

ĆWICZENIE 30.

OTRZYMYWANIE I BADANIE BIOPALIW-INSTRUKCJA WYKONANIA ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z możliwościami wykorzystania nowych materiałów w procesach technologicznych oraz pozyskiwaniem i przeróbką odnawialnych źródeł energii (biopaliw). Podczas realizacji ćwiczenia studenci przeprowadzą trans-estryfikację (metanolizę) zasadową oleju roślinnego oraz dokonają pomiaru wybranych parametrów fizykochemicznych otrzymanego biopaliwa (gęstość, lepkość, temperatura zapłonu). Studenci nabędą umiejętności posługiwania się aparaturą kontrolującą przebieg procesu w mikroskali, umiejętności bilansowania masy oraz kosztów procesu technologicznego, umiejętności planowania, wykonywania i nadzorowania operacji jednostkowych. Obowiązkowym elementem ćwiczenia laboratoryjnego jest wykonanie jakościowej i ilościowej oceny procesu przemysłowego oraz prezentacja danych i analiza przebiegu procesu.

Część 1. Przeprowadzenie transestryfikacji oleju roślinnego.

Sprzęt	Odczynniki
Podłużny, pionowy reaktor z odpływem dolnym i mieszadłem pompa perystaltyczna cylinder miarowy 250 mL cylinder miarowy 500 mL zestaw zlewek: 100mL, 250 mL, 500mL wyparka próżniowa + kolba okrągłodenna zestaw do filtrowania pod zmniejszonym ciśnieniem: kolba ssawkowa lejek Buchnera kolba stożkowa nożyczki	olej rzepakowy metanol wodorotlenek potasu środek suszący (żel krzemionkowy lub Na_2SO_4) papierki wskaźnikowe bibuła filtracyjna
Środki bezpieczeństwa: Rękawice lateksowe i okulary ochronne	

UWAGA:

studenci są zobowiązani do przyniesienia własnych okularów ochronnych (posiadanie okularów jest jednym z warunków dopuszczenia do wykonywania ćwiczenia)

Kolejność wykonywanych czynności

1. Włączyć wodę chłodzącą w chłodnicy zwrotnej reaktora, włączyć mieszadło, sprawdzić czy kran w reaktorze jest zamknięty.
2. Przygotować 100 cm³ metanolowego roztworu KOH o stężeniu 1 M.
3. Do cylindra miarowego wlać 250 cm³ oleju rzepakowego i za pomocą pompy perystaltycznej przepompować go do reaktora.
4. Do tego samego cylindra wlać 50 cm³ metanolowego roztworu KOH i przepompować go do reaktora.
5. Prowadzić reakcję transestryfikacji przez 30 minut.

UWAGA: Równolegle, podczas realizacji punktów 5-8, przystąpić do pomiaru gęstości oleju rzepakowego użytego do reakcji oraz gęstość biopaliw uzyskanych przez poprzednią grupę

studentką. Sposób pomiaru i czyszczenia piknometru podany jest w części 2, dotyczącej badania właściwości fizykochemicznych paliw.

6. Wyłączyć mieszadło, po rozseparowaniu warstw zlać dolną warstwę metanolowo-glicerynową do **uprzednio zważonej** kolby 250 mL ze szlifem Φ 29.
7. Włączyć mieszadło i przepompować pozostałą ilość metanolowego roztworu KOH do reaktora. Prowadzić drugi etap transestryfikacji przez kolejne 20 minut.
8. Wyłączyć mieszadło, po rozseparowaniu warstw zebrać dolną warstwę metanolowo - glicerynową do kolbki łącząc ją z poprzednią frakcją. **Zważyć kolbkę z zawartością**, zamontować na wyparce próżniowej i odparować metanol (temperatura łaźni wodnej 50°C, czas ok. 15 minut). Ponownie zważyć kolbkę z zawartością i obliczyć masę otrzymanej pozostałości.
9. Przebrać warstwę olejową w reaktorze porcją 50 cm³ wody zawierającej 5 mL 10% H₂SO₄. Po rozseparowaniu warstw zlać dolną, wodną warstwę. Następnie przemywać estry porcjami wody (po 50 cm³) do otrzymania pH neutralnego: za każdym razem intensywnie mieszać przez kilka minut, po czym wyłączać mieszadło i zlewać dolną warstwę (wodną), sprawdzając papierkiem wskaźnikowym odczyn odcieku. Warstwy wodne połączyć w butli, a po zakończeniu przepłukiwania zmierzyć ich sumaryczną objętość.

UWAGA: Równolegle, podczas realizacji punktów 9-11, należy ustawić zestaw do badania temperatury zapłonu biopaliw i rozpocząć pomiar temperatury zapłonu biopaliwa uzyskanego przez poprzednią grupę studentką. Sposób pomiaru podany jest w następnej części, dotyczącej badania właściwości fizykochemicznych paliw.

10. Przygotować zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. W lejku ułożyć wyciętą, dopasowaną bibułę filtracyjną i nasypać równomierną warstwę środka suszącego (ok. 1 cm grubości). Przez tak przygotowany zestaw filtracyjny przesączyć powstałe estry metylowe kwasów tłuszczowych. Przemyć osad acetonem z tryskawki.
11. Reaktor umyć wodą z dodatkiem detergentu (posługując się tą samą pompą perystaltyczną co do dozowania substratów).
12. Przesącz otrzymany w punkcie 10 przelać do zważonej kolby okrągłodennej. Zważyć ponownie, zamontować na wyparce próżniowej i odparować resztki metanolu i acetonu (temperatura łaźni wodnej 50°C, czas ok. 15 minut). Ponownie zważyć kolbkę z zawartością i obliczyć masę otrzymanej mieszaniny.
13. Obliczyć:
masę produktu
wydajność transestryfikacji zasadowej
objętość / masę produktów ubocznych (przyjmując $d = 1 \text{ kg dm}^{-3}$)
14. Zmierzyć lepkość

UWAGA: Równolegle, podczas realizacji punktów 9-11, należy ustawić zestaw do badania temperatury zapłonu biopaliw i rozpocząć pomiar temperatury zapłonu biopaliwa uzyskanego przez poprzednią grupę studentką. Sposób pomiaru podany jest w następnej części, dotyczącej badania właściwości fizykochemicznych paliw.

Część 2. Analiza fizykochemiczna otrzymanego biopaliwa.

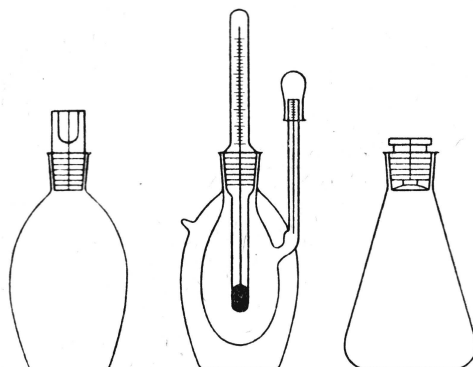
Sprzęt	Odczynniki
Piknometr w termometrem Termostat (nastawiony na 20°C) Lepkościomierz Höpplera Stoper Aparat do pomiaru temperatury zapłonu	Estry metylowe kwasów tłuszczowych Olej rzepakowy Olej napędowy
Opcjonalnie: Chromatograf gazowy z detektorem MS	
Środki bezpieczeństwa: Rękawice lateksowe i okulary ochronne	

UWAGA:

studenci są zobowiązani do przyniesienia własnych okularów ochronnych (posiadanie okularów jest jednym z warunków dopuszczenia do wykonywania ćwiczenia)

A. Pomiar gęstości za pomocą piknometru.

Pomiar gęstości dokonywany jest w temperaturze 20°C przy użyciu piknometru (Rysunek 8)



Rysunek 8. Piknometry (środkowy piknometr z boczną rurką, płaszczem próżniowymi termometrem). Na podst. Grynberg, Ługowska, Zarzycki „Analiza techniczna w przemyśle tłuszczowym” Państwowe Wydawnictwa techniczne, Warszawa 1954.

Czysty, wysuszony piknometr zważyć na wadze analitycznej. Zanotować wynik ($m_{p1} \pm 0,001g$). Napełnić piknometr wodą destylowaną o temp. 20°C, wysuszyć i zważyć, notując wynik ($m_w \pm 0,001g$). Obliczyć objętość piknometru ($V_{piknometru}$, [cm³]) posługując się wartością gęstości wody w temperaturze 20°C (0.99823 g/cm³). Piknometr wysuszyć, ponownie zważyć (m_{p2}), napełnić biopaliwem o temperaturze 20°C i zważyć notując masę ($m_b \pm 0,001 g$). Obliczyć gęstość biopaliwa $\rho_b^{20} = (m_b - m_{p2}) / V_{piknometru}$ [g/cm³]. Wyniki zestawzić w tabeli:

	pomiar 1	pomiar 2
m_{p1}		
m_{p2}		
m_w		
$V_{piknometru}$		
m_b		
ρ_b^{20}		

Wyznaczyć średnią arytmetyczną z przeprowadzonych oznaczeń. Jeśli wyniki dwóch oznaczeń różnią się o wartość większą niż 0,005 g/cm³ - pomiar powtórzyć.

B. Oznaczanie lepkości dynamicznej za pomocą lepkościomierza Höplera

Lepkościomierz Höplera (Höplera) to urządzenie składające się z termostатовanej rury szklanej, do której wlewa się badaną ciecz. Pomiar polega na zmierzeniu czasu τ , który zajmuje kuli o średnicy d i znanej gęstości ρ_K , opadającej w cieczy o gęstości ρ_C , przebycie określonego odcinka o długości l (oznakowanego kreskami na szkle). Zakładamy, że kula opada w rurze ruchem jednostajnym – siła ciężkości W jest równoważona siłami oporu ośrodka R :

$$W = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_K - \rho_C) g$$

$$R = \lambda \frac{u^2}{2} \rho_C \frac{\pi d^2}{4}$$

$$W = R$$

W powyższych równaniach u jest prędkością opadania kuli a λ - współczynnikiem oporu. Zakładamy, że opadanie kuli ma charakter laminarny, co oznacza że kula „przesuwa się bez wirów między rozchylającymi się warstwami płynu”. Dla tego typu ruchu współczynnik oporu wynosi:

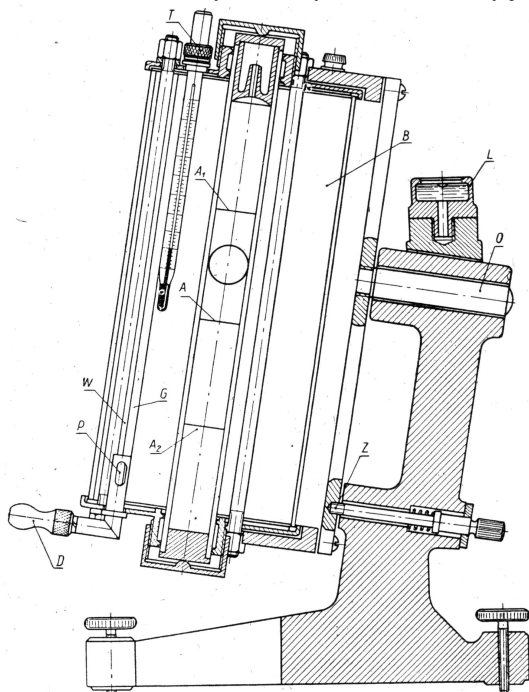
$$\lambda = \frac{24\eta}{ud\rho_C}$$

gdzie η – lepkość dynamiczna cieczy.

Po przekształceniu powyższych równań i uwzględnieniu $u = \frac{l}{\tau}$ otrzymujemy:

$$\eta = \frac{d^2 g}{18l} (\rho_K - \rho_C) \tau = K (\rho_K - \rho_C) \tau$$

Parametr K nazywamy stałą kuli mimo, że zależy też od długości przebywanego odcinka rury l . Schemat wiskozymetru przedstawiony jest na Rysunku 9.



Rysunek 9.

Wiskozymetr Höplera: B – płaszcz termostatu, O – obrotowa oś, na której aparat jest umocowany pod kątem 80°, Z- blokada obrotu, L - poziomica, T – termometr, A – rurka szklana pomiarowa, z zaznaczonymi poziomami A₁ i A₂, D – rurka wlotu cieczy termostatu, w - rurka wylotu cieczy termostatu

(na podst. Grynberg, Ługowska, Zarzycki „Analiza techniczna w przemyśle tłuszczowym” Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1954).

Przeprowadzenie pomiaru

Starannie umyć, suchą rurę pomiarową umocować w aparacie i zamknąć zakrętką od dołu, po czym napęnić badaną cieczą do poziomu ok. 25 mm poniżej górnej krawędzi. Za pomocą szczypic wprowadzić do wnętrza napęnionej rury kulę dobraną tak, aby czas jej opadania wynosił więcej niż 10 i mniej niż 180 sekund. Parametry charakterystyczne kul podane są w Tabeli 9. Kule 1 i 2 wykonane są ze szkła. W celu ich rozróżnienia dołączony jest miernik, przez który kula 2 przechodzi, a kula 1 nie przechodzi. Pozostałe kule wykonane są ze stali niklowej.

Tabela 9. Parametry charakterystyczne kul wiskozymetrycznych.

nr kuli	średnica kuli w 20°C [mm]	masa kuli [g]	gęstość kuli w 20°C [g/cm ³]	stała kuli K [cP·cm ³ /g·s]	stała kuli K [cP·cm ³ /g·s]
1	15,8	4,59950	2,225	0,0098430	0,0097101
2	15,6	4,45620	2,227	0,074828	0,074398
3	15,5	16,05290	8,146	0,13136	0,13111
4	15,0	14,40450	8,146	1,2026	1,2003
5	13,5	9,91410	7,699	10,529	10,522
6	10,0	4,01810	7,674	40,01	40,01

(średnica krążka dołączonego do zestawu 15,63 mm)

Wypoziomować wiskozymetr, ustawić temperaturę i włączyć obieg cieczy termostatującej. Po ustaleniu się temperatury (ok. 20 minut) obrócić aparat dookoła osi „O” (zob. Rys. 9) do 180° i zmierzyć stoperem czas opadania kuli od kreski A₁ do A₂. W ten sam sposób (dokonując obrotu o 180°) i w tej samej temperaturze powtórzyć pomiar kilkakrotnie, z otrzymanych wyników obliczyć średni czas opadania kuli (w sekundach). Uwaga: nawet niewielkie zmiany temperatury powodują duże różnice w czasach opadania kuli. Zlać biopaliwo do butelki i wytrzeć kule do sucha.

Lepkość dynamiczna (η wyrażona w cP) badanej cieczy wyznaczana jest za pomocą równania:

$$\eta = K (\rho_k - \rho_c) \tau$$

gdzie η - lepkość dynamiczna [cP]

τ - czas opadania kuli od kreski A₁ do A₂ [s]

ρ_k - gęstość materiału kuli [g cm⁻³]

ρ_c - gęstość biopaliwa w temperaturze pomiaru [g cm⁻³]

K - stała kuli [cP·cm³/g·s]

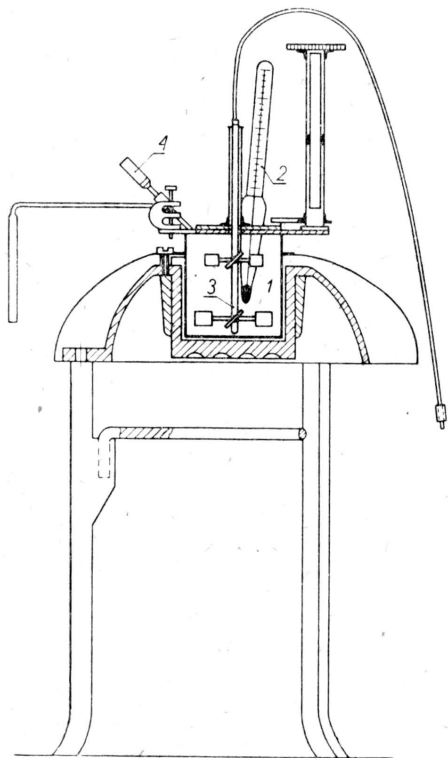
Parametry kul w temperaturze 20°C podane są w Tabeli 9. Za wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną z co najmniej trzech pomiarów.

Czyszczenie przyrządu. Wszelkie zanieczyszczenia powodują wyraźne zmniejszenie dokładności pomiaru, dlatego przyrząd należy starannie oczyścić. Po dokonaniu pomiaru wyłączyć badaną ciecz i usunąć jej resztki specjalnym tłoczkiem gumowym. Pozostałość wypłukać acetonem z tryskawki. Ścianki nie powinny mieć śladów tłuszczu.

C. Pomiar temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym

Podczas ogrzewania paliwa nawet poniżej temp. wrzenia wydzielają się substancje lotne i łatwopalne. **Temperatura zapłonu** jest to najniższa temperatura, przy której badany produkt ogrzewany w ściśle określony sposób wydziela opary wystarczające do wytworzenia z powietrzem mieszaniny zapalającej się przy zbliżeniu płomienia. Temperaturę, w której pary palą się przez 3 sekundy po oddaleniu płomienia nazywamy temperaturą palenia.

Pomiar temperatury zapłonu może być wykonywany metodą Marcussona – w tyglu otwartym. Schemat aparatu Marcussona przedstawiono na Rysunku 10. Zestaw składa się z tygla osadzonego na łożni piaskowej. W tyglu znajduje się końcówka termometru (oddalona o 5 mm od ściany i 2 mm od dna tygla). Pomiar polega na sprawdzaniu zapłonu za pomocą ruchomego zapalnika zaopatrzonego w płomynek gazowy.



Rysunek 10.
 Aparat Martensa-Pensky'ego: 1 – mosiężny tygiel umieszczony w stalowym naczyniu, 2-termometr, 3- mieszadełko, 4- zapalnik automatyczny. Na podst. Grynberg, Ługowska, Zarzycki „Analiza techniczna w przemyśle tłuszczowym” Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1954.



Rysunek 11.
 Aparat Setaflash do oznaczania temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym: 1 – mosiężny tygiel umieszczony w stalowym naczyniu, 2-termometr, 3-mieszadełko.

Używany w ćwiczeniu aparat Setaflash 30000-03 (Rysunek 11) jest przenośnym urządzeniem do oznaczania temperatury zapłonu paliw, w tym Biodiesla, do temperatury 300°C. Tygiel wykonany jest z gliny i osadzony w bloku grzejnym, którego temperatura jest regulowana przy użyciu cyfrowego regulatora grzałki. Temperatura tygla mierzona jest platynowym termometrem rezystancyjnym. Zapalona dioda wskaźnikowa informuje o tym, że temperatura jest wyższa od 55°C. Urządzenie jest wyposażone w zbiorniczek z gazem płynnym zasilającym dyszę palnika wykorzystywanego do inicjowania zapłonu. Detekcja zapłonu jest automatyczna (napis FLASH pojawia się na wyświetlaczu). W opcji AUTO ustawiana jest temperatura w zakresie od 0 do 300 °C. Po osiągnięciu zadanej temperatury zegar odmierza 1 minutę, gdy temperatura jest niższa od 100°C, lub 2 minuty - dla temperatur wyższych od 100°C (czas ten jest konieczny do ustalenia się równowagi próbka-para). Po upływie tego czasu można dokonać próby zapłonu zbliżając płomień palnika.

Dokładny algorytm postępowania podczas pomiaru podany jest w instrukcji dołączonej do aparatu.

UWAGA:

Uruchomienie aparatu możliwe jest tylko w obecności osoby prowadzącej ćwiczenie.

KOLEJNOŚĆ CZYNNOŚCI (Ćwiczenie 30: Otrzymywanie Biopaliw)

student A:.....student B:student C:.....

Proszę o zaznaczenie (v) wykonanych czynności oraz o wpisanie czasu ich rozpoczęcia i zakończenia

lp.	Czynności do wykonania	student wykonujący	CZAS	
			Start	Stop
1	Zapoznanie z kartami charakterystyk	wszyscy		
2	Przygotowanie piknomtru i pomiar gęstości oleju rzepakowego	B		
3	Sprawdzenie zamknięć, odkręcenie wody, włączenie mieszadła	A		
4	Dozowanie roztworu reakcyjnego do reaktora.	wszyscy		
5	Dozowanie 50 mL metanolowego 1M roztworu KOH.	A		
6	Transestryfikacja - pierwszy etap (ok. 20 minut).	A		
7	Pomiar temperatury zapłonu biopaliw.	C		
8	Umycie piknomtru, pomiar gęstości biopaliwa.	B		
9	Zatrzymanie mieszadła, rozseparowanie warstw.	A		
10	Odbiór dolnej warstwy metanolowo-glicerynowej (do zważonej kolby okrągłodennej).	A		
11	Dozowanie 50 mL metanolowego 1M roztworu KOH.	A		
12	Włączenie mieszadła i transestryfikacja - drugi etap (20 minut).	A		
13	Zatrzymanie mieszadła, separacja i odbiór dolnej warstwy.	A		
14	Przygotowanie 100 mL wodnego roztworu 5% H ₂ SO ₄ .	B		
15	Odprowadzenie połączonych frakcji glicerynowych (z pkt. 11 i 14) na wyparce próżniowej	B		
16	Dozowanie roztworu H ₂ SO ₄ do reaktora, włączenie mieszadła.	A		
17	Zatrzymanie mieszadła, separacja warstw, odbiór warstwy dolnej.	A		
18	Powtórzenie czynności 17-18 (z użyciem wody zamiast H ₂ SO ₄).	A		
19	Powtórzenie czynności 17 (aż do uzyskania pH=7).	A,B		
20	Odbiór estrów do zlewki zawierającej środek suszący	A		
21	Mycie reaktora.	A		
22	Wykrojenie sączka i skompletowanie zestawu do sączenia próżniowego.	C		
23	Sączenie estrów metylowych.	C		
24	Odprowadzenie metanolu z estrów (na wyparce próżniowej, jak w pkt. 16)	C		
25	Obliczenie masy biopaliwa, wydajności procesu, masy produktów ubocznych (przyjmując $d = 1 \text{ kg dm}^{-3}$)	wszyscy		
27	Włączenie wody chłodzącej i termostatu obsługującego lepkościomierz.	A,B		
28	Pomiar lepkości dynamicznej za pomocą lepkościomierza Höplera.	wszyscy		
29	Wyłączenie termostatu i wody chłodzącej	A		
30	Mycie szkła.	wszyscy		
31	Rozliczenie szkła i sprzętu.	wszyscy		
	Wypełnienie arkusza wyników.	wszyscy		
	Sprawdzenie pokoju wagowego.	wszyscy		

ĆWICZENIE NR 30 (biopaliwa)

ARKUSZ WYNIKÓW

imię i nazwisko

data wykonania ćwiczenia:.....

imię i nazwisko

TRANSESTRYFIKACJA

substraty

olej roślinny:g, KOH:g, metanol:mL

produkty

	frakcja glicerynowa [g]	frakcja olejowa [g]
tara		
masa brutto (przed odparowaniem)		
masa brutto (po odparowaniu)		
masa netto (rozpuszczalnik)		
masa masa (pozostałość)		

Pomiary gęstości oleju i biopaliwa

temperatura pomiaru:.....

		pomiar 1	pomiar 2
Czysty, wysuszony piknometr	m_{p1}	g	g
piknometr napełniony wodą	m_w	g	g
objętość piknometru	$V_{\text{piknometru}}$	cm ³	cm ³
Czysty, wysuszony piknometr	m_{p2}	g	g
piknometr napełniony biopaliwem	m_b	g	g
piknometr napełniony olejem	m_o	g	g
gęstość oleju	ρ_o^{20}	g/cm ³	g/cm ³
gęstość biopaliwa	ρ_b^{20}	g/cm ³	g/cm ³

Pomiary lepkości oleju i biopaliwa

temperatura pomiaru:.....

stała kuli:

czas opadania kuli

1)..... sek.

2)..... sek.

3)..... sek.

Pomiary temperatury zapłonu biopaliwa

substancja wzorcowa:.....

temp. zapłonu substancji wzorcowej:

1)..... °C,

2)..... °C,

3)..... °C,

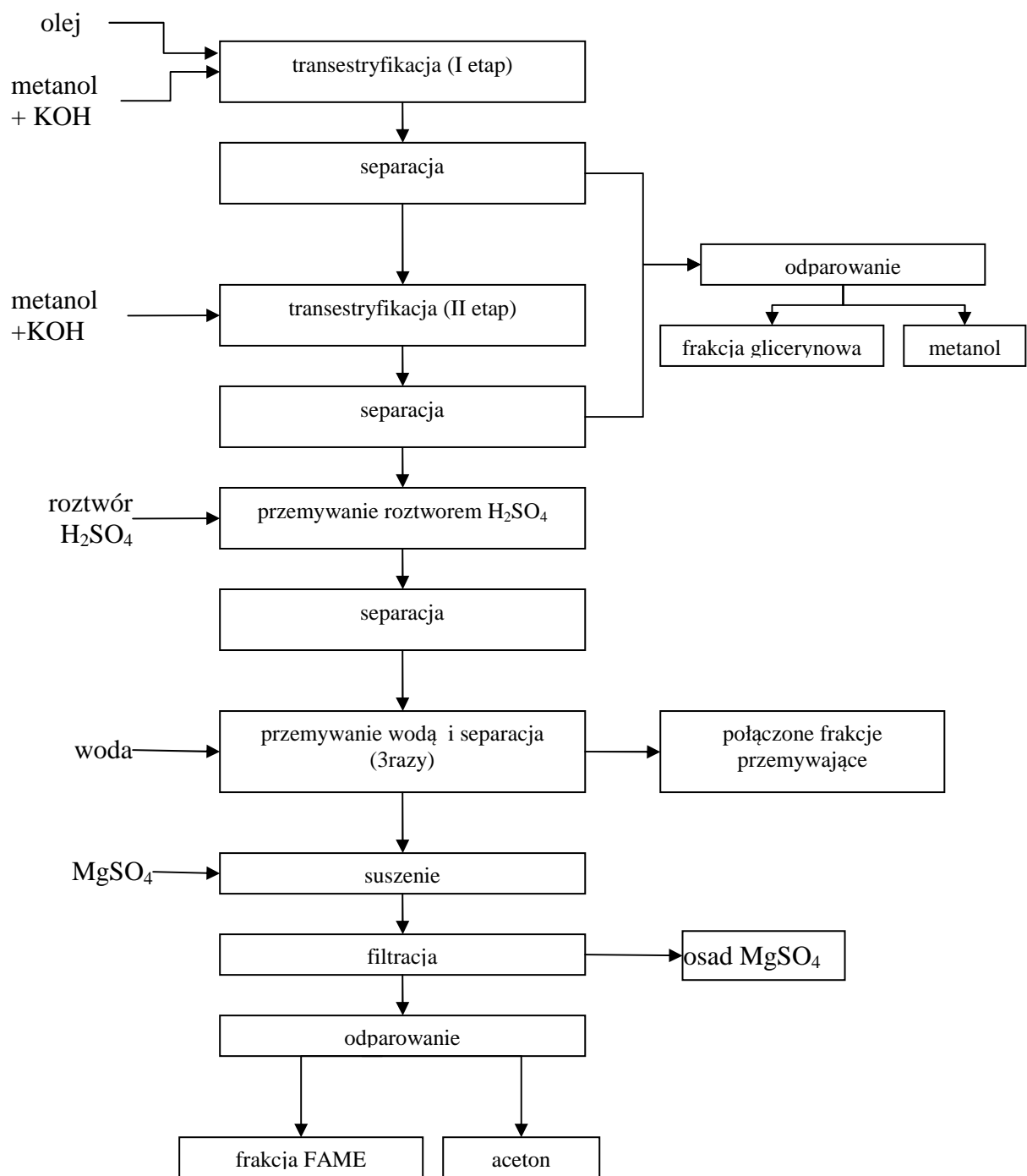
podpis asystenta:

Bilans materiałowy procesu (do sporządzenia wykresu Sankey'a).*

Lp.	Substancja	Przychód [g]	Rozchód [g]
1	olej		x
2	KOH		x
3	metanol		x
4	<i>frakcja glicerynowa przed odparowaniem</i>	x	
5	frakcja glicerynowa po odparowaniu	x	
6	odparowany metanol	x	
8	roztwór H ₂ SO ₄		x
9	woda do przepłukiwania		x
10	połączone warstwy wodne		
11	środek suszący		x
12	osad po filtracji	x	
13	aceton do przemycia osadu		x
14	<i>frakcja olejowa przed odparowaniem</i>	x	
15	frakcja olejowa po odparowaniu	x	
16	odparowane rozpuszczalniki	x	
		$\Sigma =$	$\Sigma =$ bez pkt. 4,14

* Wykres Sankey'a powinien uwzględniać wszystkie istotne etapy procesu (patrz schemat blokowy procesu), powinien być sporządzony na papierze milimetrowym i posiadać skalę (legendę).

Wydajność transestryfikacji:



Schemat blokowy procesu transestryfikacji.

Opis do ćwiczenia powinien zawierać:

1. Cel ćwiczenia

2. Opis eksperymentu zawierający

- a. schemat aparatury
- b. opis wykonywane czynności oraz warunki i parametry prowadzenia procesu.
- c. wyniki pomiarów (arkusz wyników).

3. Opracowanie wyników - w tym:

- a. równania reakcji,
- b. rachunkowe opracowanie otrzymanych wyników,
- c. wykres Sankey'a (wg zasad zamieszczonych na stronie www)
- d. wykres Gantta (wg zasad zamieszczonych poniżej)

4. Dyskusję otrzymanych wyników.

- a. wydajność syntezy
- b. źródła błędów
- c. porównanie parametrów fizykochemicznych z wartościami literaturowymi

5. Wnioski. W szczególności należy skomentować:

- a. wady i zalety tej metody syntezy,
- b. stronę ekonomiczną procesu (zapropionować sposób regeneracji nieużytych reagentów)
- c. stronę toksykologiczną (patrz: karty charakterystyk)
- d. wpływ sposobu prowadzenia tego procesu przemysłowego na środowisko + sugestie poprawy
- e. czy cel ćwiczenia został osiągnięty

Instrukcja wykonania wykresu Gantta

Wykres Gantta jest diagramem dwuwymiarowym stanowiącym metodę wizualnego opisu projektu.

Na prawidłowo wykonanym wykresie można szybko odczytać podział projektu na zadania oraz ich rozplanowanie w czasie (czasy rozpoczęcia i zakończenia działań, czas trwania i kolejność). Wykres Gantta może być wykonany odręcznie (na papierze milimetrowym) lub komputerowo. Zawsze konieczne jest jednoznaczne określenie przedziałów czasowych. Wykres wykonywany jest na podstawie arkusza, w którym zanotowano początek i koniec każdej czynności

nazwa czynności	początek	koniec
A	8:30	8:45
B	8:35	8:45
...
...
N	12:25	12:50
O	12:50	13:00

Na osi rzędnych proszę umieścić nazwy czynności a na osi odciętych skalę czasu (np. godziny z podziałem na minuty, kwadransy itp):

