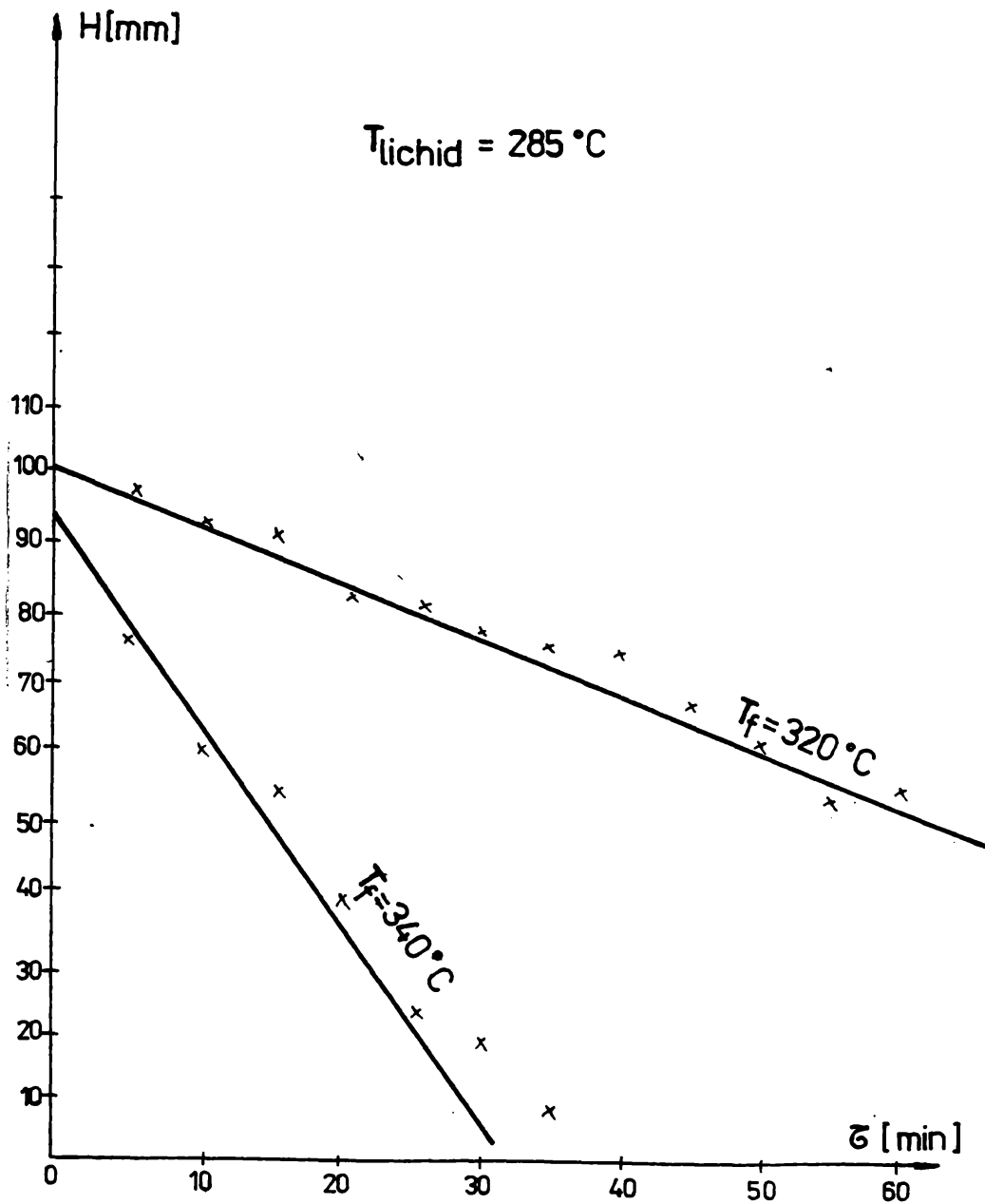


Fig. 5.5

- utilizeaza instrumente electrice de masura uzuala (voltmetre, ampermetre, etc)

Dezavantajul metodei consta in aceea ca este statică.

S-au propus si studiat de către o serie de autori metode de determinare a stabilitatii termice statice care difera prin modul de măsurare si conditiile impuse.

a) **Metoda G** - utilizeaza un aparat Bodenstein modificat cu un sistem manometric si stabileste descompunerea termica prin presiunea gazului care rezultă.

Metoda este foarte simpla dar nu da decit o apreciere calitativa asupra stabilitatii termice.

b) **Metoda H** - utilizează un aparat pentru presiune mai mare constind dintr-un tub inoxidabil in care se va introduce proba, legat la un capat de un sistem manometric.

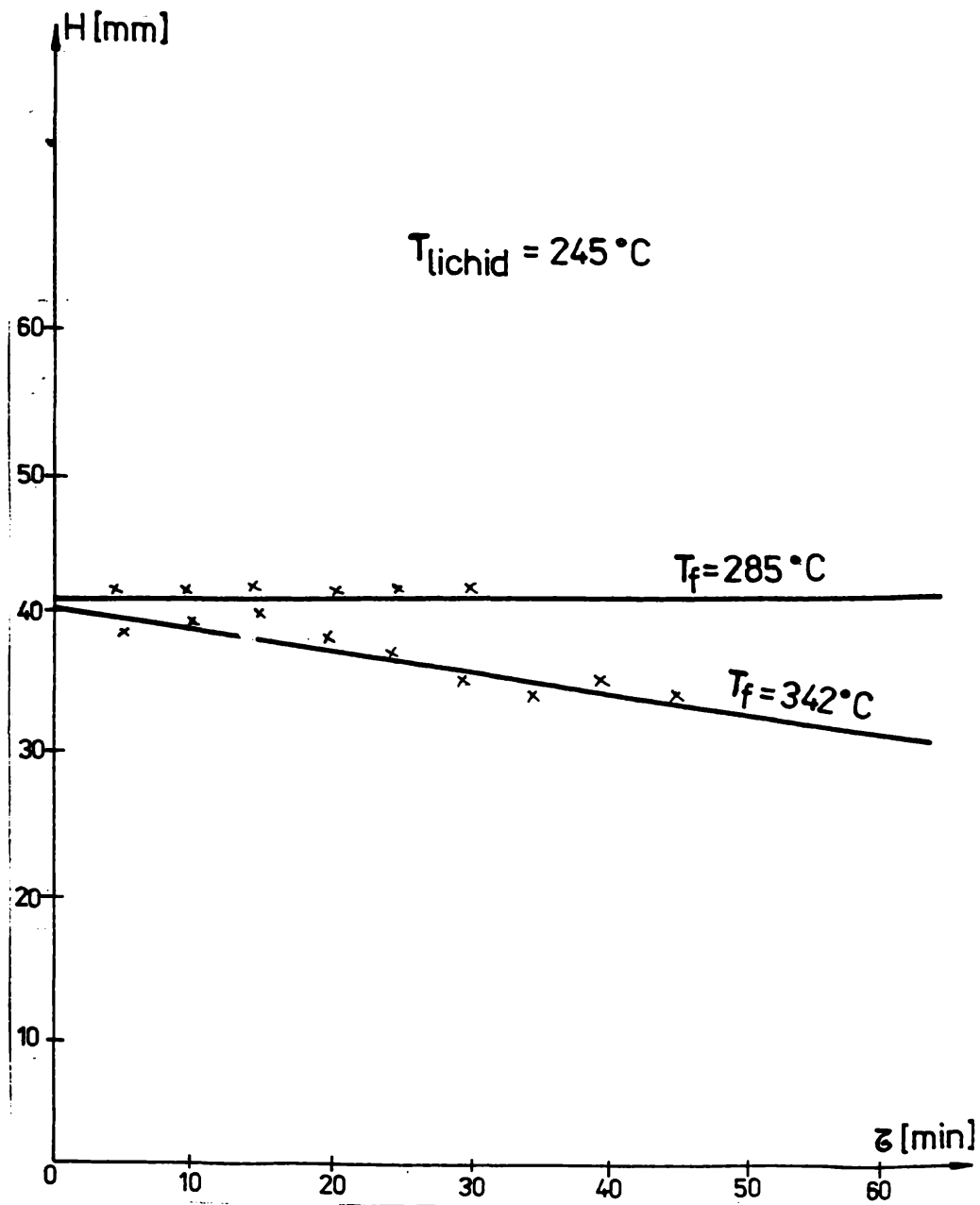


Fig. 5.6

Tubul experimental se incalzeste intr-un cuptor cu elemente de incalzire. Mărima descompunerii se determină prin presiunea din aparat concomitent măsurându-se și temperatura.

c) Metoda D - reprezintă sistemul de determinare cu un izotensiscop de presiune mare, în care s-a eliminat utilizarea mercurului din sistemul manometric, înlocuindu-l cu o diafragma metalică. Întreg sistemul manometric diferă de cel al metodei H.

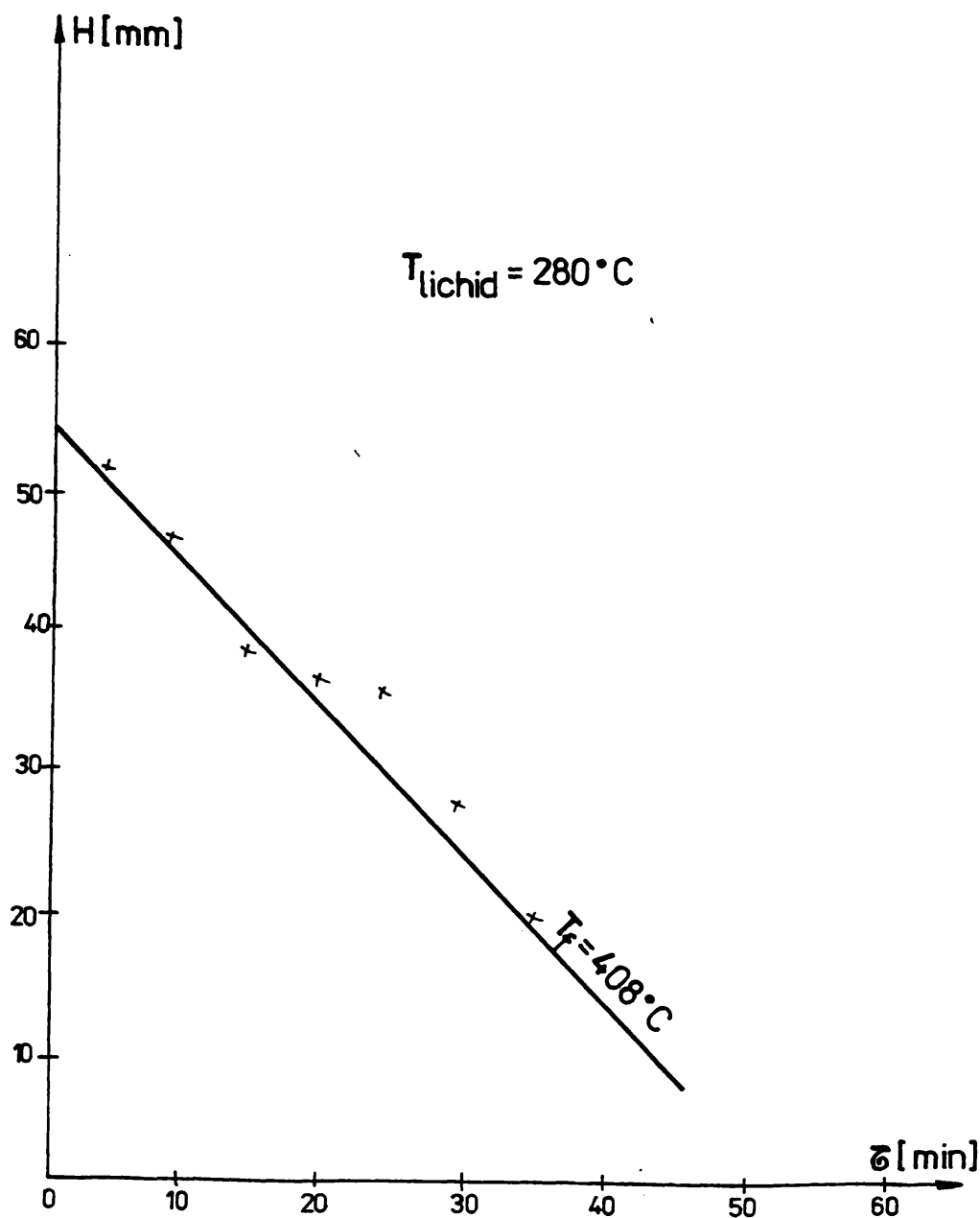


Fig. 5.7

Pentru a determina stabilitatea termică a purtătorilor de căldură obținuți în laboratorul de aparate am realizat și experimentat o instalație [96], [97], fig.5.8 în care: 1 - vas în care se introduce proba; 2 - rezistența exterioară de încălzire; 3 - manta de azbest; 4 - suport pt. fixarea rezistenței; 5 - termocuplu Fe-constantan; 6 - rezistența de măsurat

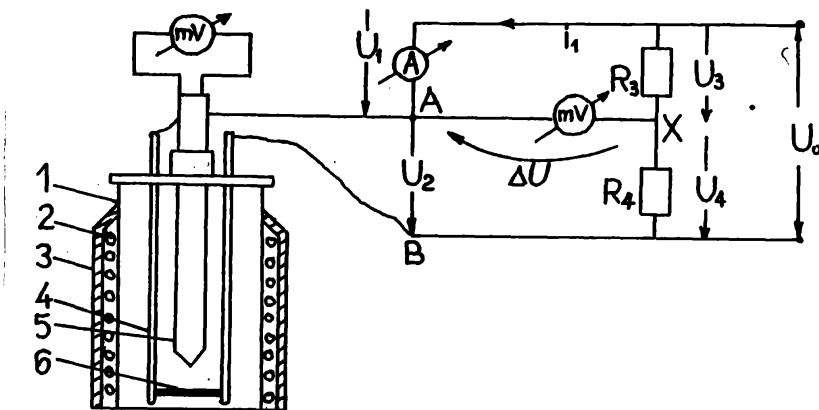


Fig.5.8

Lichidul de analizat se introduce într-un vas de sticlă (1) în care se mai introduce termocuplul (5) și rezistența de măsurat (6). Deoarece sunt necesare temperaturi foarte ridicate vasul de sticlă este încălzit cu o rezistență exterioară (2) alimentată printr-un autotransformator care permite reglarea vitezei de încălzire și a temperaturii. Pentru a încălzi rezistența R cel puțin la valoarea temperaturii purtătorului de căldură prin ea trece un curent mic de 0,5 A, primit de la o sursă stabilizată.

Principiul metodei este modificarea rezistenței R_1 introdusă în lichid prin depunerea substanței solide rezultată prin descompunerea purtătorului de căldură.

Rezistența care se măsoară va fi:

$$\frac{1}{R_{AB}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_x} \quad R_{AB} = \frac{R_1 * R_x}{R_1 + R_x} \quad (5-7)$$

Odata cu modificarea temperaturii are loc si o variatie a rezistentei prin modificarea rezistivitatii conform relatiei:

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha \cdot \Delta t) \quad (5-8)$$

Rezistenta poate fi exprimata cu ajutorul relatiei:

$$R_t = \rho_0 (1 + \alpha \cdot \Delta t) \cdot \frac{l}{S} \quad (5-9)$$

Considerind ca rezistivitatea celor doua rezistente este aproximativ egala si au aceeasi lungime rezulta:

$$R_{AB} = \frac{\rho_0 (1 + \alpha \cdot \Delta t) \cdot l}{S_1 + S_2} \quad (5-10)$$

unde S_1 - secțiunea rezistentei de bază

S_2 - secțiunea rezistenței după depunerea materialului rezultat

Daca depunerea s-ar face uniform relația ar permite calculul grosimii stratului depus.

Pentru a măsura cit mai exact valoarea lui R_{AB} s-a construit un montaj in punte prezentat mai detaliat in fig.5.9. Avantajele acestei metode constau in faptul ca se pot masura variații foarte mici ale rezistentei R_{AB} .

Pentru măsurarea cu precizie a dezechilibrării punții (variatia rezistentei R_{AB}) se foloseste un milivoltmetru numeric cu o rezolutie de cel puțin 10^{-4} .

Montajul permite deasemenea echilibrarea punții ca si reglajul preliminar al curentului injectat in rezistenta de masură.

Ca principiu de functionare puntea lucreaza astfel:

- Cele doua ramuri formate din

a) miliampermetru si rezistenta R_{AB} ;

b) cele doua rezistente de precizie R_3 si R_4 , determina posibilitatea controlului potentialului electric in punctele A si B

- Presupunem introducerea rezistentei R_{AB} de valoare necunoscu-

ta între bornele A și masa. Pornim sursa de tensiune U_0 , care determină curentul I_1 . Acesta va determina caderile de tensiune U_1 respectiv U_2 . Valoarea lui U_2 determină potențialul V_A din punctul A față de masa.

- Cuplarea sursei U_0 determină pe ramura 2 caderile de tensiune U_3 și U_4 , implicit fixează potențialul V_B din punctul B.

- Având diferența de potențial $V_B - V_A$ se ajustează rezistențele R_3 și R_4 de precizie în așa fel încât diferența de potențial $V_A - V_B = 0 = \Delta U$. Presupunem U_0 ales în așa fel încât ampermetrul să indice un curent dinainte stabilit.

- Scăderea rezistenței R_{AB} va determina scăderea tensiunii U_2 implicit creșterea diferenței de potențial ΔU . Scăderea lui R_{AB} este efectul depunerii pe rezistența inițială.

- Valorile tensiunilor U_1 , U_2 , U_3 , U_4 , U_0 care după momentul echilibrării punții, se măsoară cu un voltmetru numeric de precizie.

În timpul determinarilor temperatura s-a măsurat cu un termocuplu Fe-constantan.

Relația dintre temperatura și tensiunea electromotoare pentru un termocuplu Fe-constantan este o funcție liniară (se consideră temperatura de referință 17°C): $Y = 0,0548 \cdot X - 0,9215$ (graficul din fig. 5.10).

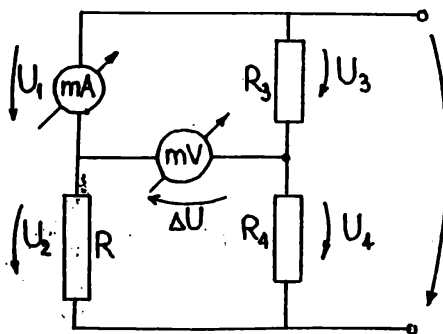


Fig. 5.9

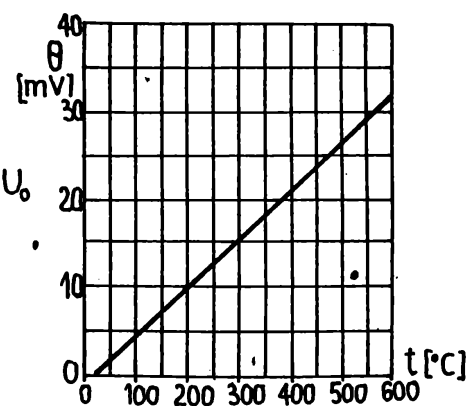


Fig. 5.10

Practic se introduce proba de analizat în vasul (1) și se porneste sursa de tensiune constantă U_0 , astfel încît ampermetrul să indice un curent de 200-300 mA pentru a asigura o încălzire uniformă și pentru protecția rezistenței de măsură.

Se urmărește variația căderii de tensiune pe rezistența R_{AB} , în funcție de variația temperaturii (prin tensiunea termocuplului).

Din datele inițiale ale sistemului și datele experimentale se poate determina valoarea lui U_2 din relația:

$$U_2 = U_0 - U_3 - \Delta U \quad (5-11)$$

Se citește și valoarea curentului ce trece prin rezistența R_{AB} (I_1) și se calculează:

$$R_{AB} = \frac{U_2}{I_1} \quad (5-12)$$

Cunoscînd dimensiunile geometrice ale rezistenței R_1 : $l_1 = 21$ mm $d = 1,8$ mm și valoarea rezistivității termice a carbonului $\rho = 40$ $\Omega \cdot \text{mm}/\text{m}^2$, se determină grosimea depunerii de carbon pe rezistența inițială.

Încercările comparative s-au efectuat între uleiul diatermic folosit, curent în industrie și un purtător de căldură organic sintetizat în laborator pe baza de dibenziltoluen (DBT).

În fig. 5.11 este redată variația U [mV] (căderea de tensiune între bornele A, B), în funcție de timp. Creșterea valorii ΔU este determinată de depunerea pe rezistența inițială.

Din măsurătorile experimentale se observă depunerea de material după un timp de aproximativ 3 ore de la începerea încălzirii.

După oprirea încălzirii se lasă proba să se răcească, timp în care se observă o scădere treptată a valorii lui ΔU , datorită desprinderii materialului depus.

În fig. 5.12 se reprezintă variația lui ΔU (mV) în funcție de temperatura. Se observă începutul unei depuneri la 120°C devenind semnificativă la 220°C , temperatura la care s-a oprit încălzirea.

La răcire se constată o scădere a lui ΔU datorită desprinde-

rii materialului depus.

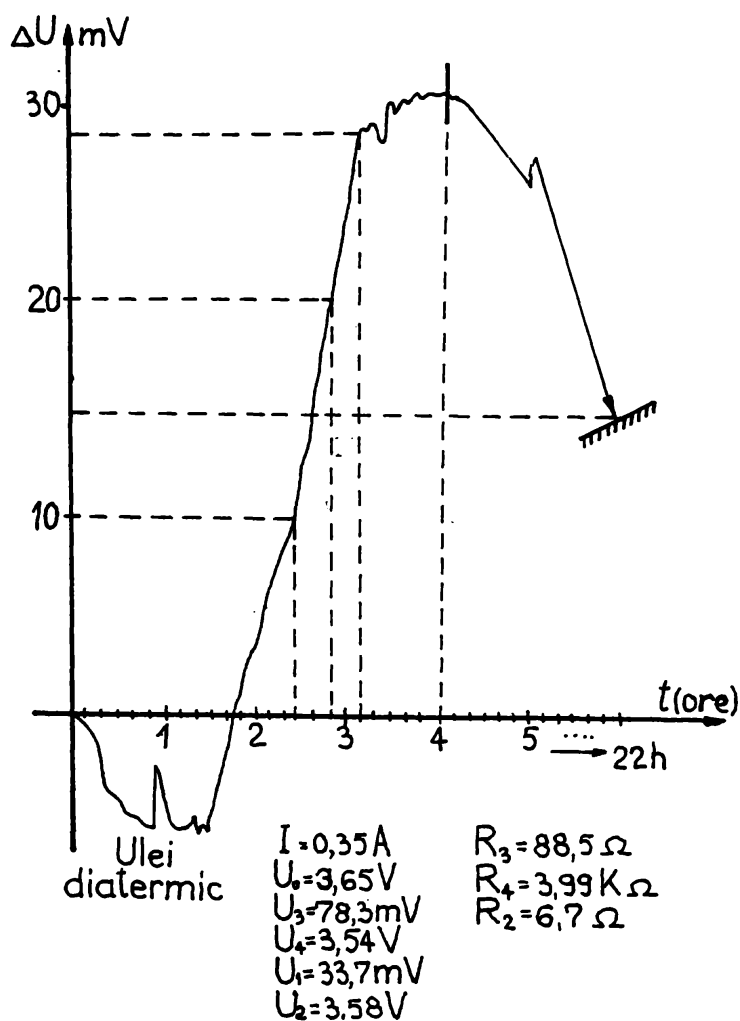


Fig. 5.11

Pentru purtatorul de caldura pe bază de dibenziltoluen se observă din dependența $\Delta U \text{ (mV)} = f(\theta) \text{ [mV]}$ că depunerea incepe la o temperatură de peste $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 5.13).

În urma studiului efectuat se constată o comportare constantă pînă la $350 \text{ }^\circ\text{C}$ urmată de o descompunere și depunere. Metoda propusă permite caracterizarea comparativă a unui purtator de caldura obținut în faza de laborator (DBT) față de un produs folosit industrial (ulei diatermic) din punct de vedere al stabilității termice.

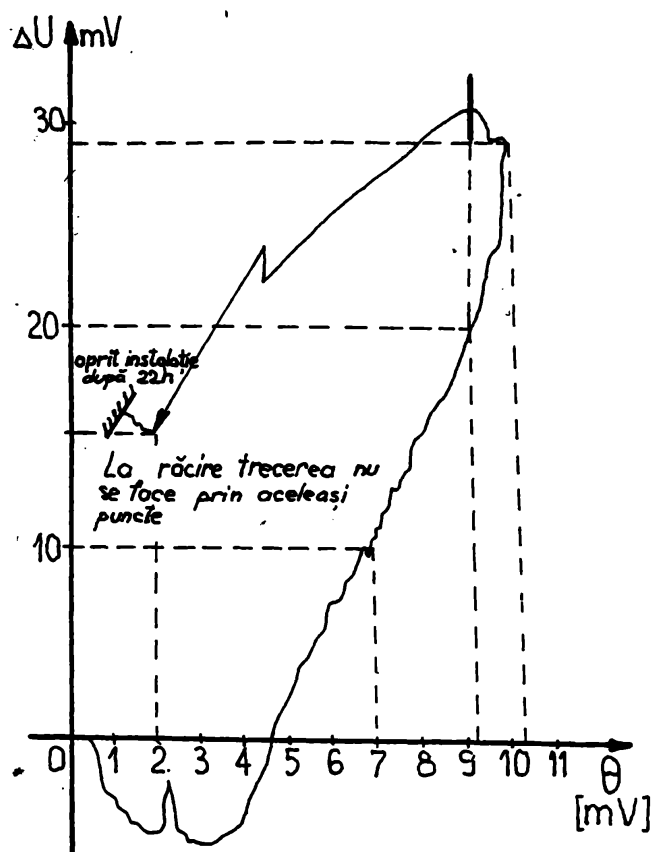


Fig. 5.12

2. **Procedeul dinamic** - expune substanța a cărei stabilitate termică se determină la temperatura de lucru pe timp limitat și în mișcare. Substanța în stare de vapori sau lichidă se vehiculează peste pereții fierbinți fie cu ajutorul unui gaz inert fie cu ajutorul unei pompe. La intervale de timp se scoate o probă care se supune analizei.

Avantajul procedurii este că studiază stabilitatea termică în condiții de transfer de căldură mai reale.

a) Metoda V folosește un reactor (cuptor) prin care circula vaporii substanței obținuți prin fierbere. Substanța se recirculă. Măsură pentru stabilitatea termică a substanței va fi dată de presiunea gazelor rezultate și determinată într-un sistem manometric.

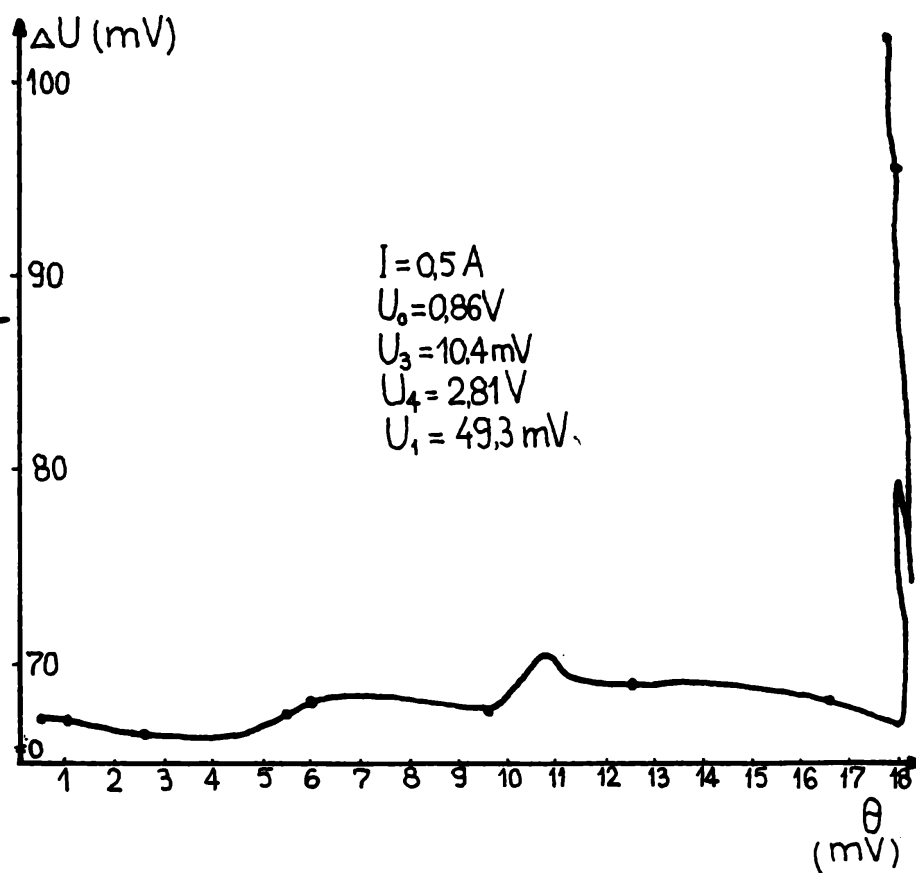


Fig. 5.13

b) Metoda descrisă de Weissbach - deosebirea constă în aceea că vaporii substanței rezultați la fierberea probei ajung în contact cu o sirmă încălzită. Se lucrează în mediu de gaz inert (CH_2). Vaporii substanței se condensează. Descompunerea se stabilește prin analiza produsului.

c) Metoda descrisă de Lossing constă în trecerea substanței sub formă de vapori, prin intermediul unui gaz inert, printr-un reactor de cuarț care poate fi încălzit la temperatura înaltă. Produsele rezultate în reactor și substanța de bază luată de gazul purtător se trec în fața unei duze de admisie astfel ca o parte ajunge în spațiul de ionizare a unui spectrograf de masă. Pentru analiză se cuplează spectroimetrul de masă cu un cromatograf de gaze.

În literatură sînt prezentate lucrări asupra stabilității

termice a citorva tipuri de structuri organice pentru a gasi lichide de baza stabile la 550 °C. Sint descrise aparatele folosite, se face o comparatie intre temperaturile de stabilitate in faza lichida si in faza de vapori.

Datele obtinute permit unele concluzii generale asupra cerintelor structurale necesare unei stabilitati termice ridicate. Cele mai stabile substante au fost gasite in urmatoarele clase de produse: heterocicli aromatici, aromatice substituie, substante cu nuclee perfluorurate si silani aromatici. Au fost facute corelari intre stabilitatea termica si structura moleculara. Dintre hidrocarburi cele mai stabile sint aromaticele. Esterii curent folositi ca lubrefianti nu sint foarte stabili. Hidrocarburile aromatice fluorurate sint stabile dar pretul lor este ridicat.

5.2. STABILITATEA TERMICA A FLUIDELOR MAGNETICE

Deoarece o serie de procese tehnologice se realizeaza la o temperatura ridicata o importanta deosebita o are stabilitatea termica a fluidelor magnetice.

Stabilitatea fluidului magnetic se asigura de stratul de stabilizant adsorbit pe suprafata particulelor coloidale. La temperaturi ridicate este posibila coagularea sistemului ca urmare a desorbției stabilizantului de pe suprafata particulelor si formarea unor aglomerate.

Pentru a pune in evidenta aceste fenomene, probe de fluid magnetic obtinute in laborator (fluide magnetice pe baza de magnetita avind ca lichid de baza, petrol) au fost supuse incalzirii intr-un cuptor electric cilindric care permite mentinerea constanta a temperaturii cu ajutorul unui termoregulator RT-96. Probele introduse in fiole de sticla inchise au fost mentinute timp de 4-8 ore la diferite temperaturi intre 160° C - 200° C.

Formarea unor aglomerate in fluidele magnetice poate fi pusa in evidenta prin filtrare.

Procesul de filtrare al suspensiilor este descris de ecuația diferențială:

$$\frac{dR_v}{dV} = k \cdot R_v^n \quad (n \in \mathbb{R} = (-\infty, 2]) \quad (5-13)$$

cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de "ecuația generalizată a filtrării" care descrie variația rezistenței de filtrare R_v în raport cu volumul specific de filtrat, k fiind o constantă ce caracterizează creșterea rezistenței totale la filtrare. R_v este de asemenea și o funcție continuă de timp, $R_v(\tau)$, pe intervalul $[\tau_0, \tau]$ ($\subset \mathbb{R}$) cit durează procesul filtrării.

Parametrul real n caracterizează diferitele tipuri de filtrare în funcție de valorile (discrete) pe care le ia în intervalul menționat Π . Astfel, avem, pentru:

$n = 2; 1,5$ - filtrări cu infundarea porilor (T_1, T_2)

$n = 1$ - filtrare de tip intermediar (T_3)

$n = 0,5; 0$ - filtrări cu formarea precipitatului (T_4, T_5)

iar pentru valorile negative ale parametrului se obțin filtrări cu o variație mică a rezistenței de filtrare (aproape constantă, T_{ac}), încît la limita pentru $n \rightarrow \infty$, filtrarea este cu rezistență constantă (T_c).

Procesul fizic real de filtrare corespunde foarte rar în întregime unui anumit tip de filtrare; în mod deosebit perioada de început a procesului filtrării comportă abateri.

Parametrul n și odată cu el, tipul filtrării schimbîndu-se pe parcursul aceluiași proces, pot apărea tronsoane (T_p) de filtrare de tipuri diferite. Astfel, pe un subinterval de timp $[\tau_0, \tau']$, al lui $[\tau_0, \tau]$ putem avea o filtrare de tip (T_p'), $p' \in \overline{1,5}$ iar pe un alt subinterval $[\tau'', \tau'']$ o filtrare de tip (T_p''), $p'' \in \overline{1,5}$; putem indica deci tipul (mixt) al procesului de filtrare prin juxtaponerea indicilor corespunzatori etapelor succesive puse în evidență prin măsurători ($T_p' p'' \dots$). Spre exemplu putem avea o filtrare mixtă de tipul $T_{3.1.2}$.

Dupa stabilizarea lui n , filtrarea corespunzătoare se consi-

dera a fi o filtrare de tipul (T_p) dacă $(n - n_p) < 0,25$, ($p \in \overline{1,5}$) n_p fiind una dintre cele cinci valori nenegative enumerate anterior, corespunzătoare tipurilor de filtrare de baza.

În practica industrială și de laborator procesul filtrării se poate desfășura la diferența de presiune constantă, $\Delta P = \text{const}$, astfel rezistența hidraulică totală de filtrare este dată de relația:

$$R_v = \frac{\Delta P}{\eta} \left(\frac{dV}{dt} \right)^{-1} \quad (5-14)$$

unde η este viscozitatea dinamică a soluției.

Analiza procesului de filtrare în raport cu viteza instantanee și tipul filtrării

Vom începe prin integrarea ecuației (5-13) pe intervalul $[R_{v_0}, R_v]$, ($V_0 = V(\tau_0)$), punind în evidență soluții care depind de tipul de filtrare (T_p) . Astfel, pentru $n \neq 1$, respectiv $n = 1$, acestea sunt:

$$R_v = [r_m + (1 - n)kV]^{1/(1-n)}, \quad n \neq 1 \quad (5-15)$$

sau

$$R_v = r_m \cdot e^{kV}, \quad n = 1 \quad (5-16)$$

unde $r_m = R_{v_0}(\tau_0) (=R_{v_0})$ este rezistența mediului filtrant (membranei filtrante).

Observăm, deci că soluția în cazul filtrării de tip intermediar (T_3) este diferită esențial de structura de cele corespunzătoare tipurilor $(T_p; p = 1,2 - 4,5)$ care aparent o înconjurau artificial în tabloul de clasificare tipologică; filtrarea de tip intermediar este descrisă de o altă dependență funcțională a rezistenței de filtrare funcție de volum.

Pe de altă parte această modificare și dependența funcțională a volumului specific de filtrat de viteza instantanee de filtrare.

În relația 5-14 mărimea $w = dV/dt$ care reprezintă viteza

instantanee de filtrare variază între limitele stabilite de intervalul $[\Delta P/\eta R_v, \Delta P/\eta r_m]$. Dependența volumului specific de filtrat functie de viteza instantanee rezultă din relațiile 5-14 și 5-15, fiind data de expresia:

$$V = \frac{1}{K(n-1)} \left[\frac{\Delta P}{\eta} \right]^{1-n} (w_0^{n-1} - w^{n-1}), \quad n \neq 1 \quad (5-17)$$

pentru tipurile $(T_p, p \neq 3)$ sau de expresia

$$V = \frac{1}{K} \ln \frac{w_0}{w}, \quad n = 1 \quad (5-18)$$

pentru filtrarea de tip intermediar T_3 , unde $w_0 = w(\tau_0)$ este viteza instantanee de filtrare la momentul initial, cel de la care încep măsurătorile.

Din relatia (2) și definitia lui w rezultă ca viteza instantanee inițială w_0 nu poate fi nulă într-un proces efectiv de filtrare, decât în cazul unor medii cu rezistență infinită ($r_m \rightarrow \infty$) când procesul filtrării este complet stopat. Deci putem considera peste tot $w_0 \neq 0$.

De asemenea se observă că în ambele cazuri 5-17 și 5-18, adică pentru orice tip de filtrare, viteza instantanee $w(\tau)$ la orice moment τ nu poate fi egală cu viteza instantanee $w(\tau_0)$ deoarece aceasta ar implica să avem $V = 0$, caz în care procesul filtrării s-ar stopa, viteza fiind mai mică ca cea inițială atât în filtrările de tip $(T_p, p \neq 3)$ cât și în cazul filtrării intermediare (T_3) . Nu putem avea nici $w = 0$, deoarece această situație corespunde unui volum specific de filtrat V constant în timp.

În concluzie trebuie să avem $0 < w < w_0$ pentru orice proces efectiv de filtrare. Totuși variația vitezei instantanee de filtrare w în intervalul $(0, w_0) \subset \mathbb{R}$ se determină greu la un moment arbitrar τ al procesului, pe când marimile V și τ pot fi mai ușor precizate pe parcursul experimentării, stabilindu-se dependența lor funcțională.

Acest lucru se face uzual în două moduri diferite, pe care le

vom descrie succint în secțiunile următoare. Ambele metode se pretează la interpretări geometrice deosebite.

Metoda grafo-analitică

Este o metoda directă de analiză a dependentei funcționale $\tau=f(V)$ și prin aceasta a însuși procesului de filtrare. Aceasta metoda se bazează pe determinările experimentale ce permit stabilirea dependentei menționate prin reprezentarea unor grafice secvențiale cu ajutorul calculatorului; aspectul grafic al acestora din urmă sugerează utilizarea unor metode ale geometriei computaționale.

Astfel se constată că fiecărui tip de filtrare (T_p) îi corespunde un asemenea grafic, diferit de la un tip la altul. Mai mult în funcție de alegerea mărimii filtrului, graficele secvențiale se separă în familii distincte.

În fig. 5.14 sunt puse în evidență familiile grafice (Γ_α) și (Γ_β) corespunzătoare utilizării a două mărimi de filtre (scara 1:2,25) pe care s-a filtrat suspensie de CaSO_4 de aceeași concentrație. Pentru același filtru diferențierile care apar s-ar putea explica prin faptul că soluțiile au fost preparate pentru fiecare experiment din $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, mărimea particulelor diferă, de asemenea condițiile hidrodinamice diferă, curgerea suspensiei are loc pe trasee diferite.

Problema care se pune este aceea de a se găsi câte o curbă unică pentru fiecare familie care să aproximeze satisfăcător toate curbele pe care le reprezintă, evitându-se în felul acesta repetarea experimentului de mai multe ori pentru fiecare tip de filtru.

Deci citirea rezultatelor cu ajutorul acestor curbe, pe care le vom numi "curbe mediane" ale familiilor (Γ_α) și (Γ_β), și vor fi notate (Γ_α)_o respectiv (Γ_β)_o, presupune o aproximare pentru clasa respectivă de experiment.

Această aproximație se consideră "admisibilă" dacă distanța

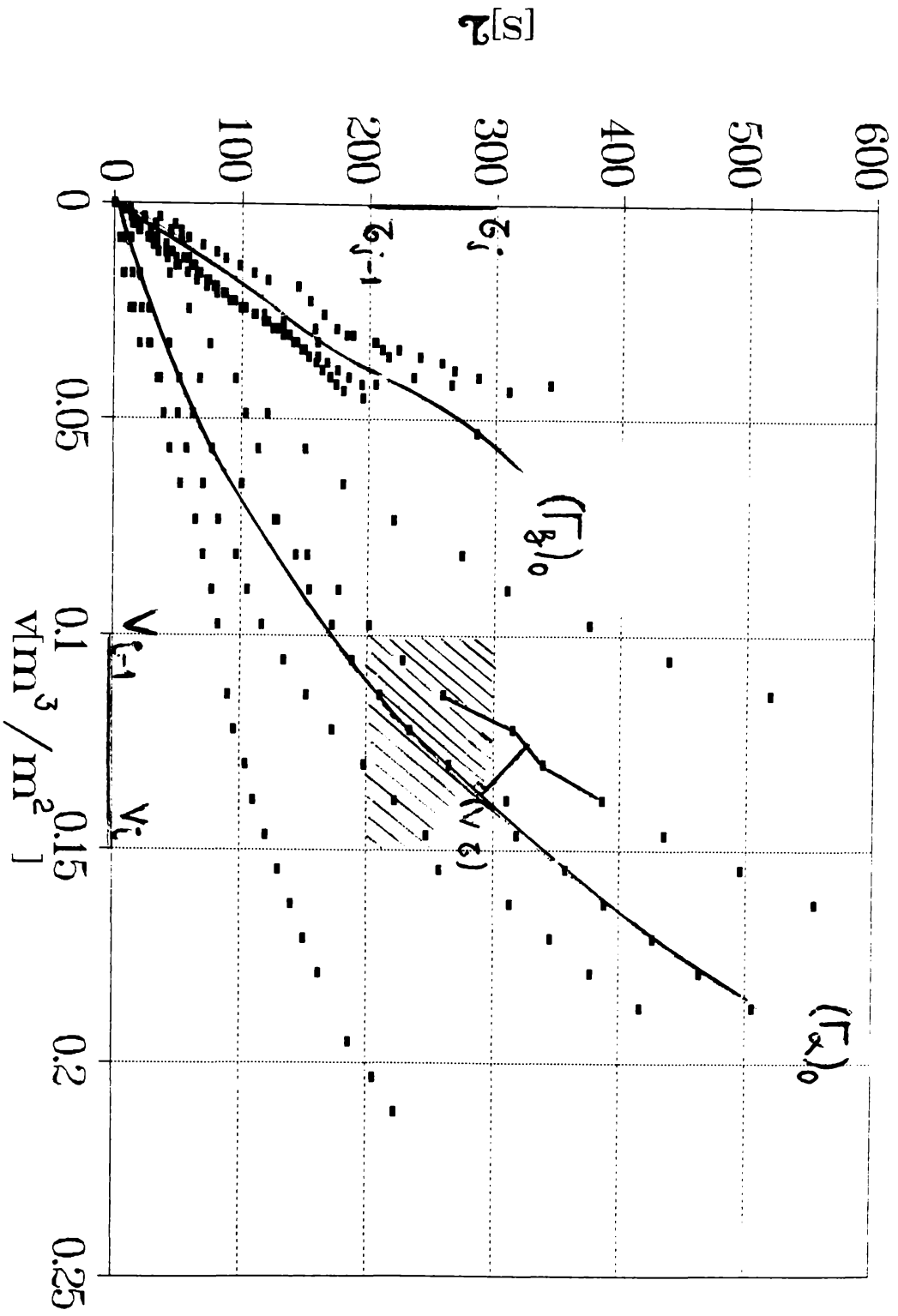


Fig 5.14

dintre orice punct (V, τ) al unei curbe mediane $(\Gamma_{\alpha, \beta})_0$ măsurată pe normala la curba pînă la intersecția cu segmentul determinat de cele două puncte vecine ale graficului secvențial printre care trece normala, este mai mică decît un număr pozitiv fixat $\varepsilon_{ij} (\in \mathbb{R}_+)$ pentru fiecare domeniu plan

$$[V_{i-1}, V_i] \times [\tau_{j-1}, \tau_j], \quad (i = \overline{1, n}, j = \overline{1, n}), \quad (\text{fig. 5-14})$$

Astfel, în cazurile concrete ilustrate în figura 5.14 cele două curbe mediane care dau cea mai bună aproximare sunt descrise de dependentele functionale

$$(\Gamma_{\alpha})_0: y = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad (5-19)$$

$$(\Gamma_{\beta})_0: y = a + bx^2\sqrt{x} + cx^3 + d\sqrt{x} \quad (5-20)$$

unde variabilele sunt $y = \tau$ și $x = V$, iar coeficienții a, b, c, d , alții pentru fiecare caz, sunt puși în evidență pe diagramă și se determină astfel încît curba să aibă cel mai bun coeficient de corelare (r^2) cu secvența de puncte ce reprezintă valorile experimentale; valorile lui r^2 considerate "bune" sunt cele apropiate de unitate. De exemplu, corelarea lui $(\Gamma_{\alpha})_0$ (fig. 5.15) la secvența pe care o reprezintă este mai bună decît corelarea lui $(\Gamma_{\beta})_0$ (fig. 5.16)

Analizînd comportarea curbelor mediane în domeniile de interes ale experimentului, cîteva proprietăți se fac remarcate. Observînd că prima dintre acestea este o cubică, iar cea de a doua o pseudocubică, au sens problemele de extrem local și cele ale punctelor de inflexiune.

Astfel, se constată că nici una dintre acestea nu au puncte de extrem pe intervalul de variație a lui V $[0, 0,25]$.

În ceea ce privește poziționarea punctelor de inflexiune, care joacă un rol în stabilirea alurei curbelor mediane, se constată că $(\Gamma_{\alpha})_0$ poate admite sau nu puncte de inflexiune pe domeniile care interesează experimentul, unicul punct de acest fel fiind plasat în vecinătatea originii avînd abscisa $x = -c/3d$ (>0 , pentru $c < 0$), pe cînd $(\Gamma_{\beta})_0$ admite două puncte de inflexiune plasate în intervalele $(0, -b/2c)$ și $(-b/2c, +\infty)$ în toate cazurile

grafic1
TableCurve X-Y Data Table
Oct 4, 1993 2:49 PM

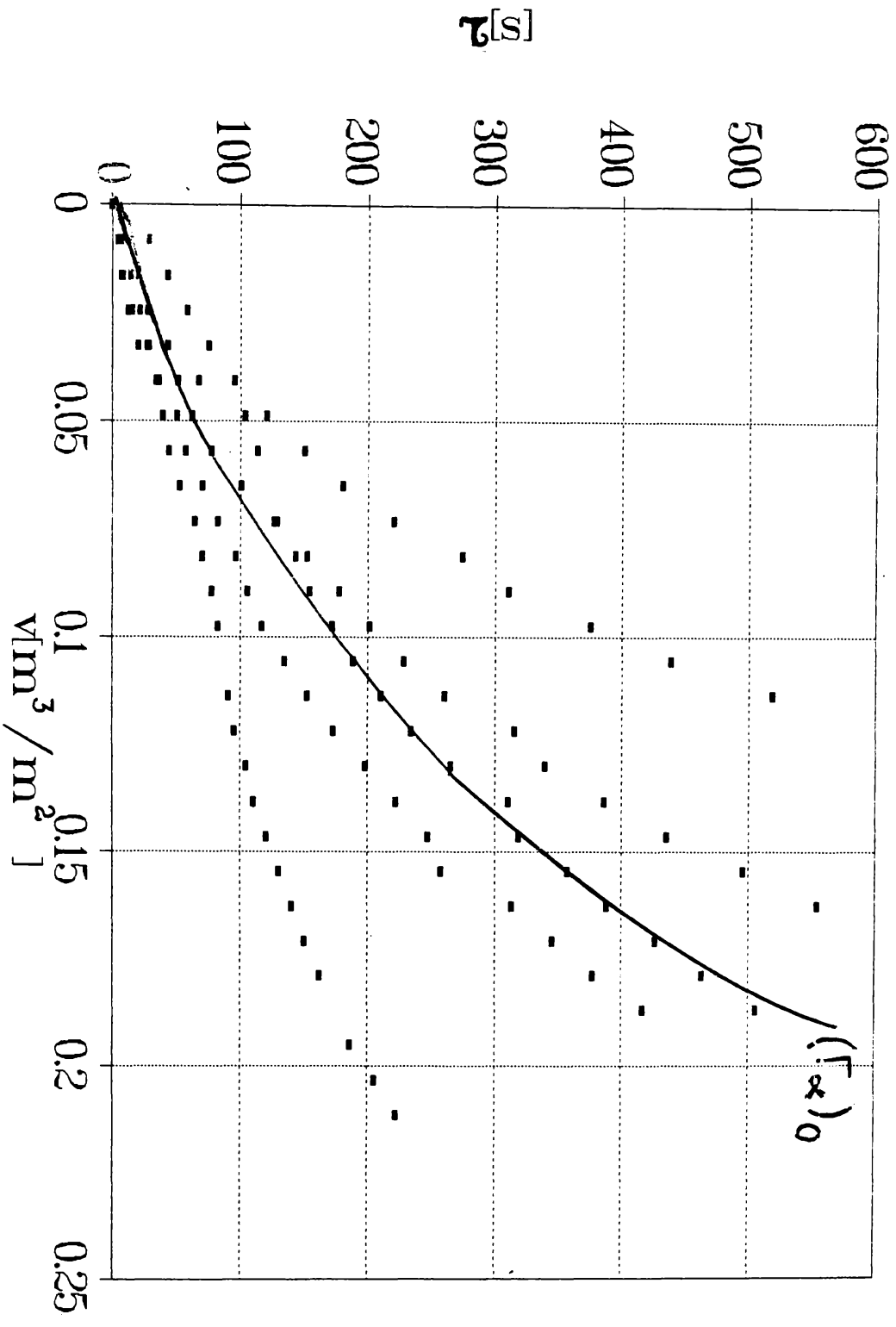


Fig. 5.15

grafic

$r^2=0.86891124$ FitStDEr=28.0040843 Fstat=262.927291
Rank 1 Egn 2775 $y=a+bx^2\sqrt{x}+cx^3+dx$
 $a=0.77242334$ $b=1421794.4$
 $c=-4791293.9$ $d=336.17125$

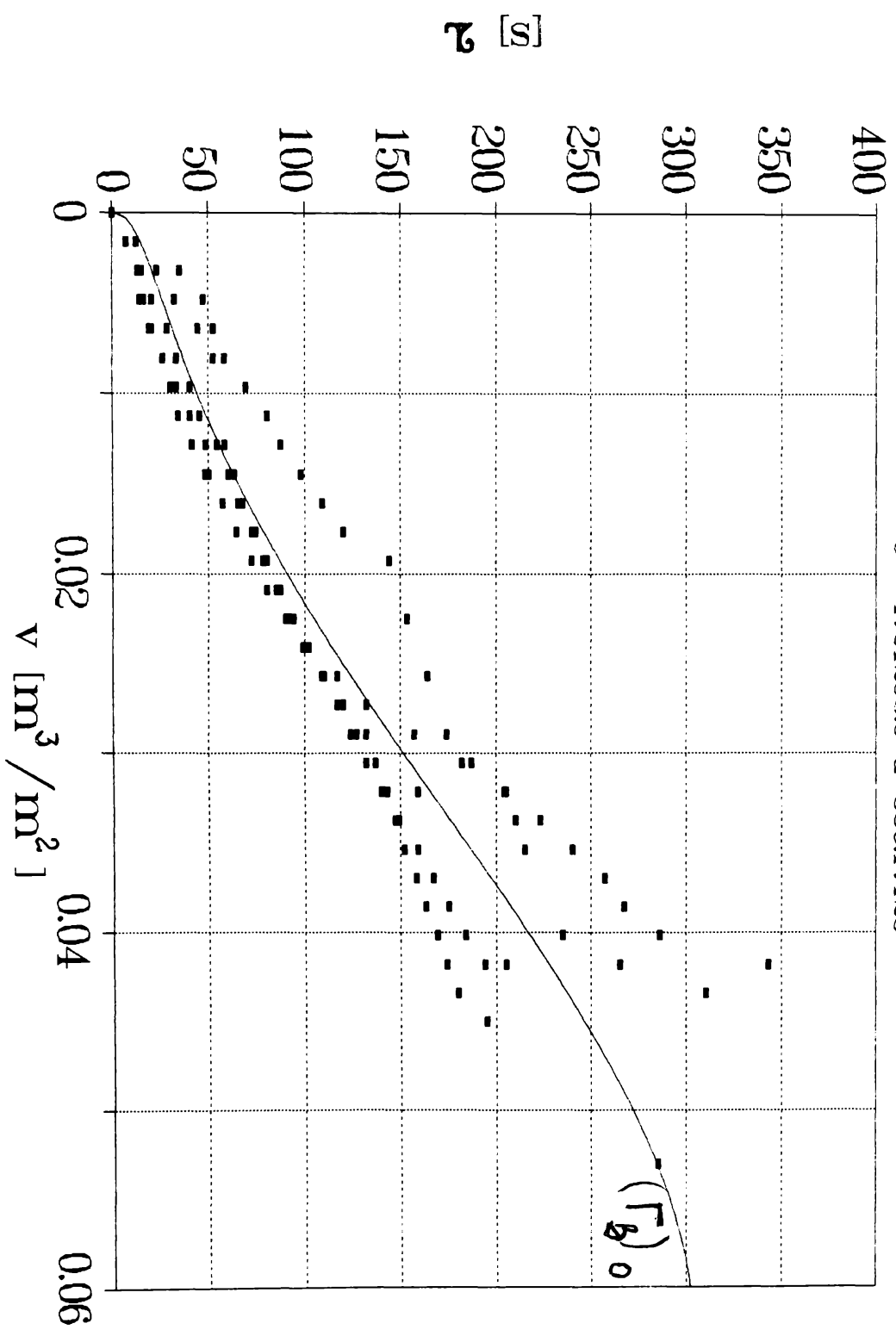


Fig 5 16

in care avem $\frac{3}{16} \left(\frac{b}{c}\right)^4 b - d > 0$.

Metoda schimbarii de variabile

Folosind notatia $R = \eta R_V$, viteza de infundare a filtrelor este definita de relatia []

$$w_i = \frac{dR}{dV} \quad (5-21)$$

cu care ecuatiia generalizata a filtrarii se scrie sub forma:

$$w_i = A \cdot R^n, \quad (n \in \mathbb{D})$$

diferitele tipuri de filtrare fiind acum caracterizate de coeficientul $A(n) = k \cdot \eta^{1-n}$ depinzind de parametrul initial n .

Vom efectua acum o noua eliminare a rezistentei R , ca in cazul ecuatiilor (5-17) si (5-18). Tinind cont de (5-15) avem de asemenea

$$\frac{d\tau}{dV} = \frac{1}{\Delta P} R \quad \text{si} \quad \frac{d^2\tau}{dV^2} = \frac{1}{\Delta P} \frac{dR}{dV} \quad (5-22)$$

de unde rezultă relația

$$\frac{d^2\tau}{dV^2} = A \Delta P^{n-1} \left(\frac{d\tau}{dV} \right)^n \quad (5-23)$$

Să considerăm schimbarea de variabila $(V, \tau) \rightarrow (X, Y)$ definită de ecuatiile:

$$\frac{d\tau}{dV} = e^X, \quad \frac{d^2\tau}{dV^2} = e^Y \quad (5-24)$$

Aceasta alegere este motivată de observația că pe intervalul $(0, \infty)$ de variație al variabilelor τ si V , ambele derivate sunt pozitive, așa cum rezultă din relațiile (5.22)

Astfel ecuația 5-23 care descrie procesul de filtrare in mod echivalent cu ecuația diferențială 5-13, poate fi scrisa sub forma:

$$(\Delta_n): Y = nX + B(n) \quad (5-25)$$

unde termenul liber

$$B(n) = \ln A(n) + (n-1) \ln \Delta P \quad (5-26)$$

reprezinta, geometric, ordonata la origine a familiei de drepte $(\Delta_n)_{n \in \mathbb{N}}$, iar panta fiecareia este chiar parametrul ce defineste tipul de filtrare.

Rezulta ca fiecarui tip de filtrare ii corespunde distinct, o dreapta in familia (Δ_n) ; se stabileste astfel o corespondentă biunivoca între multimea dreptelor familiei (Δ_n) și cea a tipurilor de filtrare (T_p) (fig. 5.17)

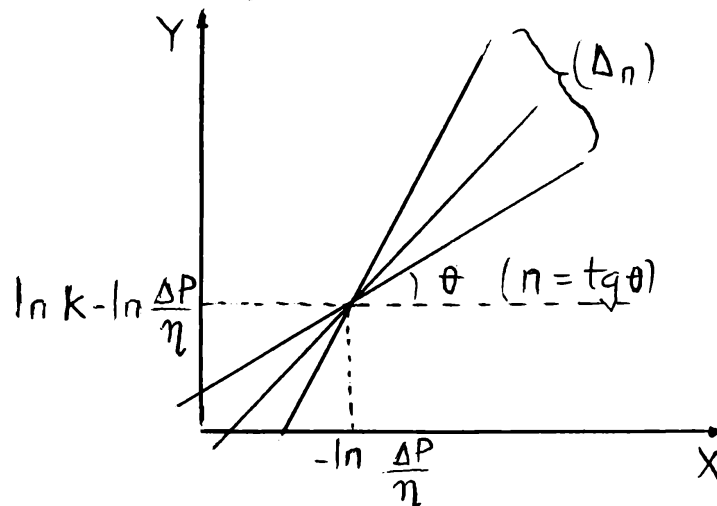


Fig. 5.17

Toate dreptele familiei (Δ_n) trec printr-un punct fix.

Într-adevar, căutând înfășurătoarea familiei trebuie să eliminăm parametrul n din sistemul

$$\begin{aligned} Y &= nX + B(n) \\ 0 &= X + A'(n)/A(n) + \ln \Delta P \end{aligned} \quad (5-27)$$

dar $A'(n) = -K\eta^{1-n} \ln \eta$ și $A'/A = -\ln \eta$.

Din ecuațiile (12) obținem valorile:

$$\begin{aligned} X &= -\ln(\Delta P/\eta) \\ Y &= \ln K(\eta/\Delta P) = \ln K - \ln(\Delta P/\eta) \end{aligned} \quad (5-28)$$

Deoarece reprezentarea parametrică (5-28) a înfășurătoarei nu mai depinde de parametrul n , rezulta ca aceasta este degenerată, fiind constituită dintr-un singur punct. Punctul fix M_0 al familiei $(\Delta_n)_{n \in \mathbb{N}}$ are deci coordonatele:

$$\left(-\ln \frac{\Delta P}{\eta}; \ln K - \ln \frac{\Delta P}{\eta} \right)$$

Aceasta ne sugereaza sa scriem ecuatiia (11) sub forma:

$$Y = nX + \ln K + (1 - n) \ln \frac{\eta}{\Delta P}$$

sau

(5-29)

$$Y - \ln K + \ln \frac{\Delta P}{\eta} = n \left(X + \ln \frac{\Delta P}{\eta} \right)$$

care, de asemenea, ne conduce la obtinerea coordonatelor punctului fix M_0 , altfel neidentificat in sistemul de relatii (11) si (12).

In fig. 5.18, 5.19, 5.20, se prezinta dependenta $\tau = f(V)$ pentru trei probe de fluid magnetic mentinute la 160, 180 si 200 C timp de 6 ore.

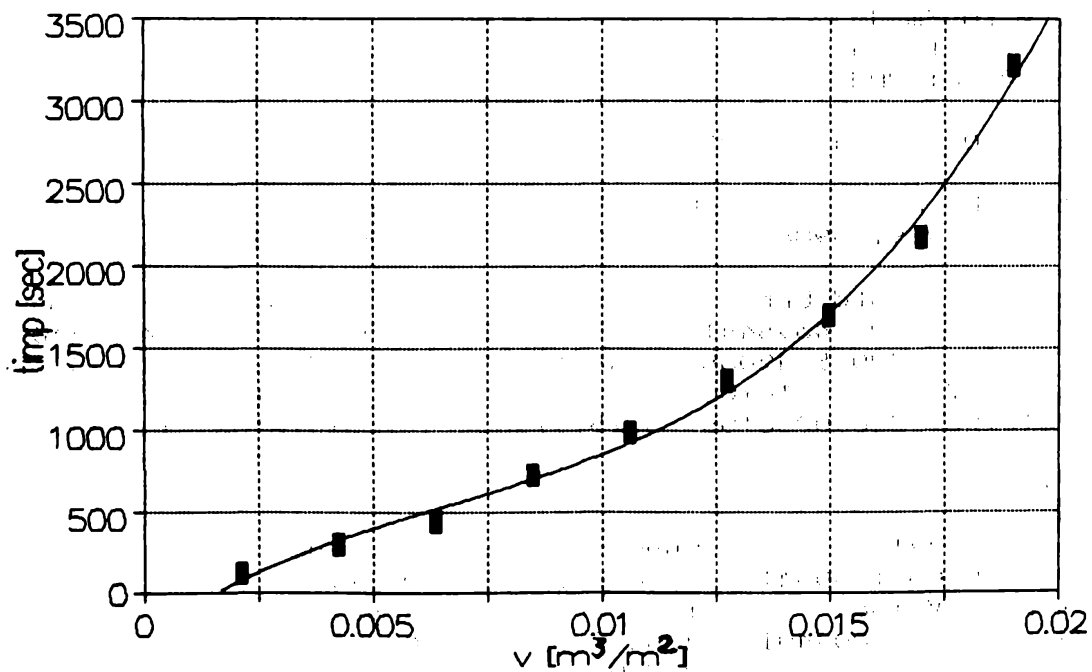


Fig. 5.18.

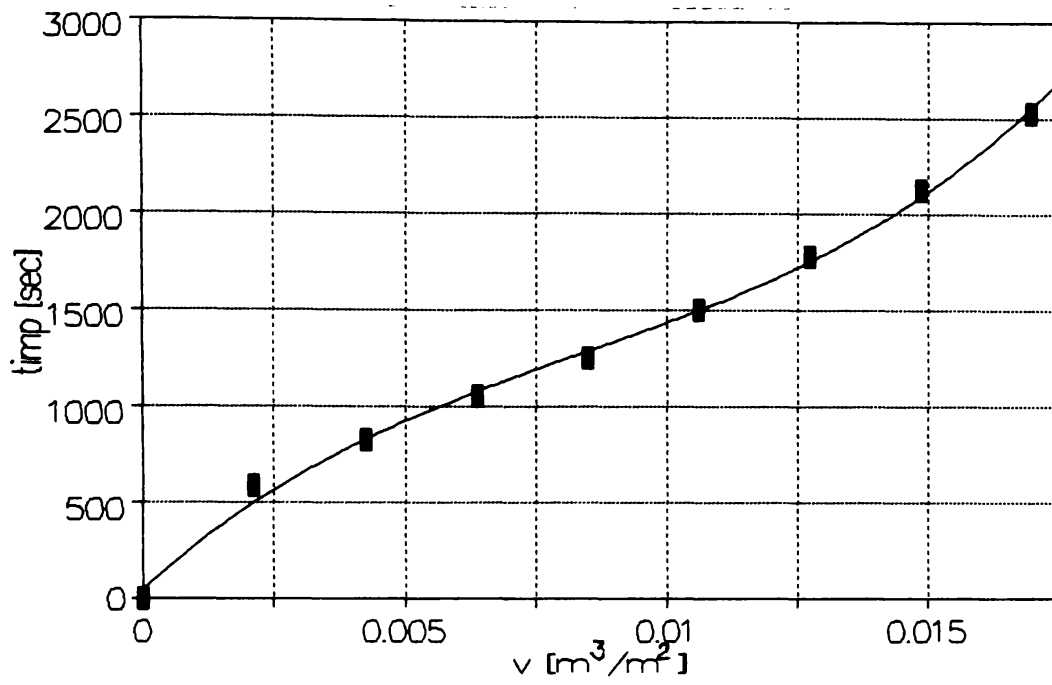


Fig 5.19

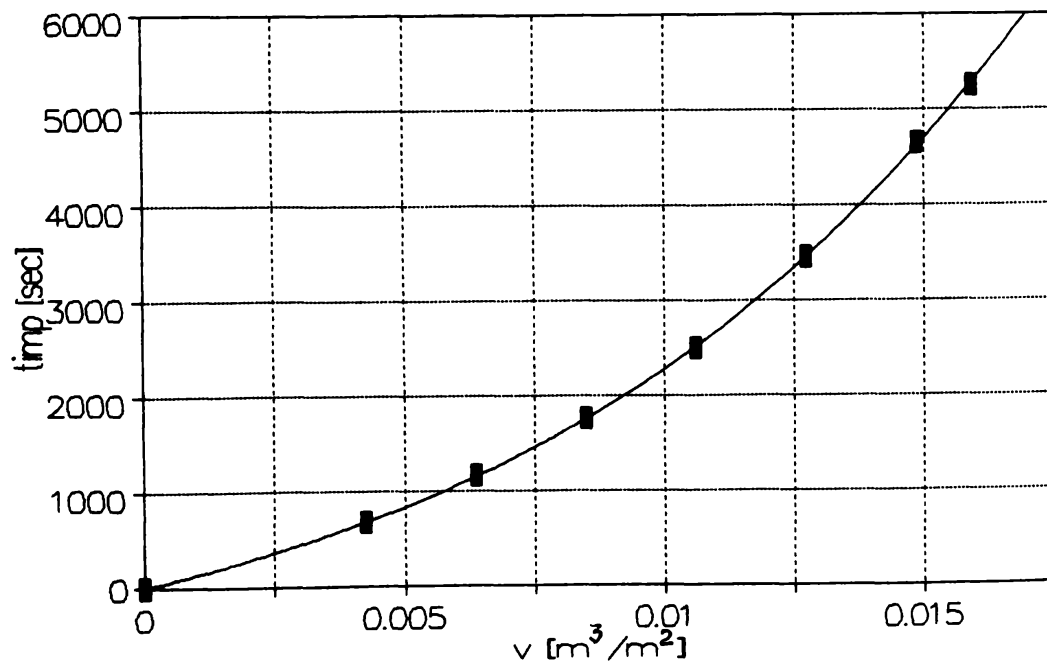


Fig 5.20

Din reprezentarea grafica $\log \frac{d^2 \bar{z}}{dV^2} = f(\log \frac{d\bar{z}}{dV})$ (fig. 5.21, 5.22, 5.23), rezulta valoarea parametrului

Cresterea parametrului din ecuatia filtrarii indica formarea aglomeratelor in lichidul magnetic functie de temperatura.

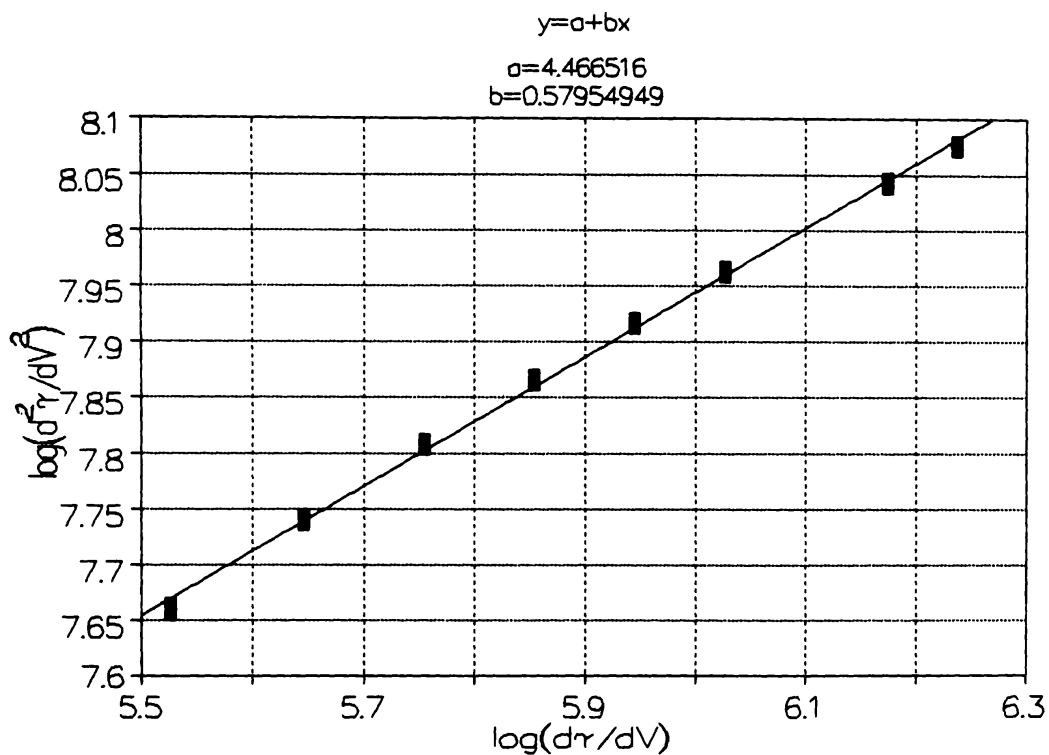


Fig 5.21

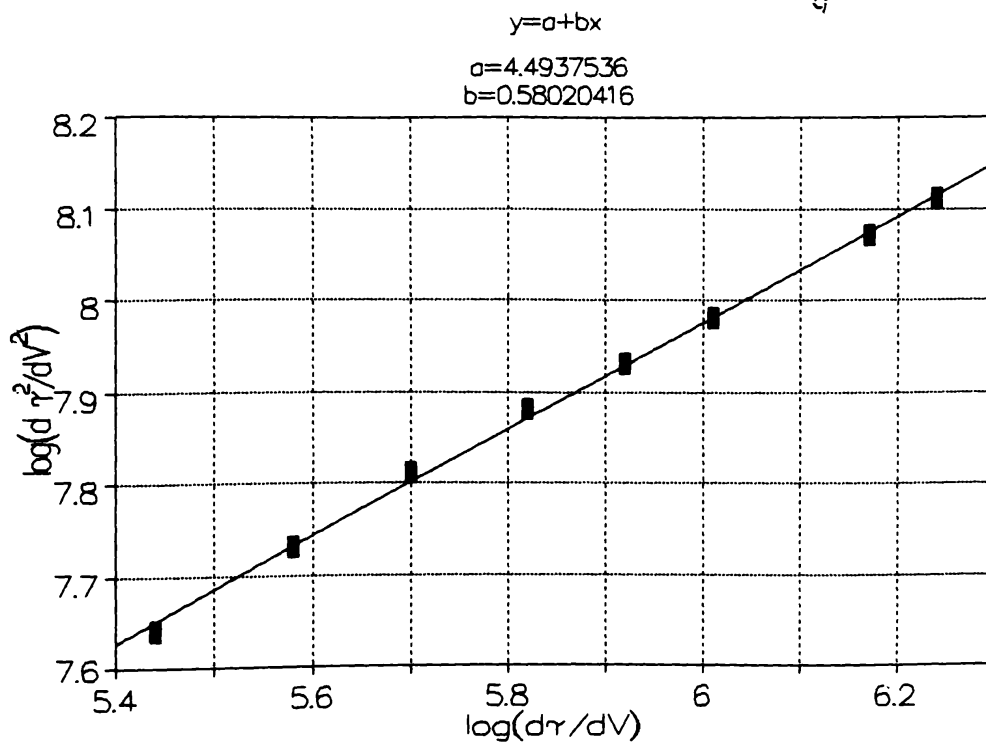


Fig 5.22

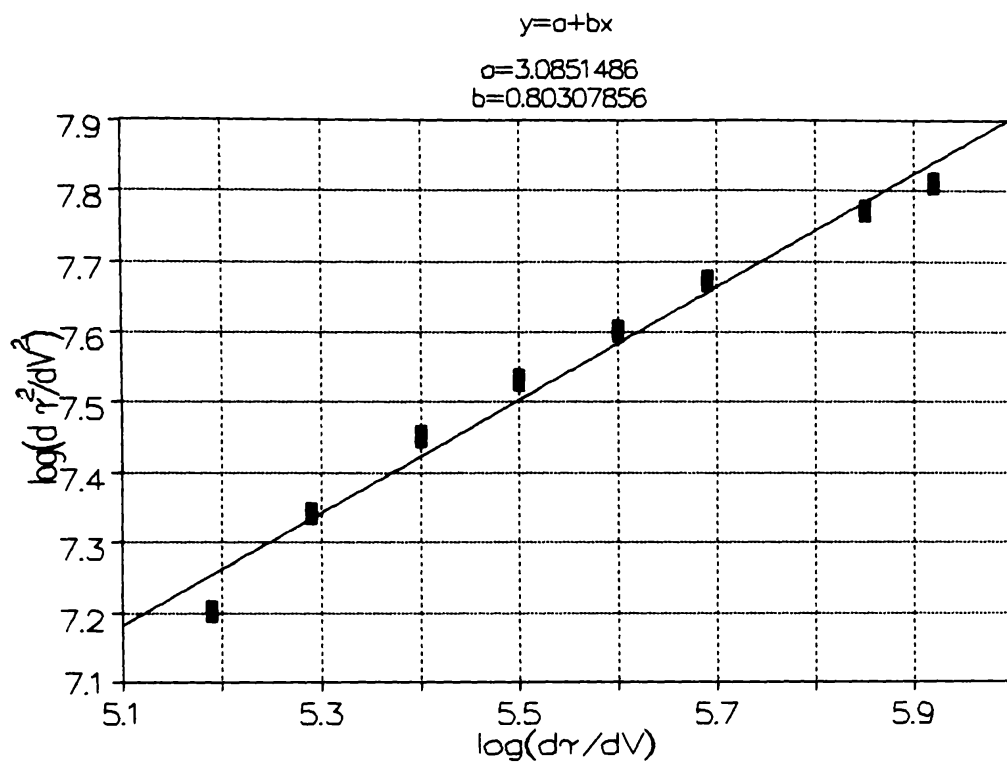


Fig. 5.23

6. CONCLUZII

Cercetarile abordate in teza de doctorat cuprind trei directii principale:

- studiul sintezei purtătorilor de caldura pe bază de ditolilmetan in prezenta catalizatorilor acizi in vederea realizarii unei instalatii pentru obtinerea unor agenti de transfer termic in țară;

- studiul stabilității termice a purtătorilor de caldură organici si fluidelor magnetice prin realizarea unor instalatii experimentale care simulează procesele reale de incalzire-racire care au loc in instalatiile industriale;

- obținerea, caracterizarea si utilizarea fluidelor magnetice ca purtatori de caldură.

Pe aceasta cale a fost pusa la punct tehnologia obtinerii fluidelor magnetice pe baza de magnetita si realizata instalatia pilot in cadrul Facultatii de Chimie Industriala.

Rezultatele cercetarilor intreprinse fac obiectul unui numar de 12 lucrari publicate , 6 lucrari comunicate si 2 protocoale de cercetare.

Cercetarile prezentate in aceasta teză cuprind urmatoarele contributii cu caracter original de natură teoretică si aplicativă:

1. S-au stabilit condițiile optime de obținere a purtatorilor de caldură pe bază de ditolilmetan pornind de la toluen si soluție de formaldehidă in catalizaheterogenă. Randamentele cele mai bune s-au obținut pentru raport molar toluen: formaldehida 6:1, H_2SO_4 : formaldehida 1,22:1, timpul de reactie 6 ore si temperatura asigurată la reflux.

2. S-a studiat influența rapoartelor molare, ordinea

introducerii reactantilor, influența agitarii, temperatura, timpul necesar reactiei. Ordinea cea mai favorabilă este: CH_2O + apă peste care se picură acid sub răcire, apoi se aduce toluenul.

3. S-a elaborat o metoda cromatografică de analiză a produsilor de reactie punind-se in evidenta concentratii de peste 90 % de ditolilmetan in sintezele efectuate.

4. Spectrele RMN efectuate pentru o serie de sinteze confirmă structura determinata prin cromatografie capilară.

Prin spectrometrie de masa realizata la Institutul de Tehnologie Izotopica si Moleculara din Cluj Napoca s-au confirmat rezultatele obtinute in sinteze, produsul majoritar este ditolilmetanul sub forma unui amestec de izomeri si cantitati mici de produsi cu masa moleculară mai mare ce conțin trei nuclee aromatice si chiar cu patru-cinci nuclee.

5. S-au efectuat studii de viscozitate rezultind o comportare newtoniana si o viscozitate la temperatura de 100°C apropiata de a apei la 20°C , conditie necesară pentru folosirea ca purtatori de caldură. S-au stabilit ecuatiile de corelare a viscozității functie de temperatură.

6. Pe baza rezultatelor obtinute in laborator s-a propus un proces tehnologic de obtinere a purtatorilor de caldura pe baza de ditolilmetan, care prezinta urmatoarele avantaje: se elimina utilizarea unor intermediari halogenati, ceea ce are ca rezultat o coroziune mai mica a instalatiei, nu este necesara anhidrificarea mediului de reactie ca in cazul utilizarii clorurii de aluminiu, procedeul permite recircularea partiala a catalizatorului de condensare.

7. Sinteza purtatorilor de caldura pe bază de ditolilmetan folosind formaldehida si catalizator acid benzensulfonic a dus la randamente scazute datorita plecarii formalhidei din sistem care se depune pe refrigerent sub forma de paraformaldehida.

8. Realizarea sintezei sub presiune (2-6at) intr-o instalatie micropilot realizata in laborator prevazuta cu sistem de măsurare a presiunii si temperaturii, sistem de incalzire programată si

sistem de separare a diverselor amestecuri azeotrope n-a dus la randamente mai mari de 110 %.

9. S-au determinat coeficientii partiali de transfer de caldură la fierberea toluenului și a amestecurilor binare cu ditolilmetan în funcție de încărcarea termică specifică a suprafeței încălzitoare respectiv a diferenței de temperatură dintre temperatura suprafeței și cea de fierbere, la diferite concentrații. S-au obținut relații empirice de corelare de forma generală:

$$\alpha = \varepsilon q^n$$

$$\alpha = (ac^2 + bc + d) q^n$$

10. S-au calculat coeficientii relativi de transfer de caldură la fierbere pentru toluen și diferite amestecuri binare cu ditolilmetan, pentru încărcări termice între 20000 și 80000 W/m². Pe baza datelor experimentale prin prelucrare la calculator s-au obținut ecuații empirice de forma generală:

$$\alpha_r = a + b \ln q$$

11. S-au determinat experimental vitezele de vaporizare în cazul amestecurilor toluen-ditolilmetan la diferite valori ale încărcării termice specifice ale suprafeței încălzitoare, stabilindu-se ecuații empirice de forma:

$$Q_v = a q - b$$

Ecuațiile empirice stabilite se corelează cu cele prezentate în literatură pentru soluții respectiv amestecuri în condițiile fierberii pe o suprafață cilindrică orizontală.

12. Lichidele magnetice obținute în laborator constituie agenți termici de perspectivă, prin prezența fazei solide în lichidul de bază crește conductibilitatea termică ceea ce conduce la micșorarea cantității de lichid pentru transportul aceleiași cantități de caldură și intensificarea transferului de caldură se poate realiza prin utilizarea unor pulsații cu urmare a modificării cimpului electromagnetic.

13. Proprietățile fluidelor magnetice sunt imprimate de tipul

mediului de dispersie lichid (apa, diesteri, hidrocarburi, fluorocarburi, uleiuri siliconice) și concentrația particulelor magnetice. Informații utile se pot obține și din datele privind mărimea și distribuția particulelor, compoziția chimică a particulelor, densitatea, tensiunea superficială, punctul de inflamabilitate, caracteristicile electrice și termice.

14. Studiile reologice efectuate asupra fluidelor magnetice obținute în laborator a demonstrat existența particulelor aglomerate printr-o creștere excesivă a viscozității solventului și a permis aprecierea dimensiunii medii a particulelor, valori care sunt concordante cu cele obținute prin alte metode (micrografie electronică, sedimentare în câmp ultracentrifugal, etc).

15. Alături de proprietățile generale a fluidelor magnetice (densitate, concentrație, magnetizare de saturare), viscozitatea respectiv energia de activare a curgerii viscoase și constanta A pot oferi elemente de comparație pentru calitatea unor fluide magnetice. Energia de activare a curgerii viscoase se situează pentru fluidele studiate între valorile determinate pentru petrol și acid oleic.

16. Intensitatea transferului de căldură este determinată de mărirea turbulenței produsă prin creșterea vitezei, utilizarea agitării mecanice sau a pulsațiilor.

S-a realizat creșterea coeficienților de transfer termic ce apar la încălzirea fluidelor magnetice în contact cu o suprafață caldă în prezența unor pulsații realizate prin intermediul unui electromagnet în al cărui câmp magnetic a fost plasat sistemul încălzitor.

17. Studiul experimental al absorbției luminii în fluidele magnetice a permis definirea lor ca medii omogene la concentrații foarte mici când interacțiunile magnetice dintre particulele solide aflate în suspensie pot fi neglijate.

Creșterea absorbției între 500-600 nm face posibilă utilizarea fluidelor magnetice ca medii absorbante ale energiei solare.

18. Stabilitatea lichidelor magnetice in timp si in cimpuri magnetice necesita ca faza dispersata in lichid sa aiba dimensiuni mici (aprox. 100 Å) pentru ca miscarea browniană sa fie preponderentă fata de tendinta de aglomerare a particulelor.

Prin masuratori de absorbtie a luminii de catre probe de fluid magnetic diluat s-au pus in evidenta existenta unor aglomerate cu dimensiuni relativ mari, aproximativ 800 Å.

19. S-a construit si experimentat un captator solar fara concentrarea radiatiilor solare in constructie plana in urmatoarele variante: cu o singura suprafata transparenta; cu doua suprafete transparente; cu serpentina interioara, mediul absorbant fiind fluid magnetic obtinut in instalatia pilot.

20. Pentru stabilirea conditiilor tehnologice de obtinere a fluidelor magnetice in vederea definitivarii schemei tehnologice pentru o instalatie productiva de capacitate mai mare s-a realizat si experimentat o instalatie pilot la Hala Piloti a Facultatii de Chimie Industriala obtinandu-se fluide magnetice cu magnetizatia de saturatie cuprinsa intre 200-300 Gs.

21. Obtinerea unor cantitati mai mari de fluide magnetice in conditii de reproductibilitate si asigurarea in conditii superioare a impus experimentarea in instalatia pilot a unor faze tehnologice si implicarea proceselor unitare. Faza principala a procesului, precipitarea a fost studiata prin modelare in laborator, stabilindu-se conditiile optime.

22. S-a construit si experimentat un nou aparat pentru determinarea stabilitatii termice a purtatorilor de caldura organici care simuleaza procesele reale de incalzire-racire care au loc in instalatiile industriale. Metoda propusa permite caracterizarea comparativa a unor purtatori de caldura obtinuti in laborator fata de cei folositi industrial din punct de vedere al stabilitatii termice.

23. Stabilitatea fluidelor magnetice se asigura de stratul de stabilizant adsorbit pe suprafata particulelor coloidale. La temperaturi ridicate este posibila coagularea sistemului ca urmare a desorbției stabilizantului si formarea unor aglomerate. Formarea acestor aglomerate a fost pusa in evidenta prin filtrare. Cresterea parametrului n din ecuatia filtrarii indica formarea aglomeratelor functie de temperatura

7. BIBLIOGRAFIE

- [1] Rayroux J.M.; Baertschi P.; Helv.Chim. Acta, 43, 484-9 (1960)
- [2] Adam A.W.; Sibert L. W.; Nigemam R.E.; Intersoc.Energy Con-
vers. Eng Conf.Rec I, 398-406, (1968): dupa C.A. 71
114581 m, (1969)
- [3] Bonnier J.M., Gaudemaris G., Revue de l'Institut Francais du
Petrole et Annales de Combustibles Liquides, 17 (6) 852-
882 (1962)
- [4] S.S. Kagan, A.V.Cecetkin, Organische Warmetrager fur hohe
Temperaturen und ihre Verwendung in der Industrie, VEB
Verlag Technik, Berlin, 1953, 55-57
- [5] A.V.Cecetkin "Visokotemperaturniie teplonositeli" Ed.Energhiia,
Moscova, (1971)
- [6] D.G. Vekselman, A.I.Ilicenko, "Ustanovki s viskotemperaturnimi
organiceskimi teplonasiteliami" Ed.Tehnika, Kiev, (1968)
- [7] Prospect Diphyl, firma Bayer
- [8] Cecetkin V.A; Kharaz Di; Gracheva T.F. Mikhailov V.T -
Khim.Prom.1970 46(4) 280-3
- [9] Stehonwer D.M; Longone D.T; Reaction of cyclopropenyl cations
with cycloproprenes, Tetrahedron Lett 1969,(60), 5311-13
- [10] Lu Z.; Wu G.; Preparation of the scintillati p.terphenyl;
Huaxue Shijie 1985, 26(11), 413-15
- [11] Imarisio Giancarlo Terphenyl purification Fr. 1,489, 353
(Cl.C07c) 21 jul 1967; Brit Appl, 17 Aug 1965
- [12] Sloan, G.J.; Ern V. Ultrapurification of p-terphenyl
Chem.Eng.Propr.,Symp. Ser. 1969, 65(95), 122-5
- [13] H.Mandel; Heavy water organic cooled reactor. Metting points,
transition energies, and specific heats of polyphenyl
reactor coolants; US.At. Energy Comm. Ai-CE-58 Avail.Dep.;
CFSTI, 22 pp (1967)

- [14] A.Houllie, JR Puiq, Organic coolant and moderator fluids in atomic piles. Thermal and radiolityc stability of terphenyls. Energie Nucl. 4, 343-51 (1962)
- [15] F.Van Rutten, M.Hoepper, F.Dilotti; Reduction of fouling from organic coolants U.S. 3, 377, 253 (Cl 176-38), Apr. 9, 1968, Meth Appl.Dec 9,1965
- [16] M.Silberger, D.A. Huber; Forced convection heat transfer characteristics of polyphenyl reactors coolants. US At Energy Comm.MAA-SR-2796, 43 pp (1959) CA 17694 1958
- [17] Huls - Prospect pentru produsul Marlotherm, 1978 (l.germana)
- [18] I.G.Matveev, N.I.Gelperin, K.Vilsai si R.L.Globus, Hidrocarburi din seria difenilmetanului ca agenti purtatori de caldura, pentru temperaturi ridicate si proprietatile lor fizico-chimice, Jurnal prikl. himii vol 31, nr.6 p.868-874 (1958)
- [19] Takemob, James H.; Lowski J.J.; J.Amer. Chem. Soc. 1969, 91(14), 3785-6 CA. 71, 49110 p (1969)
- [20] Zhupiev and E.Yu Sukhovaya; Khim.Tekhol.Respub. Mezhvedom. Nauch-Tekh. Sb. No 6, 142-7, CA 68 50152 a (1968)
- [21] N.K.Moshchinskaya and N.N. Vasilev; Izv.Vyshikj Uchebn Zavedenii. Khim Khim. Tekhnol 8(5), 840-5, 1965; CA 64 12893 b (1966)
- [22] Kenneth F., Koetitz, Lloyd C., Fetterly; Aromatic hydrocarbons, U.S. 3, 062, 904 (Cl.240-668), Nov. 6, 1962 CA 59, 1963, 11328 d
- [23] I.G. Matveev, D.A.Drapkina,R.L. Globus Preparation method and properties of diarylmethanes and their alkyl derivatives; Nauch. Iss. ledovalel, Inst, Khim Reaktivov 1960, No 21 83-9 CA 52 15474
- [24] Thermet R. Parvi L.; Pat. US 302 9295, 10 apr.1962 dupa CA 64 232 k(1966)

- [25] Berti V. Mambrini G., Pagani A.; Diarylmethane from alkybenzenes and formaldehyde. Hydrogenolysis of diarylmethanes to give alkylbenzenes of particular structure Rev di Combustibili 1968 22(12) 657-75
- [26] Moschinskaya N.K.; Karateev A.M.; Glukhovtseva N.G., Diarylmethanes and their derivatives XII. Continuous condensation of benzyl chloride, p-xylyl chloride, and p-xylene dichloride with toluene Zh Prikl Khim (Leningrad) 1968, 41(3) 660-2 CA 69 (76976 t) 1968
- [27] V.N. Kochetkov, G.A. Aleksandrov, V.V. Smirnova, Use of ditolylmethane as a heat transfer medium Vestn Tekhn I Ekon. Inform Nauchn-Issled. Gos. Kom. Khim. I. Nett. Prom. pri Gosplane SSSR 1963(6), 28-9 CA(15681) 1964
- [28] A.v. Chechetkin, F.M. Kosterer Heat transfer to liquid ditolylmethane under conditions of turbulent and intermediate flow Khim Mashinostrenie 1961, No 1, 22-4 CA 56 (4563 b)
- [29] Ermakov V.A., Oqurtsov N.A. Determination of the acid number for ditolylmethane reactor coolant, At. Energ. 1983, 54(5), 358-9 CA 99 (29590) 1983
- [30] Rozhdestvenskaya L.N., Tebelev L.G., Benderskaya O.S., Identification of thermoradiolysis products of ditolylmethane coolant. Report 1983 NIIAR-26 (379) 20 pp., Avail INIS, From INIS Atomindex 1984, 15(9) CA 101 (237998) 1984
- [31] Grisilis V., Plaude K. High-temperature heat-transfer medium. Diphenylmethane-biphenyl mixture. Latv. PSR Zinat. Akad Vestis, Fiz. Tech. Zinat Ser. 1968, (6) 83 - 4 CA 70 (69525 n) 1969
- [32] Cecetkin A. Vi Press E.; Kharaz D.I., Thermal properties of a new organic heat transfer agent, Armoterm Prom. Energ. 1985, (10), 25-7

- [33] Sterman L.S, Abramov Ai, Korychenek Ya.; Critical heat fluxes during boiling of organic heat transfer mixtures in large tubes. *Teplo Massoperenos* 1968, 2, 143-52, CA 71 (31752 S) 1969
- [34] V.Pode, Ludmila Iovi, Rodica Pode - Purtatori de caldura de tip Marlotherm, Conferinta de Chimie si Inginerie Chimica Bucuresti 1989
- [35] V.Pode, A.Rus, Rodica Pode, - Obtinerea si caracterizarea unor purtatori de caldura organici - Seminarul stiintific anual "Aparate si automatizari in industria chimica", Timisoara, sept 1991 vol.1 p.53-58
- [36] Z.Gropsian, V.Pode, - Sinteza purtatorilor de caldura de tip Marlotherm, Protocol de cercetare nr.102/1989 Combinatul Chimic Victoria
- [37] V.Pode, Rodica Pode, A.Rus, A.Chiriac, Warmetrager mit Ditolilmethan Preprint, Univ.Timisoara, Seria Chimie 4/1991
- [38] V.Pode, Ludmila Iovi - Purtatori de caldura din seria diarilmetanilor, Zilele academice timisene, mai 1989
- [39] Heinz Becker, W.Berger, s.a "Organicum" Ed. stiintifica si enciclopedica Bucuresti 1982 p.359
- [40] Z.Gropsian, D.Kohn, A.Iovi, *Rev.Roumanie de Chim.*, 16, nr.1, 45(1971)
- [41] V.Pode, D.Kohn, Caracterizarea produsilor rezultati in sinteza purtatorilor de caldura pe baza de ditolilmetan. Zilele Acad. Timisene, Timisoara 20-22 mai 1993
- [42] D.Kohn, V.Pode, Mariana Sora, Transferul de caldura la fierberea amestecurilor ditolilmetan-toluen. Conferinta Nationala de Chimie si Inginerie Chimica Bucuresti, 29-31 oct. 1993 vol.2 p.395-399
- [43] D.Kohn, Contributii la studiul transferului de caldura la fierberea solutiilor, Teza de doctorat, 1972

- [44] V. Jascanu Contributii la studiul transferului caldurii la fierberea solutiilor si amestecurilor cu importanta tehnologica. Teza de doctorat, Timisoara 1976
- [45] C. Pavlov, P. Romankov, A. Noskov, Procese si aparate in ingineria chimica, Ed. Tehn., Bucuresti 1981
- [46] J. L. Neuringer; R. E. Rosensweig, Phys. Fluids, vol. 7, nr. 12 dec, p. 1927, 1964
- [47] Papell, S. S., Low viscosity Magnetic Fluid Obtained by the colloidal suspension of Magnetic Particles, U.S. Patent 3.215.572 nov. 1965
- [48] Rosenweig, R. E., U.S. Patent 3.917.538 (1975)
- [49] Natanson E. M., Ulberg Z. R. Kolloidnie metalli i metallopoli-meri, Kiev, Naukova dumka, 1971
- [50] Nakatani I., Furubayashi T., Takahasi T., Hanaoka H., Preparation and magnetic properties of colloidal ferromagnetic metals, J. Magn. Magn. Mater vol. 85 (1990) 11-13
- [51] C. Kittel, Introducere in fizica solidului, Ed. st. si enciclopedica Bucuresti
- [52] P. C. Scholten, J. Magn. Mater, 39, 99-106/1983
- [53] O. L. Harle, J. R. Thomas, US Patent 3.22.822 (1966)
- [54] P. H. Hess, P. H. Parker, J. Appl. Polym. Sci. 10, 1915 (1966)
- [55] R. E. Rosenweig, Ferrohydrodynamics, Cambridge University Press (1981)
- [56] E. Papierer, P. Horny, H. Ballard, R. Anthone, C. Pepitas, A. Martinet, J. Colloid Interface Sc., 94, 207 (1983)
- [57] M. Kilner, S. R. Hoon, D. B. Lambrick, I. EEE. Trans Magn. MAG-20, 1715 (1984)
- [58] D. B. Lambrick, N. Mason, N. J. Harris, G. J. Russel, S. R. Hoon, M. Kilner, IEEE TRans Magn. MAG-21, 1891 (1985)
- [59] E. Papierer, P. Horny, H. Ballard, R. Anthone, C. Pepitas, A. Martinet, J. Colloid Interface Sci. 94, 220 (1983)
- [60] J. Wonterghen, S. Morup, S. W. Charles, S. Wells, J. Villedsen,

Phys. Rev. Lett 55, 410 (1985)

- [61] J. Popplewell, A.A. Quenaie, J. Magn. Magn. Mat. (1987) 215-218
- [62] S. Morup, B.R. Christensen, J. Wonterghem, M. Madsen, S.W. Charles, Wells, J. Magn. Magn. Mat. 67 (1987) 249-254
- [63] E Luca, Ghe. Calugaru, Rodica Badescu, C. Cotae., V. Badescu - Ferofluidedele si aplicatiile lor in industrie, Ed. Tehnica Bucuresti 1978
- [64] Blums .Ya., Mayorov M.M., Tseberss A.O., Magnitniie jidkosti Ed. Zinatne, Riga 1989
- [65] Griбанov N.M., Bibik E.E., Buzunov D.V. Naumov V.N., Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation, J. Magn. Magn. Mater, vol 85 (1990) 7-10
- [66] Rosenweig, R.E., Method of substituing one Ferrofluid solvent for another US Patent 3.531.413 29 sept 1970
- [67] Anton I. De Sabata I. Vekas L. Tendinte actuale in domeniul lichidelor magnetice, Conferinta de masini hidraulice si hidrodinamica, Timisoara nov. 1990 vol.6 1-18
- [68] Doina Bica, Asupra obtinerii unor lichide magnetice nepolare si polare, Conferinta de masini hidraulice si hidrodinamica, Timisoara nov. 1990 vol. 6, 19-26
- [69] Rosenweig R.E., Ferrofluid composition and proces of making some US Patent, no. 3917538, 1975
- [70] Charles. S.W., Popplewell J., IEEE Trans on Magnetics, vol MAG - 16 nr.2, 172-177 (1980)
- [71] Fertman V.E. Magnitnie jidkosti estestvennaia konvektia i teploovmen Minsk, 1978 p 43
- [72] Minea R., Pode V., Utilizarea proprietatilor reologice pentru caracterizarea fluidelor magnetice, Conf. de masini hidraulice si hidrodinamica, Timisoara 1990 vol.6 pag. 59
- [73] Z. Gropsian, R. Minea, L. Gabor, V. Pode, Utilizarea ultracentrifugarii si reologiei pentru caracterizarea dimensionala a

- lichidelor magnetice, Seminar tehnico-stiintific "Lichide magnetice, baza unor tehnologii de virf", Timisoara, oct 1988
- [74] Z.Gropsian, Minea R., Pode V., Bica D., Comportarea reologica a fluidelor magnetice pe baza de hidrocarburi, Conferinta de masini hidraulice, Timisoara, 1985 vol.7 p.9-12
- [75] R.Minea, V.Pode Rheology of magnetic fluids, Buletin IPT Seria Chimie Tom 33(47) 1988, 47-50
- [76] Z.Gropsian, Minea R., Bica D., Pode V. Influenta stabilizantului asupra viscozitatii fluidelor magnetice pe baza de diesteri, Conf. de masini hidraulice si hidrodinamica, Timisoara 1985, vol,7 pag.13-16
- [77] Kroncalns G.E., Maierov M.M. Fertman V.E., Temperaturnaia zavisimosti fizicheskikh svoystv magnitnih zhidkostei, Magnitnaia gidrodinamica, 4, 1984, 38042
- [78] Gogosov V.V., Simonovskii A.Ya., Smolkin R.D., Quenching and separation in magnetic fluids, J.Magn.Magn. Mater. vol 85 (1990) 227-232
- [79] Atarashi T., Imai T., Shimoizaka J. On the preparation of the coloured water-based magnetic fluids (red, yellow, blue, and black), J.Magn.Magn. Mater., vol.85 (1990) 3-6
- [80] Pode V., Minea R., Rus A., Intensificarea transferului de caldura la fluide magnetice, Conferinta de masini hidraulice si hidrodinamica Timisoara 1990, vol.6, p.130-133
- [81] Luminosu I. Minea R., Pode V., Etude experimentale sur l'absorbction spectrale de la lumiere dans les fluides magnetiques Buletin IPT, Seria Chimie 1987
- [82] Shliomis M.I., Raihhner Yu.I. - IEEE Trans on mag, vol.MAG-16 nr.2 1980
- [83] Avram M., Pop M., Lucaci A. - Fizica moleculei, Tip Univ. Timisoara 1979

- [84] Charles W.S., Popplewell I. Ferromagnetic Materials, E.P. Wohlfarth (ed) North-Holland, Publ.Comp., 1980
- [85] Rodica Barna, Lita M., Analiza distributiei dimensionale a particulelor coloidale din lichide magnetice, Conferinta de masini hidraulice si hidrodinamice Timisoara 1990 vol.6 pag.27
- [86] I.Luminosu, R.Minea, V.Pode Mis en evidence des aglomerats dans un fluide magnetique, par mesurages d'absorption de la lumiere, Buletin IPT, Seria Chimie Tom 32 (46) 1987, 77-80
- [87] Z.Gropsian, R.Minea, V.Pode, I.Luminosu -Comportarea fluidelor magnetice in procese de transfer termic, Conferinta de chimie si inginerie chimice, Bucuresti, 1987, p.153
- [88] Rosenweig R.E. Magnetic Fluid. Int.Sci Tech., No 55, 1966
- [89] Rosenweig R.E., Kaiser R. Research in the Synthesis and Characterization of Magnetic Fluid. Quarterly Report No 3 NASM Contract No 1581, Avco Corp/SSD, Lowell, Mass, 1968
- [90] V.Pode, R.Minea, Lichide magnetice cu stabilitate termica ridicata, Seminar tehnico-stiintific "Lichide magnetice baza unor tehnologii de virf", Timisoara, oct 1988
- [91] Z.Gropsian, R.Minea, V.Pode - Obtinerea fluidelor magnetice la scara pilot - Contract de cercetare cu ICITPMN Baia Mare, 1988
- [92] Johns I.B, Mc Elhill E.A., Smith J.O - Ind.Ergang. Chem. Prod. Res. Development (1962)
- [93] Mihai Schiopu, Isabela Vaisbuch - Metoda pentru studiul stabilitatii termice a unor agenti purtatori de caldura, Revista de chimie, 29, nr.3, 1978
- [94] Babikov Yu M.; Buntushtein, Gavriiliu Ai, Yakovlev M.A., Sadkov E. Effect of thermal decomposition on thermophysical properties of an organic heat-transfer liquid ditolylmethane Tr. Mask Energ. Inst. 1982, 598, 3-10, CA

101 (137411) 1984

- [95] Z.Gropsian, Eliu-Ceaurescu V., Iovi Ludmila - Beitrage zur
bestimmung der thermischen bestandigkeit von organischen
warmetrageren, Bul.IPT Seria Chimie, Tom 29(43), 1984
- [96] V.Pode , Rodica Pode, A.Rus, A.Chiriac, Die Thermische Be-
standigkeit der Warmetrager Preprint, Univ Timisoara Seria
Chimie 5/1991
- [97] V.Pode, A.Rus, Rodica Pode, Maria Sasu - Metoda pentru stu-
diul stabilitatii termice a purtatorilor de caldura orga-
nici Seminarul stiintific anual "Aparate si automatizari in
industria chimica" Timisoara, sept 1991 vol.II pag.101-106
- [98] V.Pode, N.Boja, A.Rus - Modelarea procesului de filtrare - Al
II-lea Simpozion "Aplicatii ale calculatoarelor in Chimie
si Ingineria Chimica" Timisoara 5 nov.1993 - in curs de
publicare