



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Studij: Kemija i inženjerstvo materijala

BILANCA TVARI I ENERGIJE

Dr.sc. Ana Vrsalović Presečki

Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu

1

BILANCA TVARI I ENERGIJE

Način ocjenjivanja

3 kolokvija – maksimalno 3 boda

11 zadaća – svaka zadaća nosi 0,5 bodova – maksimalno 0,55 bodova

Dolazak na predavanja i seminare – 100 % - 0,25 bodova
 } linearno
 75 % - 0 bodova

Način ocjenjivanja:

- 0 – 1,5 – nedovoljan (1)
- 1,5-2,0 – dovoljan (2)
- 2,0-2,5 – dobar (3)
- 2,5-2,75-vrlo dobar (4)
- < 2,75 – odličan (5)

Za ocjenu dovoljan obavezno je imati 1,5 bodova iz kolokvija

Popravni kolokvij se piše na kraju semestra – ocjena se može povećati najviše za jedan (npr. dovoljan → dobar)

2

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

1954. god. je Američko društvo kemijskih inženjera (American Institute of Chemical Engineering A.I.Ch.E.) dalo definiciju kemijskog inženjerstva

"Kemijsko inženjerstvo je primjena načela prirodnih i tehničkih znanosti zajedno s načelima ekonomije i humanih odnosa na području koje se direktno odnosi na proces i procesnu opremu, gdje se tvarima mijenja stanje, svojstvo ili sastav".

3

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

- Svrha kemijsko inženjerske struke je prevodenje znanstvenih spoznaja u praktičnu primjenu.
- Područja kemijskog inženjerstva su: istraživanja, razvoj, projektiranje, izvedba i praćenje rada procesa, u čijem je središtu kemijska reakcija.
- Klasična uloga kemijskog inženjera je da otkriće iz kemijskog laboratorija prenese u industriju razvijajući komercijalni kemijski proces koji će stvoriti novac i neće zagadivati okoliš.

4

TEMELJNI POJMOVI U KEMIJSKOM INŽENJERSTVU

- Bilanca
- Temeljna načela
- Fizičke veličine i jedinice
- Prikaz i analiza procesnih podataka
- Procesne varijable
- Proces

5

Bilanca



Bilanca je riječ koja dolazi iz talijanskog jezika u kojem bilancia (bilanča) znači vaga.

Primjena temeljnog načela o neuništivosti materije na kemijske procese se u kemijskom inženjerstvu naziva "**BILANCA TVARI**", a primjena kemijskog načela o neuništivosti energije "**BILANCA ENERGIJE**".

6

Temeljna načela

➤ **Zakon o neuništivosti materije:**

"Pri svim kemijskim reakcijama ukupna masa reaktivnih komponenata ostaje nepromijenjena."

Antoine Laurent Lavoisier 1785., eksperimentalno potvrdili 1908. godine njemački fizikalni kemičar Hans Landolt i 1909. godine madarski kemičar Roland Eötvös.

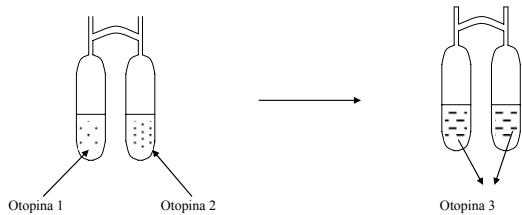
➤ **Zakon o neuništivosti energije :**

"Ukupna energija u nekom zatvorenom sustavu u kojem je onemogućena svaka izmjena energije s okolinom se ne mijenja".

J. R. Mayer 1842.

7

Temeljna načela



Landoltova posudica za dokazivanje zakona o održanju mase

8

Fizičke veličine i jedinice



➤ Osobina, svojstva, atributi čovjekove predodžbe o prirodnim pojavama se nazivaju fizičke veličine ili kraće *veličine*.

➤ Veličine su temeljni pojmovi mjerena kao duljina-*l*, vrijeme-*t*, masa-*m*, temperatura-*T*, a jedinice su načini izražavanja veličina kao metar (m) za duljinu, sekunda (s) za vrijeme.

➤ Veličina uvijek ima brojčanu vrijednost koja se naziva mjerni broj i jedinicu kao npr. kg, h, itd.

$$\boxed{\text{veličina} = \text{mjerni broj} \times \text{jedinica}}$$

9

Fizičke veličine i jedinice

Metoda pridruženja jedinica mjernim brojevima vrijednostima veličina ima slijedeće prednosti:

- ⇒ smanjuje se mogućnost nehotične zamjene mjernih brojevima vrijednostima u bilo kojem djelu računanja
- ⇒ skraćuje se računanje na jednostavan odnos koji postaje rješiv i običnim kalkulatorom
- ⇒ skraćuje se posredno računanje i štedi vrijeme pri rješavanju problema
- ⇒ omogućava se logičan pristup problemu koji je jednostavniji od pamćenja formula
- ⇒ pokazuje se fizikalno značenje mernog broja .



10

Fizičke veličine i jedinice

Oznake veličina se pišu kurzivom (italicom), a oznake jedinica običnim slovom.

Veličina	Oznaka	Jedinica	Oznaka
Masa	<i>m</i>	kilogram	kg

11

Fizičke veličine i jedinice

Zbrajati, oduzimati ili izjednačavati se mogu samo mjerni brojevi koji imaju iste jedinice



12

Fizičke veličine i jedinice

1960. godine je internacionalna konferencija za vaganje formulirala SI (System Internationale d'Unites) sustav metričkih jedinica, koji su kao univerzalni prihvatile mnoge države među kojima i Hrvatska.

Veličine se dijele na osnovne (masa, duljina, vrijeme, temperatura, množina tvari) i izvedene (energija, sila, snaga, frekvencija, tlak itd.).

13

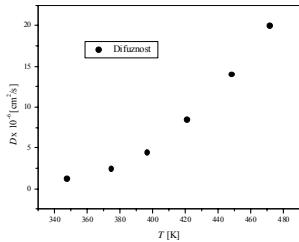


Prikaz i analiza procesnih podataka

Rezultati mjerjenja se prikazuju tablično ili grafički.

Tablica: Ovisnost difuznosti o temperaturi

T [K]	D x 10 ⁶ [cm ² /s]
374,2	2,50
396,2	4,55
420,7	8,52
447,7	14,07
471,2	19,99



14



Prikaz i analiza procesnih podataka

Procjena mjerениh podataka interpolacijom i ekstrapolacijom

linearna interpolacija između dvije točke

$$y = y_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \cdot (y_2 - y_1)$$

15



Prikaz i analiza procesnih podataka

Metoda uskladivanja (engl. «curve fitting»)

metoda najmanjih kvadrata

$$\sum_k [y_{i,mjeren} - f(x_i)_{izracunato}]^2 = \min$$

16



Prikaz i analiza procesnih podataka

Metoda uskladivanja (engl. «curve fitting»)

metoda najmanjih kvadrata

$$f(x) = a + bx$$

$$\sum a = k \bullet a$$

$$\frac{\partial \sum_k (y_i - a - bx_i)^2}{\partial a} = -2 \sum_k (y_i - a - bx_i) = 0$$

$$\sum y_i = k \bullet a + b \bullet \sum x_i$$

$$\frac{\partial \sum_k (y_i - a - bx_i)^2}{\partial b} = -2 \sum_k x_i (y_i - a - bx_i) = 0$$

$$\sum x_i y_i = k \bullet a \bullet \sum x_i + b \bullet \sum x_i^2$$

$$a = \frac{\frac{1}{k} \bullet \sum y_i \bullet \sum x_i^2 - \frac{1}{k} \bullet \sum x_i \bullet y_i \bullet \sum x_i}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i \bullet y_i - \sum y_i \bullet \sum x_i}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

17

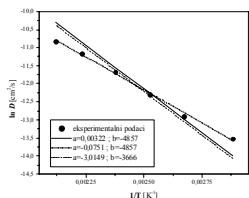


Prikaz i analiza procesnih podataka

Metoda usklajivanja (engl. «curve fitting»)

linearna procjena parametara

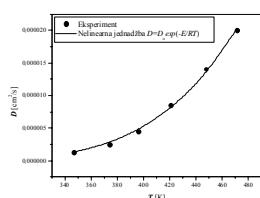
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



Slaganje eksperimentalnih podataka s jednadžbom $\ln D = \ln D_0 - E/R \cdot 1/T$.

nelinearna procjena parametara

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$



Slaganje eksperimentalnih podataka s jednadžbom $D = D_0 \cdot \exp(-E/RT)$.

18

Procesni parametri

Procesni parametri su veličine koje se ne mijenjaju tijekom provedbe procesa, a označavaju (karakteriziraju) proces.

Procesni parametri se procjenjuju na temelju mjernih podataka. Ne mijere se direktno (npr, konstanta brzine kemijske reakcije k , energija aktivacije E_a)

19

Procesne varijable

su veličine koje se mijenjaju i mjere tijekom provedbe procesa, a označavaju (karakteriziraju) proces.

MASA TVARI - m

VRIJEME - t

PROCESNE VARIJABLE, KOJE OZNAČAVAJU KEMIJSKI SASTAV TVARI : množina tvari- n , molarni udio- x ili y , maseni udio- ω , volumni udio- φ i koncentracija- c, γ .

PROCESNE VARIJABLE KOJE SE IZVODE IZ MASE I VOLUMENA: gustoća- ρ , relativna gustoća- d i specifični volumen- v .

PROCESNE VARIJABLE KOJE OZNAČAVAJU TOK TVARI: maseni protok- q , volumni protok- q_v i molarni protok- q_m

PROCESNE VARIJABLE KOJE OZNAČAVAJU STANJE PROCESA: temperatura – T i tlak - p

20

Procesne varijable

TABLICNI PRIKAZ SASTAVA TVARI

Komponenta	n (kmol) ili m (kg)	M (kg/mol)	%

21

Procesne varijable

PLIN

Sastav plina se izražava volumnim postocima obzirom na suhu bazu kada nije uračunata vodena para i obzirom na mokru bazu kada je vodena para uračunata u sastav. Za idealni plin su volumeni postotci jednaki molarnim postotcima jer 1 kmol plina koji se ponaša kao idealni pri normalnim uvjetima ima volumen 22,4 m³, pa se sastav plina često izražava molarnim postotcima

KAPLJEVINE I KRUTINE

Sastav kapljevina i krutina se obično izražava masenim postocima.

22

Procesne varijable

U svakom kontinuiranom procesu se tvar (materijal) kreće od jedne do druge točke, često između procesnih jedinica. Brzina kojom se materijal prenosi uzduž procesne linije se naziva protok.

$$\text{maseni (masa/vrijeme)} q, \quad q = \frac{m}{t} \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\text{volumni (volumen/vrijeme)} q_v, \quad q_v = \frac{V}{t} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

molarni (množina tvari/vrijeme) q_m . Molarni protok se označava i kao F_A kada se odnosi na reaktant na ulazu u reaktor

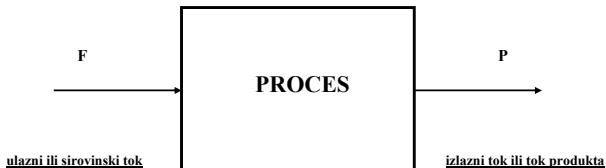
$$q_m = \frac{n}{t} \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

23

Proces

Proces je bilo koja operacija ili serija operacija u kojima dolazi do fizikalnih ili kemijskih promjena čiste tvari ili smjese tvari.

Proces se predočuje procesnom shemom



24

Proces

PODJELA PROCESA

Fizikalni i kemijski procesi ovisno o tome da li se tvari mijenjaju samo fizičke značajke (agregatno stanje, faze, temperatura itd.) ili se tvar kvalitativno mijenja kemijskom reakcijom.

Stacionarni i nestacionarni procesi ovisno o vremenskim promjenama procesnih varijabli.

Kotlasti (diskontinuirani – “šaržni”) procesi, protočni (kontinuirani) procesi i polukotlasti (procesi s dotokom, kontinuirani u nestacionarnom stanju) procesi ovisno o načinu rada.

25

Proces

STACIONARAN PROCES

Proces je stacionaran ako se procesne varijable (koncentracija, protok, temperatura, tlak itd.) ne mijenjaju s vremenom.

NESTACIONARAN PROCES

Proces je nestacionaran ako je bilo koja procesna varijabla funkcija vremena, tj. ako se mijenja s vremenom.

26

Proces

KOTLASTI – DISKONTINUIRANI PROCESI

Diskontinuirani proces koji se još naziva i šaržni proces je proces u kojemu se na početku procesa procesna jedinica napuni sirovinama, a nakon nekog vremena se iz nje prazne nastali produkti. Između vremena punjenja i pražnjenja u proces ne ulazi niti iz njega izlazi tvar odnosno materijal. Ovaj proces je po prirodi stvari nestacionaran. Kotlasti – diskontinuirani procesi se upotrebljavaju u industriji obično kada se treba proizvesti relativno mala količina produkata, a kontinuirani procesi su pogodni za velike proizvodne procese.

27

Proces

PROTOČNI – KONTINUIRANI PROCESI

Kontinuirani proces je proces u kojemu nema punjenja procesne jedinice na početku i pražnjenja na kraju procesa već tijekom samog procesa protokom tvari materijal stalno ulazi i izlazi iz procesne jedinice. Ako je ulazni protok tvari jednak izlaznom onda je proces stacionaran u protivnom je nestacionaran i polukontinuiran. Kontinuirani procesi u industriji obično rade što je moguće bliže stacionarnim uvjetima. Nestacionarnost u radu se javlja pri startanju procesa ili kada se radni procesni uvjeti promijene.

28

Proces

PROCESNA JEDINICA

Procesna jedinica je aparatura, uređaj ili dio postrojenja u kojemu se provodi jedna od operacija procesa.

Procesna jedinica može imati jedan ili više ulaznih i/ili izlaznih tokova.

29

OPĆA JEDNADŽBA ZA BILANCU TVARI

$$\text{ULAZ} - \text{IZLAZ} \pm \text{TVAR PROMIJEŃENA REAKCIJOM} = \text{AKUMULACIJA TVARI TVARI TVARI}$$

30

Oblik bilance tvari

Fizikalni proces

$$\text{ULAZ} - \text{IZLAZ} = \text{AKUMULACIJA} \\ \text{TVARI TVARI TVARI}$$

Stacionarni fizikalni proces

$$\text{ULAZ} - \text{IZLAZ} = 0 \\ \text{TVARI TVARI}$$

31

Oblik bilance tvari

Nestacionarni kemijski proces

Reaktant:

$$\begin{array}{l} \text{ULAZ} - \text{POTROŠNJA TVARI} - \text{IZLAZ} = \text{AKUMULACIJA} \\ \text{TVARI} \quad \text{REAKCIJOM} \quad \text{TVARI} \quad \text{TVARI} \end{array}$$

Produkt:

$$\begin{array}{l} \text{ULAZ} + \text{NASTANAK TVARI} - \text{IZLAZ} = \text{AKUMULACIJA} \\ \text{TVARI} \quad \text{REAKCIJOM} \quad \text{TVARI} \quad \text{TVARI} \end{array}$$

32

Oblik bilance tvari

Stacionarni kemijski proces

Reaktant:

$$\begin{array}{l} \text{ULAZ} - \text{POTROŠNJA TVARI} - \text{IZLAZ} = 0 \\ \text{TVARI} \quad \text{REAKCIJOM} \quad \text{TVARI} \end{array}$$

Produkt:

$$\begin{array}{l} \text{ULAZ} + \text{NASTANAK TVARI} - \text{IZLAZ} = 0 \\ \text{TVARI} \quad \text{REAKCIJOM} \quad \text{TVARI} \end{array}$$

33

Oblik bilance tvari

Stacionarni proces:

AKUMULACIJA = 0
TVARI

34

Tipovi bilance tvari

DIFERENCIJALNA BILANCA TVARI:

Diferencijalna bilanca tvari je bilanca koja pokazuje što se u procesu dogodilo u nekom vremenskom trenutku. Svaki član bilance se izražava brzinom. (ulaz i izlaz tvari protokom, brzinom nastajanja ili nestajanja tvari itd). Ovaj tip bilance se primjenjuje na kontinuirane procese.

35

Tipovi bilance tvari

Diferencijalna bilanca tvari kontinuiranog stacionarnog procesa bez kemijske reakcije:

$$\text{ULAZ} = \text{IZLAZ}$$

$$\text{TVARI} \quad \text{TVARI}$$

Primjer: 1000 kg/h kapljevite smjese benzena (B) i toluena (T) koja sadrži 50 % benzena se razdvaja u dvije frakcije destilacijom u destilacijskoj koloni. Maseni protok benzena u izlaznom toku - destilat D, iznosi 450 kg B/h, a toluena u ostatku L 475 kg T/h. Proces je stacionaran. Treba izračunati nepoznate izlazne protoke.

36

Tipovi bilance tvari

INTEGRALNA BILANCA TVARI :

Integralna bilanca tvari je bilanca koja pokazuje što se u procesu događalo između dva vremena. Svaki član bilance se tada izražava samo fizičkom veličinom – masom ili množinom tvari. Ovaj tip bilanci se primjenjuje na diskontinuirane, šaržne procese koji imaju početak i kraj.

37

Tipovi bilance tvari

Integralna bilanca diskontinuiranog procesa bez kemijske reakcije:

$$\begin{array}{l} \text{ULAZ} = \text{IZLAZ} \\ \text{TVARI} \quad \text{TVARI} \end{array}$$

Primjer: Otopina metanola i vode se drži u dva spremnika. U prvom otopina sadrži 40 % metanola, a u drugom 70 % metanola. Ako se 200 kg prve otopine pomiješa sa 150 kg druge koliko će se dobiti otopine i kojeg sastava?

38

Tipovi bilance tvari

UKUPNA BILANCA TVARI

BILANCA TVARI POJEDINE KOMPONENTE

39

Tipovi bilance tvari

BILANCE ATOMA:

$$n_{\text{atoma,ulaz}} = n_{\text{atoma,izlaz}}$$

BILANCE MOLEKULA:

$$n_{\text{molekula reaktanta,ulaz}} \neq n_{\text{molekula reaktanta,izlaz}}$$

40

Računanje temeljem bilanci tvari



Pri rješavanju kemijsko inženjerskih problema treba koristiti inženjersku procjenu.
Treba misliti matematički, a matematiku uzeti kao egzatnu znanost.

Riječ uspjeha pri tome je : Misli!

41



Računanje temeljem bilanci tvari

Problemi čije se rješenje temelji na bilancama tvari se svode na to da se pomoću zadanih vrijednosti nekih početnih ili ulaznih odnosno konačnih ili izlaznih procesnih varijabli izračunaju vrijednosti ostalih nepoznatih procesnih varijabli.

Rješavanje tih problema zahtjeva postavljanje i rješavanje jednadžbi kojima su matematički predložene bilance tvari, a u kojima su nepoznacice tražene procesne varijable.

Diferencijalna bilanca stacionarnih kontinuiranih procesa i integralna bilanca diskontinuiranih procesa se opisuju linearnim jednadžbama.

42



Računanje temeljem bilanci tvari

Početni problemi:

- \Leftrightarrow matematički opis fizičkog ili kemijskog procesa
- \Leftrightarrow povezivanje teorije i stvarnog problema
- \Leftrightarrow svođenje kompleksnog na jednostavniji problem
- \Leftrightarrow učenje kako si pravilno postaviti pitanje

43



Računanje temeljem bilanci tvari

ANALIZA STUPNJEVA SLOBODE:

Analiza stupnjeva slobode je postupak pri kojemu se prije početka bilo kakvih računanja treba utvrditi da li postoji dovoljno podataka o problemu, te što su nepoznanice i koliko jednadžbi se za dani problem može napisati.

Izvor jednadžbi su:

1. Bilance tvari
2. Bilance energije
3. Dodatni podatak o procesu kao npr. u procesu se upari 40% vode koja je bila u ulaznoj komponenti A ili konverzija reaktanta A u procesu je 85 %.
4. Fizičko ograničenje kao npr. da je suma molarnih udjela svih tvari jednaka 1. ($x_A + x_B + x_C = 1$)

44



Računanje temeljem bilanci tvari

Broj stupnjeva slobode se određuje prema

$$N_{df} = N_{nepoznanica} - N_{nezavisnih\ jednadžbi}$$

Ako je $N_{df} = 0$, postoji dovoljan broj nezavisnih jednadžbi da se problem riješi.

Ako je $N_{df} > 0$, broj nepoznanica je veći od broja nezavisnih jednadžbi, te problem bez dodatnih podataka nije moguće riješiti.

Ako je $N_{df} < 0$, broj nepoznanica je manji od broja nezavisnih jednadžbi, što znači da ima previše jednadžbi koje mogu dovesti do krivog rješenja, te treba dobro ponovo analizirati sve podatke i bilance tvari.

45



Postupak rješavanja bilanci tvari

1 **Analizirati problem!** Dobro pročitati opis fizičkog ili kemijskog procesa i na temelju raspoloživih podataka označiti što je problem i što treba izračunati.

2. Nacrtati procesnu shemu i u njoj označiti sve procesne tokove, te unjeti raspoložive podatke, a one koji nedostaju pronaći u inženjerskim priručnicima ili literaturi.
3. Odabratи pogodnu bazu – temelj računanja. To treba biti onaj podatak uz pomoć kojega je problem moguće najbrže riješiti.
4. Sve procesne varijable izraziti u istim jedinicama.
5. Napisati jednadžbe za bilancu tvari. U svakom procesu je moguće napisati jednadžbu za **ukupnu bilancu tvari**, te jednadžbe za bilancu svake pojedine komponente.

Maksimalni broj nezavisnih finarnih jednadžbi za bilancu tvari u procesu bez kemijske reakcije je jednak je broju kemijskih komponenata tvari u ulaznim i izlaznim tokovima. Broj nezavisnih jednadžbi mora biti jednak broju nepoznatih procesnih varijabli da se problem može riješiti.

6. Napraviti analizu stupnjeva slobode.
7. Riješiti sustav jednadžbi i dobivene vrijednosti procesnih varijabli unjeti na procesnu shemu.

46

Rješavanje sustava linearnih jednadžbi

- Riješiti se može samo sustav nezavisnih jednadžbi

Pri procesima bez kemijske reakcije vrijedi pravilo da je broj nezavisnih jednadžbi za bilancu tvari - $N_{\text{nezavisnih jednadžbi}}$ jednak broju komponenata - N_k u procesu.

Pri procesima s kemijskom reakcijom ovo pravilo ne vrijedi.

47

Pravila pri rješavanja bilanči tvari

Ukupna masa tvari na ulazu (početku) procesa mora biti jednaka ukupnoj masi tvari na izlazu (kraju) procesa.

Masa pojedine komponente na ulazu (početku) procesa nije jednaka masi te komponente na izlazu (kraju) procesa ako ta komponenta reagira u procesu.

Množina molekula na ulazu (početku) procesa ne mora biti jednaka množini molekula na izlazu (kraju) procesa ako u procesu dolazi do kemijske reakcije.

Množina atoma na ulazu (početku) procesa mora biti jednaka množini atoma na izlazu (kraju) procesa.

48

Pravila pri rješavanja bilanci tvari

Jednakost ulaza i izlaza:

(+) ulaz = izlazu, (-) = ulaz ≠ izlazu

Bilanca	Fizička veličina kojom je izražena količina tvari u procesu	Proces bez kemijske reakcije	Proces s kemijskom reakcije
Ukupna	masa - m	+	+
Ukupna	množina tvari - n	+	-
Komponente	masa - m	+	-
Komponente	množina molekula - n	+	-
Komponente	masa atoma - m	+	+
Komponente	množina atoma - n	+	+

49

Pravila pri rješavanja bilanci tvari

Dakle možemo zaključiti da je u stacionarnim procesima bez kemijske reakcije masa tvari na ulazu ili množina tvari na ulazu jednaka masi tvari na izlazu ili množini tvari na izlazu, bez obzira da li se radi o ukupnoj bilanci ili bilanci pojedine komponente.

U stacionarnim procesima s kemijskom reakcijom je ukupna masa tvari ili masa atoma na ulazu jednaka ukupnoj masi tvari ili masi atoma na izlazu, međutim masa molekula jedne tvari na ulazu nije jednaka masi molekula te tvari na izlazu iz procesa, jer se kemijskom reakcijom tvar promjenila.

Isto tako nije ukupna množina tvari na ulazu jednaka ukupnoj množini tvari na izlazu iz procesa, jer množina molekula neke tvari na ulazu nije jednaka množini molekula te tvari na izlazu iz procesa. Poznato je da se kemijskom reakcijom mijenja množina tvari kao npr. u reakciji vodika i dušika

50
