



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

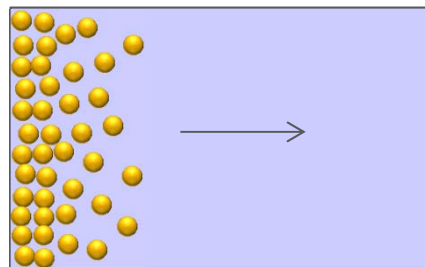


# Osnove prijenosa tvari

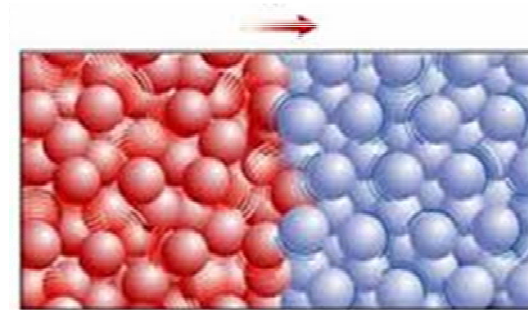
Prof. Dr. Sc. Aleksandra Sander

# Uvod

- sustav se sastoji od dvije ili više komponenti čije se koncentracije razlikuju od točke do točke → prirodna tendencija prijenosa tvari do postizanja ravnotežnog stanja
- smanjivanje razlike koncentracija



Prijenos tvari



Prijenos topline

- 
- Prijenos tvari → kretanje komponente u smjesi iz područja više koncentracije prema području niže koncentracije
  - U mnogim separacijskim procesima prijenos tvari odvija se između dvije faze kroz međufaznu površinu

## Primjer: apsorpcija

---

- Apсорpcija je toplinski separacijski proces uklanjanja ključne komponente iz plinske smjese pomoću selektivnog otapala
- Prijenos tvari (ključne komponente) iz plinske smjese prema granici faza, kroz granicu faza u kapljeviniu

- osnovni mehanizmi prijenosa tvari
  - Molekularna difuzija – slučajno spontano mikroskopsko gibanje pojedinačnih molekula u plinu, kapljevini ili čvrstoj tvari kao rezultat toplinskog gibanja
  - Turbulentna difuzija – slučajno makroskopsko gibanje fluida
  - Konvekcijski mehanizam – tok mase fluida

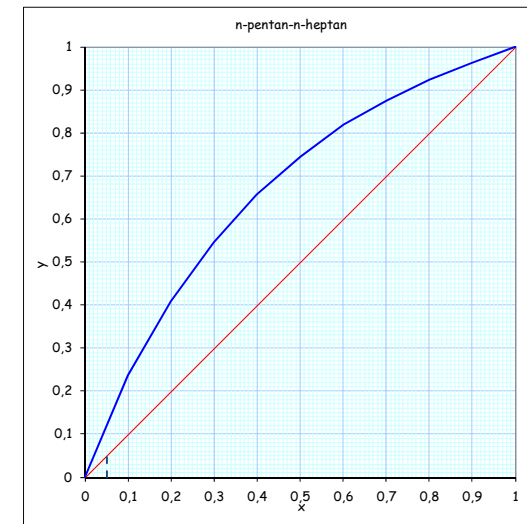
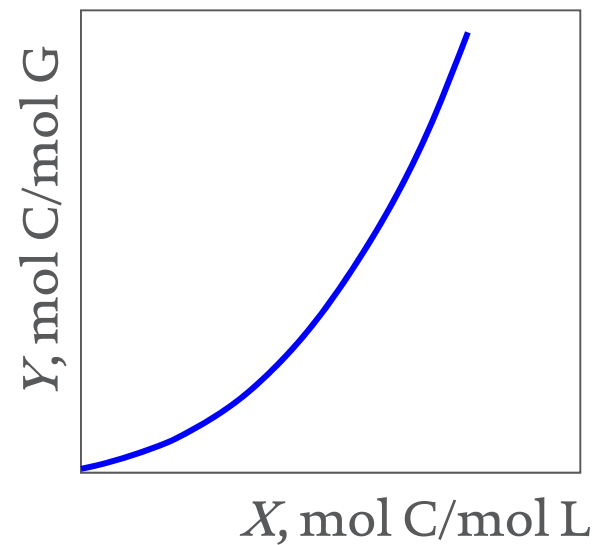
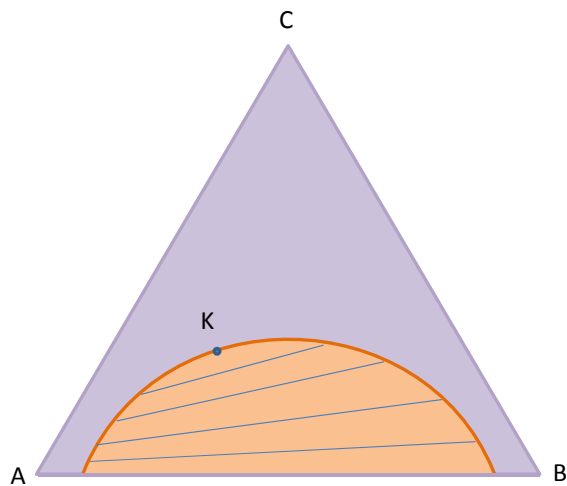
- Prijenos tvari difuzijom često uključuje prijenos različitih komponenata u suprotnim smjerovima
- Na ukupnu brzinu prijenosa tvari utječe gibanje mase fluida (konvekcija)
- Molekularna difuzija je vrlo spora u usporedbi s turbulentnom difuzijom
- Industrijski procesi: miješanje fluida u svrhu povećanja površine izmjene tvari

- 
- Prijenos tvari molekularnom difuzijom odvija se u čvrstim tvarima ili fluidima koji miruju ili se gibaju (laminarno ili turbulentno)
  - Ako se istovremeno odvija molekularna i turbulentna difuzija njihovi se doprinosi zbrajaju a potaknute su istom pokretačkom silom

- Kada separacija uključuje dvije ili više faza stupanj separacije ovisi o (ograničen) faznoj ravnoteži
- Proces može biti kontroliran kinetički (prijenos tvari) ili termodinamički (fazna ravnoteža)
- Velike brzine prijenosa tvari → brzo postizanje stanja ravnoteže → dizajn opreme temelji se na faznoj ravnoteži



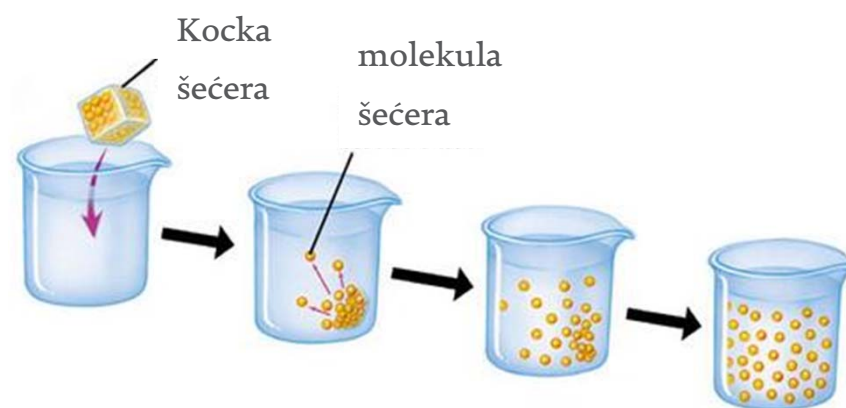
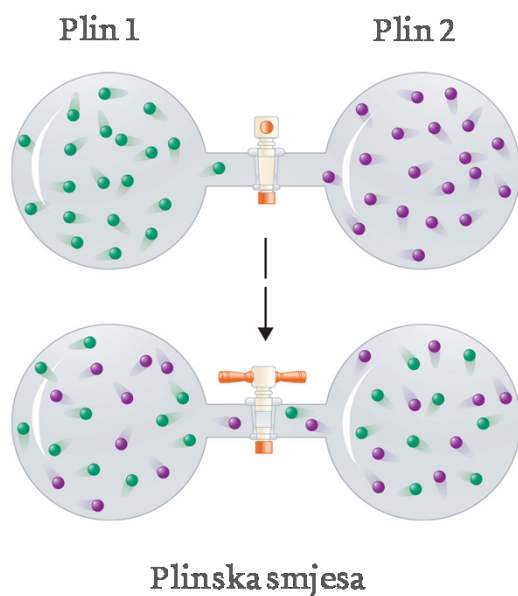
- Za međufazni prijenos tvari potrebno poznavati:
  - ravnotežu



- mehanizme prijenosa tvari koji se odvijaju

## Modeli difuzije

- Difuzija – slučajno molekularno gibanje koje teži homogenoj smjesi

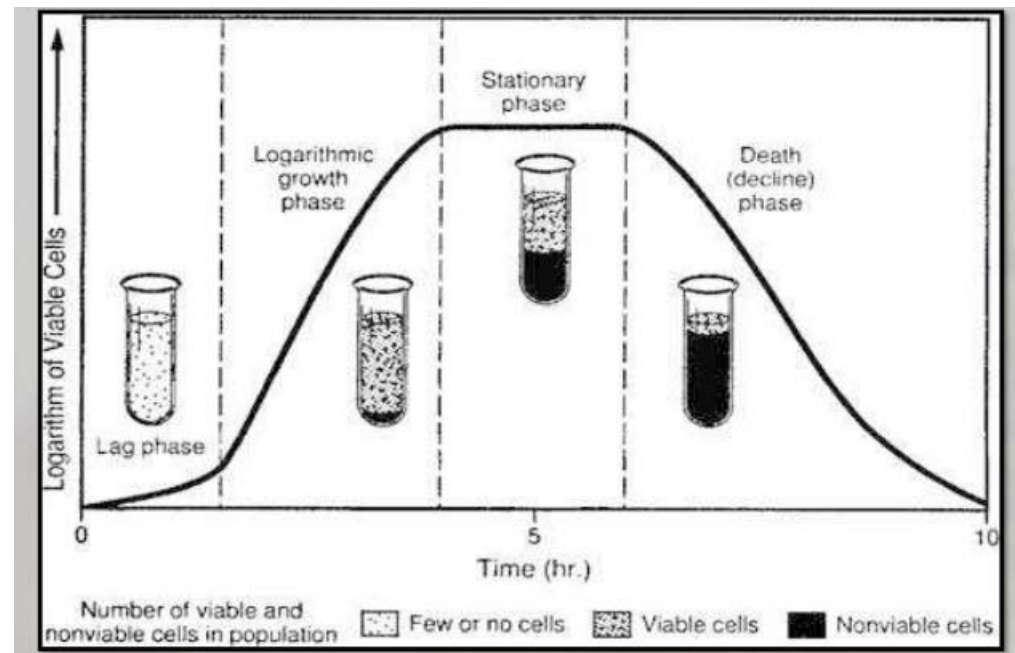


- 
- Ako se istovremeno odvija više procesa a difuzija je najsporija tada je ona odgovorna za ukupnu brzinu odvijanja procesa
  - Npr. često ograničava efikasnost komercijalne destilacije i brzine industrijskih reakcija na poroznim katalizatorima

- Kontrolira brzinu apsorpcije hranjivih tvari

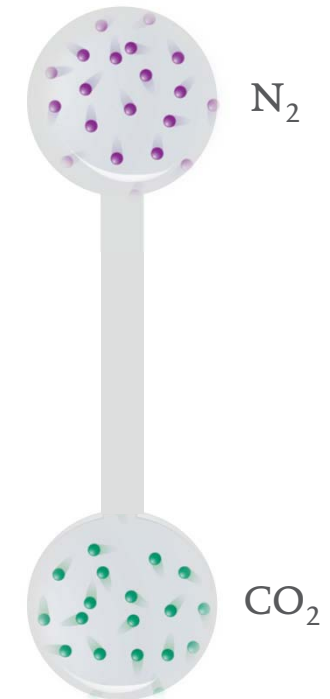
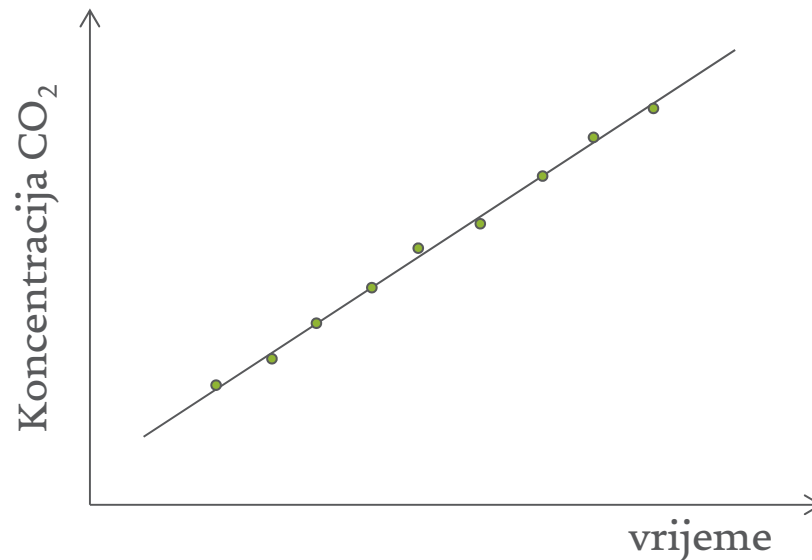


- Kontrolira brzina rasta mikroorganizama



- U plinovima i kapljevinaama brzina difuzije može biti ubrzana miješanjem
- Difuzija je i dalje ovisna o molekularnom gibanju na malim udaljenostima dok je miješanje makroskopski proces koji pomiče dijelove fluida na veće udaljenosti
- Opis difuzije uključuje matematički model koji se zasniva na zakonitostima – Fickov zakon difuzije (difuzijski koeficijent) i druga zakonitost koja uključuje koeficijent prijenosa tvari

- Zanima nas brzina miješanja plinova
- Mjeri se koncentracija  $\text{CO}_2$  u spremniku s  $\text{N}_2$  i dobiva se linearna ovisnost



- Prvi način opisa procesa: gustoća toka proporcionalna je količini uklonjenog  $\text{CO}_2$  i obrnuto proporcionalna vremenu i površini poprečnog presjeka
- Drugi način uz pretpostavku da je gustoća toka proporcionalna koncentraciji plina; konstanta proporcionalnosti jednaka je koeficijentu prijenosa tvari
- Ako se poveća put difuzije smanjit će se gustoća toka – koeficijent difuzije

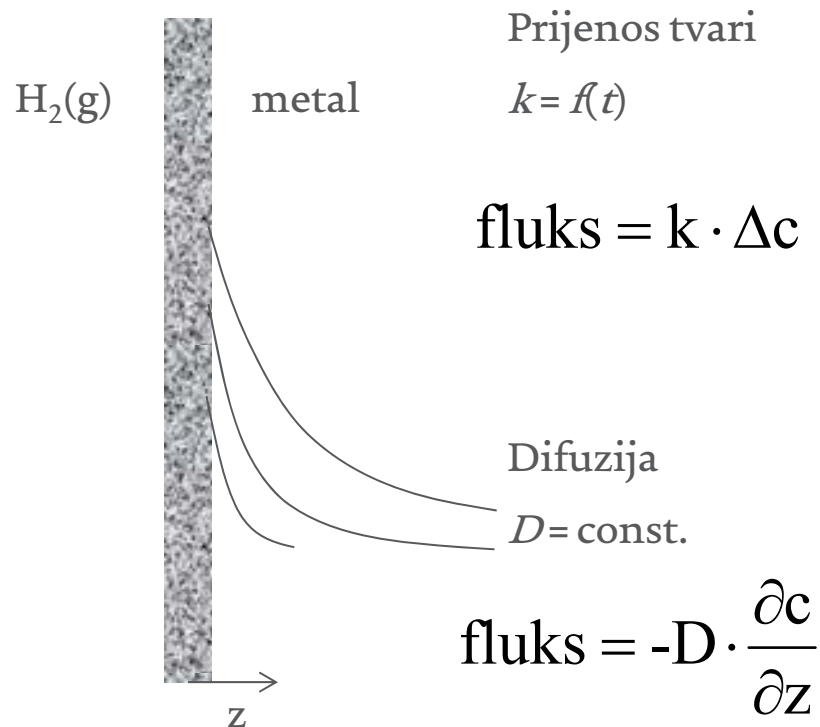


## Odabir između dva modela

---

- Podatke je potrebno opisati na najjednostavniji i najosnovniji način → upućuje na Fickov zakon → fundamentalna istraživanja kada nas zanima promjena koncentracije s vremenom i položajem
- Međutim dostupni eksperimentalni podaci diktiraju fenomenološki pristup → koeficijent prijenosa tvari

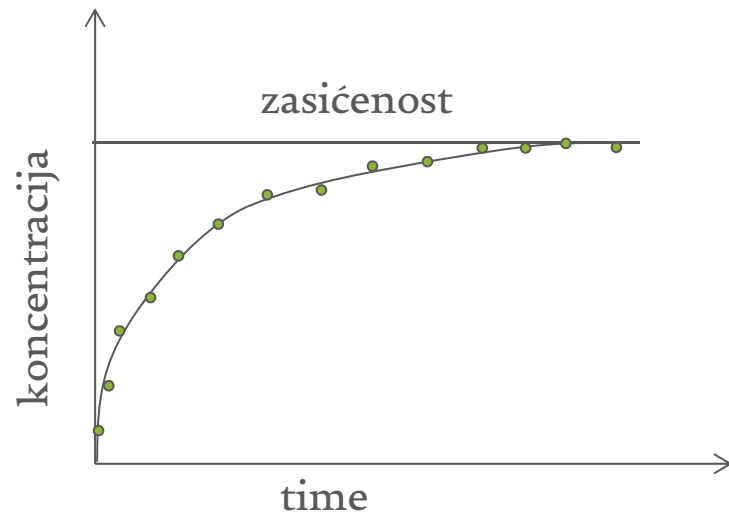
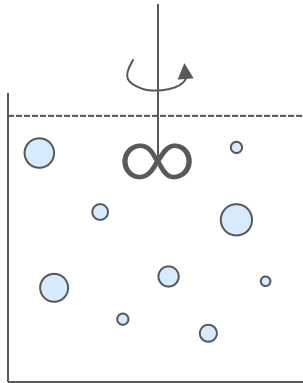
## Primjer- difuzija vodika u metal



- U ovom je slučaju model difuzije bolji jer ispravno predviđa promjenu koncentracije s vremenom i položajem



## Primjer – brzina otapanja lijeka



- Kemijska reakcija

$$\frac{dc_1}{dt} = \kappa \cdot [c_{1,zas} - c_1] \quad \kappa = konst.$$

- Prijenos tvari

$$V \cdot \frac{dc_1}{dt} = k \cdot A \cdot [c_{1,zas} - c_1] \quad k = f(n)$$

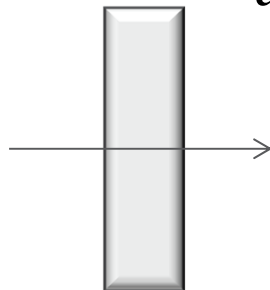
- Difuzija

$$V \cdot \frac{dc_1}{dt} = \frac{D}{\ell} \cdot A \cdot [c_{1,zas} - c_1] \quad \ell = f(n, D)$$

- Difuzija se uglavnom odvija u razrijeđenim otopinama
- Jednostavniji matematički opis
- **Thomas Graham**, difuzija u plinovima (1828-1833) i kapljevina (1850)
- → difuzija u kapljevina znatno sporija nego u plinovima
- → gustoća toka izazvana difuzijom proporcionalna je razlici koncentracija

- Adolf Fick, analogija prijenosa topline kondukcijom (Fourierovi zakoni) i prijenosa tvari difuzijom
- I Fickov zakon – stacionarna difuzija
- II Fickov zakon – nestacionarna difuzija

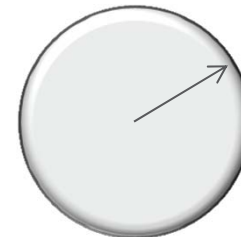
$$-j_1 = D \cdot \frac{dc_1}{dz}$$



$$-j_1 = D \cdot \frac{dc_1}{dr}$$

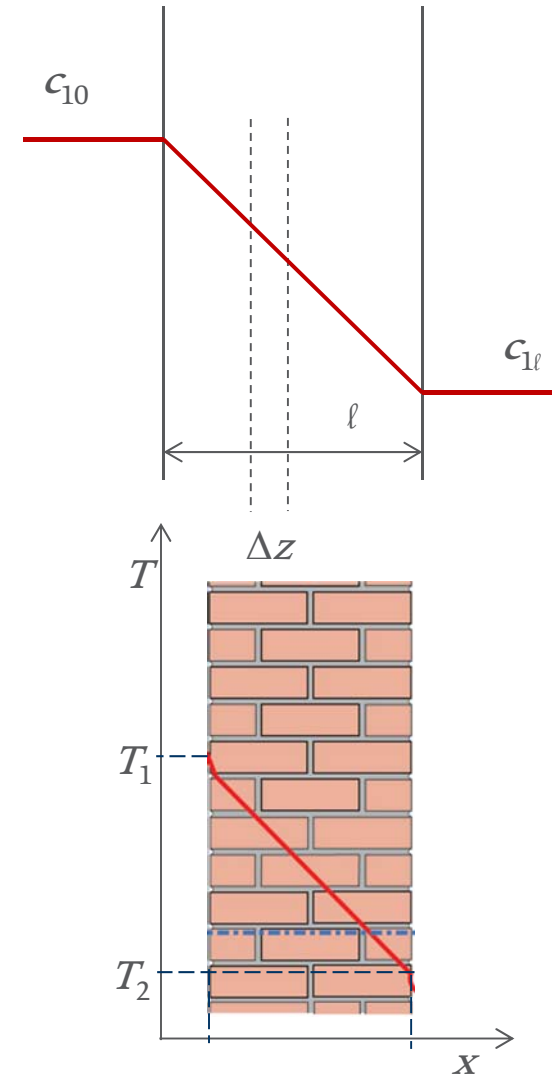


$$-j_1 = D \cdot \frac{dc_1}{dr}$$



## Stacionarna difuzija kroz tanki sloj

- Sa obje strane filma je dobro miješana otopina jedne komponente
- Difuzija u smjeru opadajuće koncentracije
- Stacionarno stanje – obje koncentracije su stalne
- Zanima nas koncentracijski profil i gustoća toka



- I Fickov zakon
- Molna gustoća toka tvari u stacionarnim uvjetima proporcionalna je razlici koncentracija i obrnuto proporcionalna udaljenosti, odnosno putu difuzije

$$-j_1 = D \cdot \frac{dc_1}{dz}$$

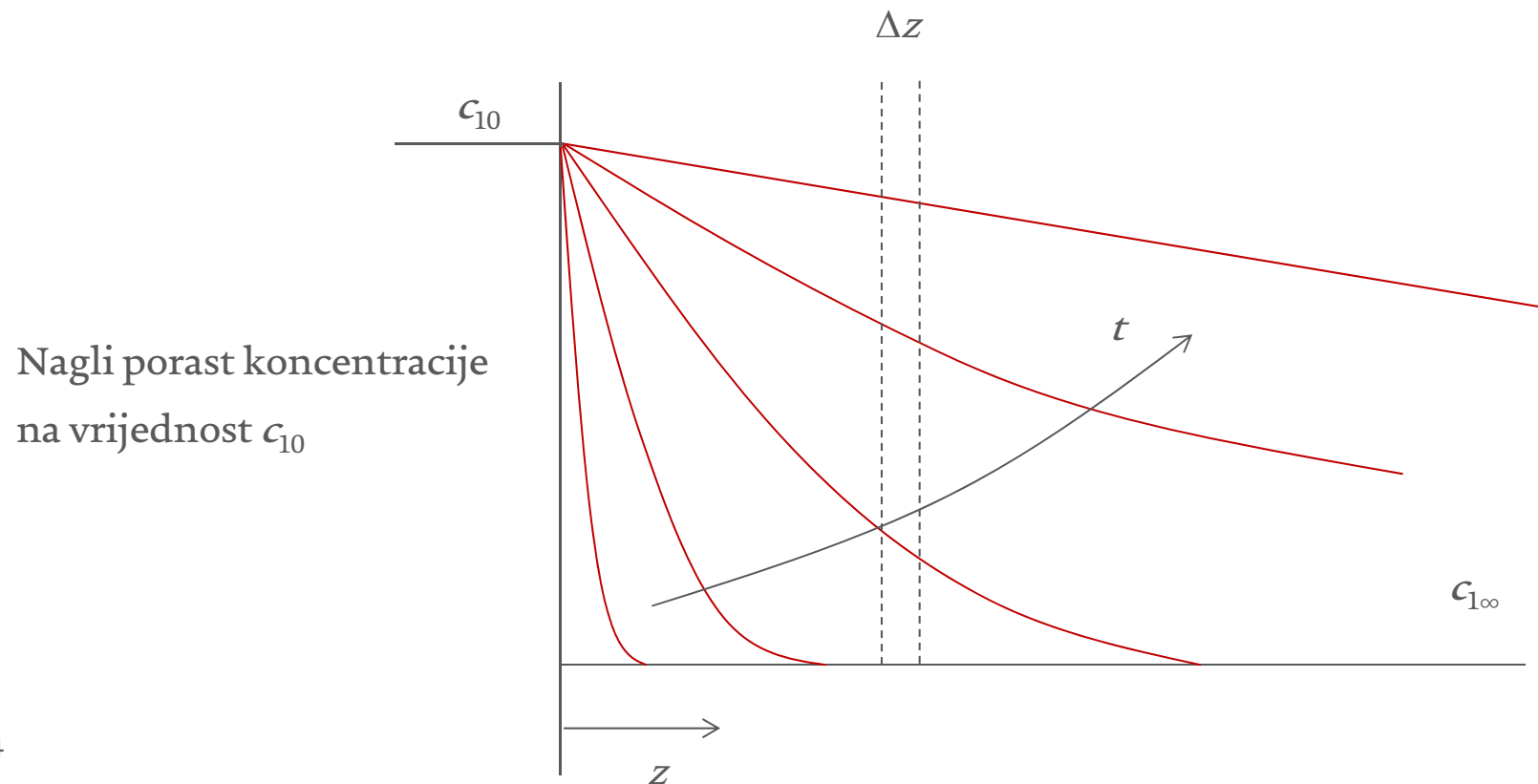
- Analitičko rješenje:

$$-j_1 = \frac{D}{\ell} \cdot (c_{10} - c_{1\ell})$$

$$q = -\frac{\lambda}{\ell} \cdot (T_1 - T_2)$$

kondukcija

- Kako se mijenja koncentracija otopine zbog promjene koncentracije na granici faza





- II Fickov zakon

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}$$

- Analitička rješenja ograničena na tijela jednostavnih geometrija i graničnih uvjeta, te konstantan difuzijski koeficijent

- rješenja se dobivaju u obliku trigonometrijskog niza koji brzo konvergira za duga vremena ili može uključivati funkcije pogreške i integrale koji su pogodni za procjenu za kratka vremena
- metodom separacija varijabli ili Laplaceovom transformacijom
- Gurney-Lurievi dijagrami daju rješenja za ploču, kuglu i dugački valjak → koriste se dijagrami za prijenos topline kondukcijom uz promjene oznaka na osima

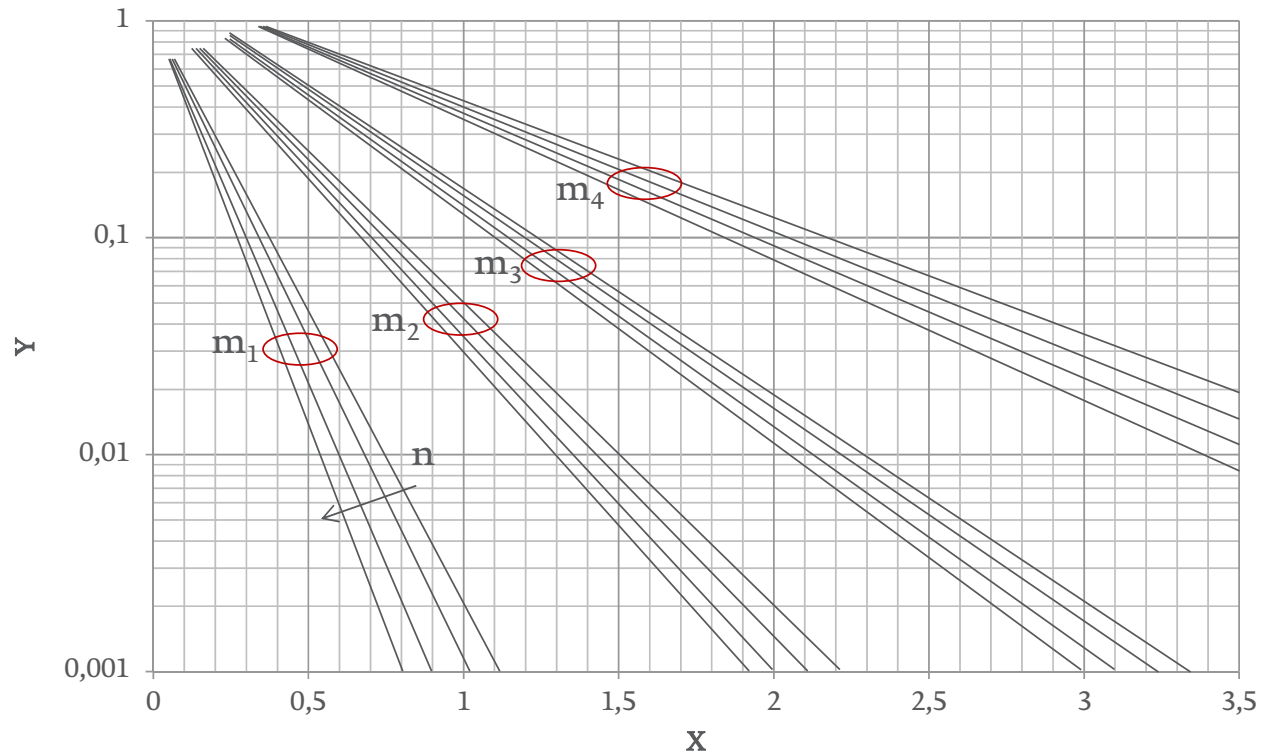
## ■ Gurney-Lurie dijagrami

$$Y = \frac{T_s - T}{T_s - T_0}$$

$$X = \frac{a \cdot t}{l^2} = Fo$$

$$m = \frac{\lambda}{\alpha \cdot l} = \frac{1}{Bi}$$

$$n = \frac{z}{l}$$



$$Y = \frac{c_{1,\infty} - c_1}{c_{1,\infty} - c_{1,0}}$$

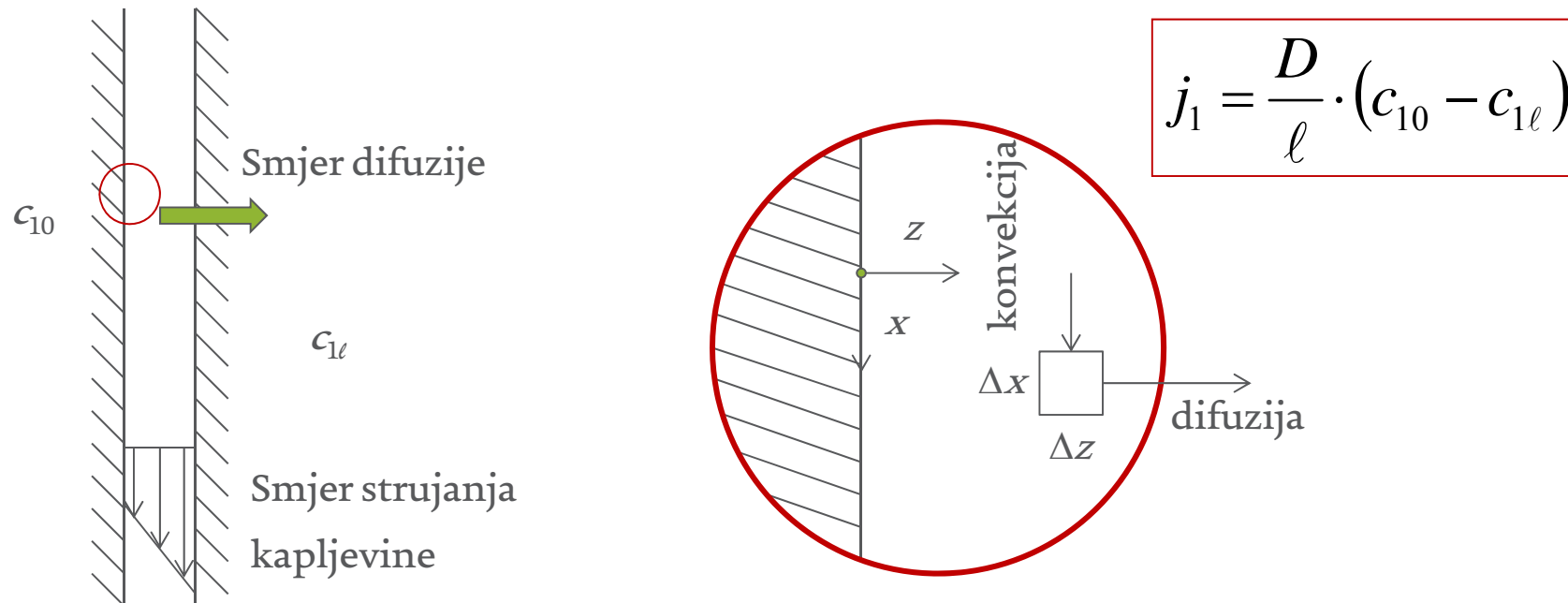
$$X = \frac{D \cdot t}{l^2} = Fo_m$$

$$m = \frac{D}{k \cdot l} = \frac{1}{Bi_m}$$

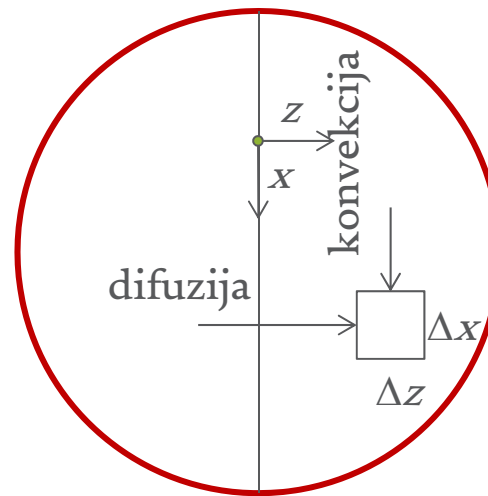
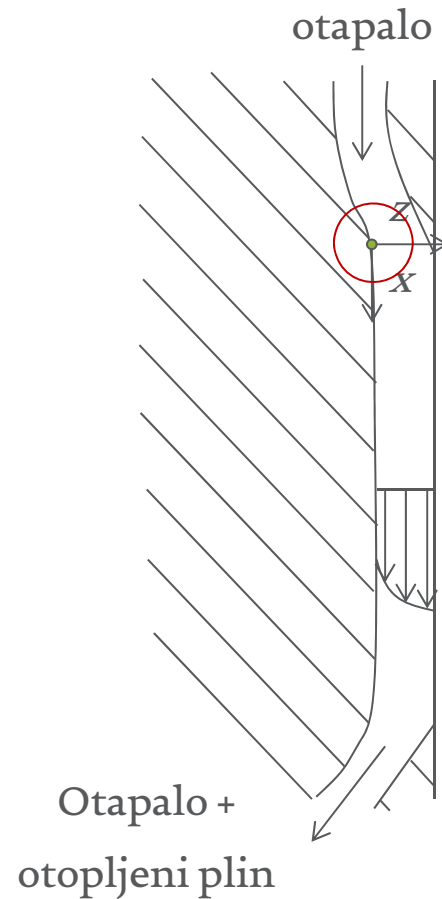
$$n = \frac{z}{l}$$

- U praksi često se prijenos tvari odvija istovremeno difuzijom i konvekcijom
- Difuzija ide u jednom smjeru a konvekcija okomito na nju
- Stacionarna difuzija u padajućem tankom sloju, difuzija u tanki sloj kapljevine i konvekcija izazvana difuzijom – osnova teorija koje opisuju istovremeni prijenos tvari difuzijom i konvekcijom

- Matematički identična difuziji kroz mirujući sloj – osnova teorije prijenosa tvari kroz tanki sloj



## Nestacionarna difuzija u padajući tanki sloj



- Tanki sloj kapljevine polagano struji prema dolje
- Plin je slabo topljiv u kapljevini
- Koliko se plina otopilo??

$$j_1|_{z=0} = \sqrt{D \cdot v_{\max}} / (\pi \cdot x) \cdot c_{1,zas}$$

- Na primjer isparavanje benzena
- $T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  – pare benzena su rijetke a ishlapljivanje je ograničeno difuzijom
- $T = 80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  – benzen vrije i struji; isparavanje je kontrolirano konvekcijom
- $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  – difuzija i konvekcija značajne

## Razdvajanje difuzije i konvekcije

- Ukupno prenesena količina tvari sastoji se od dijela prenesenog difuzijom i dijela prenesenog konvekcijom
- Ukupna gustoća toka tvari,  $n_1$ :  $n_1 = c_1 \cdot v_1$
- Ako se brzina podijeli u dva dijela, jedan za difuziju a drugi za konvekciju:

$$n_1 = c_1 \cdot (v_1 - v^a) + c_1 \cdot v^a = j_1^a + c_1 \cdot v^a$$

↓  
difuzija

↓  
konvekcija



# Stacionarna difuzija

- diferencijalna jednađba procesa i definirani granični uvjeti

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = 0$$

- jednodimenzionalni proces prijenosa tvari bez kemijske reakcije
- koncentracija i gustoća toka u funkciji su jedne koordinate

$$N_{1z} = -c \cdot D_{12} \cdot \frac{dy_1}{dz} + y_1 \cdot (N_{1,z} + N_{2,z})$$

- 
- Difuzija komponente A kroz nepokretnu komponentu B

$$N_B = 0$$

- Ekvimolarna stacionarna difuzija

$$N_A + N_B = 0$$

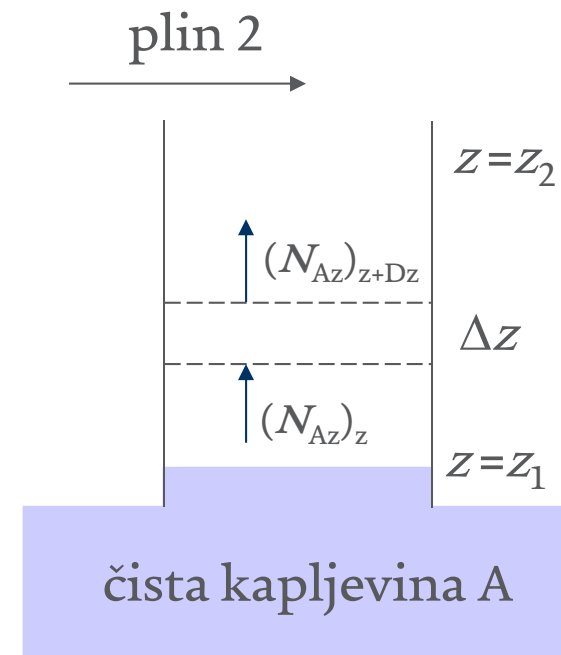
# Difuzija komponente A kroz nepokretnu komponentu B

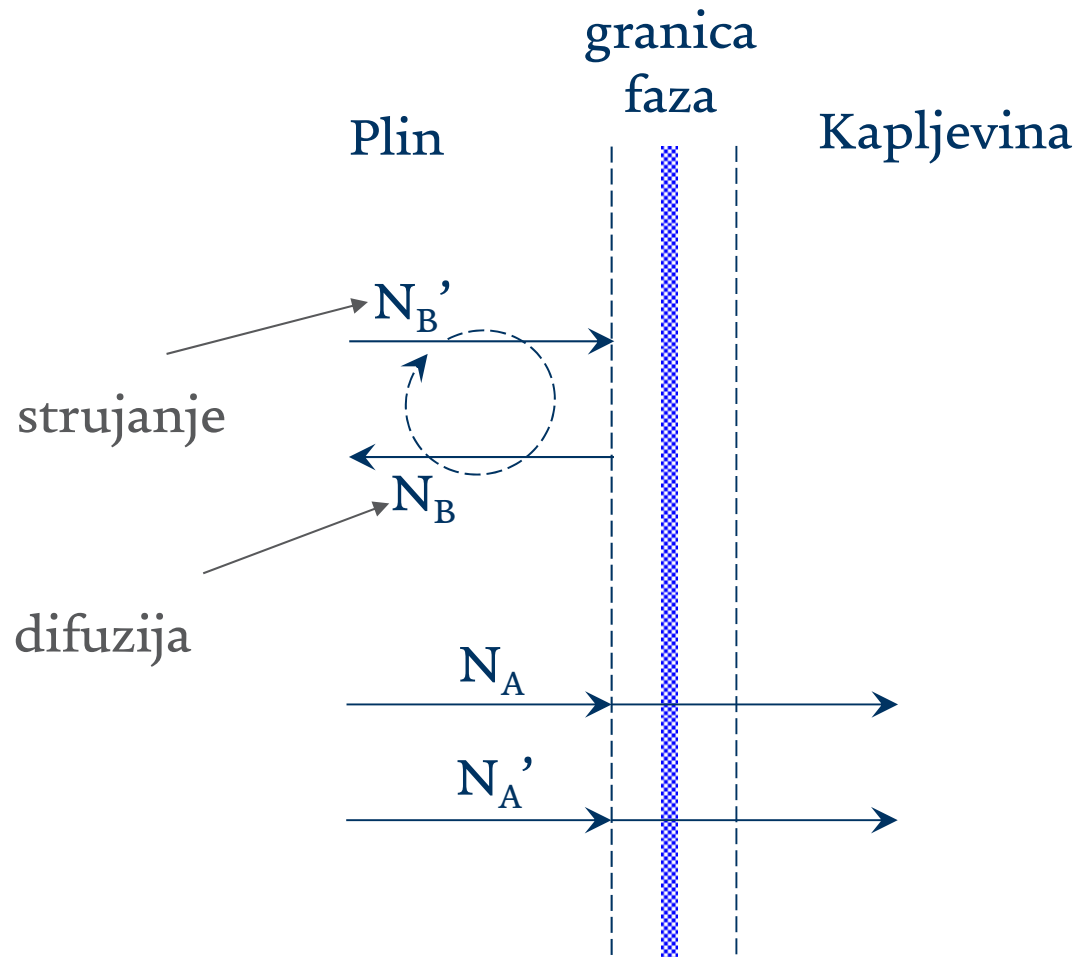
- plin netopljiv u kapljevini, kemijski inertan
- komponenta A ishlapljuje i difundira u plinsku fazu

$$N_{Az} = -c \cdot D_{AB} \cdot \frac{dy_A}{dz} + y_A \cdot (N_{A,z} + N_{B,z})$$

$$N_{B,z} = 0$$

$$N_{Az} = -\frac{c \cdot D_{AB}}{1 - y_A} \cdot \frac{dy_A}{dz}$$





- Kroz granicu faza prolazi samo komponenta A. Komponenta B ne prolazi kroz granicu faza već recirkulira unutar svoje prvobitne faze. Otpor prijenosu tvari javlja se neposredno uz granicu faza, a to je difuzijski granični sloj

- jednađba se integrira između dva granična uvjeta

$$N_{Az} \int_{z_1}^{z_2} dz = c \cdot D_{A,z} \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} - \frac{dy_A}{1 - y_A}$$

- separacijom varijabli

$$N_{A,z} = \frac{c \cdot D_{AB}}{z_2 - z_1} \cdot \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}}$$

- srednja logaritamska koncentracija komponente B:

$$y_{B,lm} = \frac{y_{B2} - y_{B1}}{\ln\left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}}\right)}$$

- za dvokomponentnu smjesu

$$y_{B,lm} = \frac{(1 - y_{A2}) - (1 - y_{A1})}{\ln\left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}}\right)} = \frac{y_{A1} - y_{A2}}{\ln\left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}}\right)}$$

- uvrštenjem u analitičko rješenje, dobiva se:

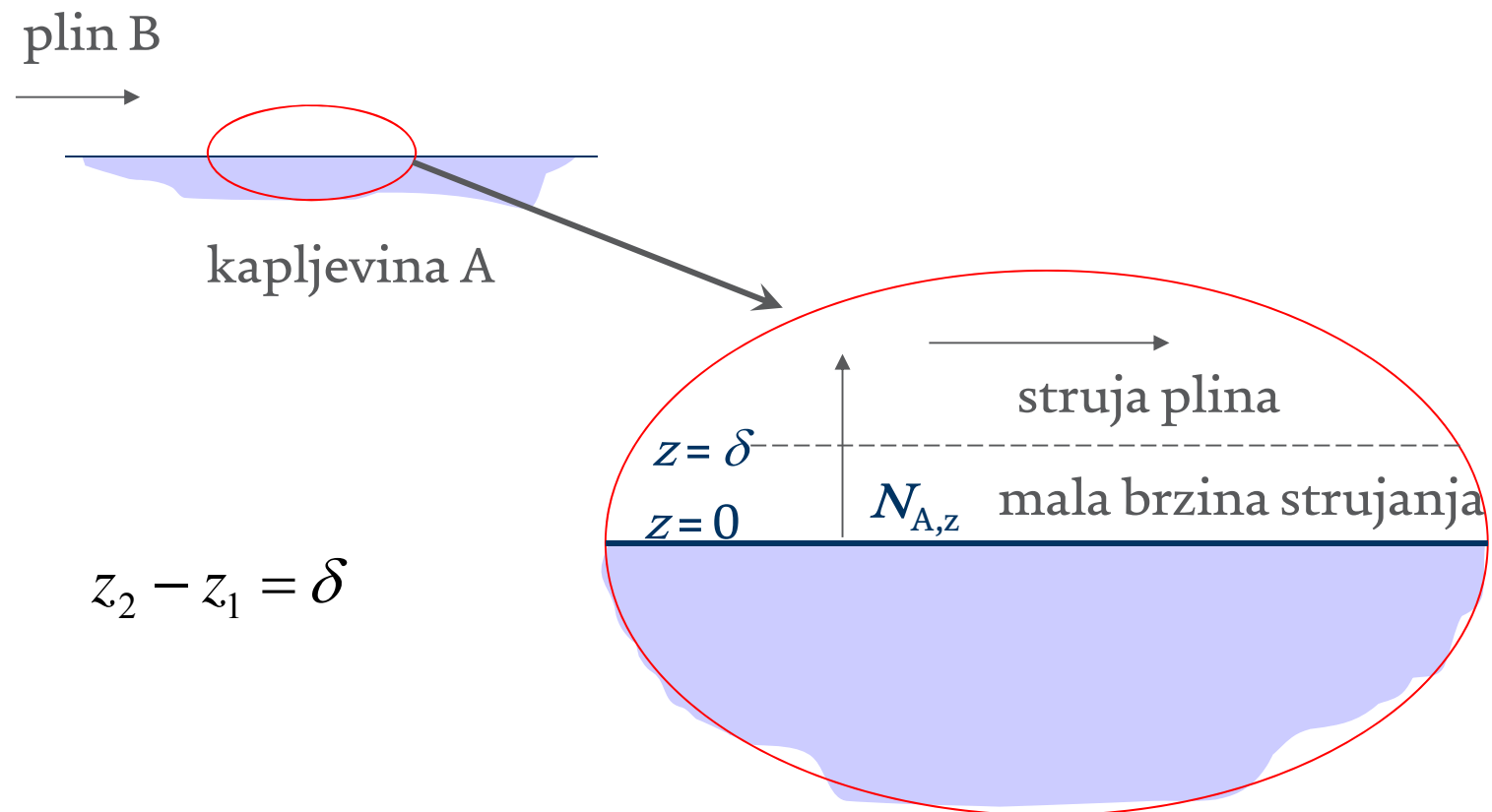
$$N_{A,z} = \frac{c \cdot D_{AB}}{z_2 - z_1} \cdot \frac{(y_{A1} - y_{A2})}{y_{B,lm}}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} \qquad y_A = \frac{p_A}{P}$$

- preko parcijalnih tlakova:

$$N_{A,z} = \frac{P \cdot D_{AB}}{R \cdot T \cdot (z_2 - z_1)} \cdot \frac{(p_{A1} - p_{A2})}{p_{B,lm}}$$

- dobivena se jednačba koristi za definiranje koeficijenta prijenosa tvari:





- koeficijent prijenosa tvari može se izraziti preko difuzijskog koeficijenta

$$N_{A,z} = \frac{P \cdot D_{AB}}{R \cdot T \cdot \delta \cdot p_{B,lm}} \cdot (p_{A1} - p_{A2})$$

$$N_{A,z} = \frac{k_c}{R \cdot T} \cdot (p_{A1} - p_{A2})$$

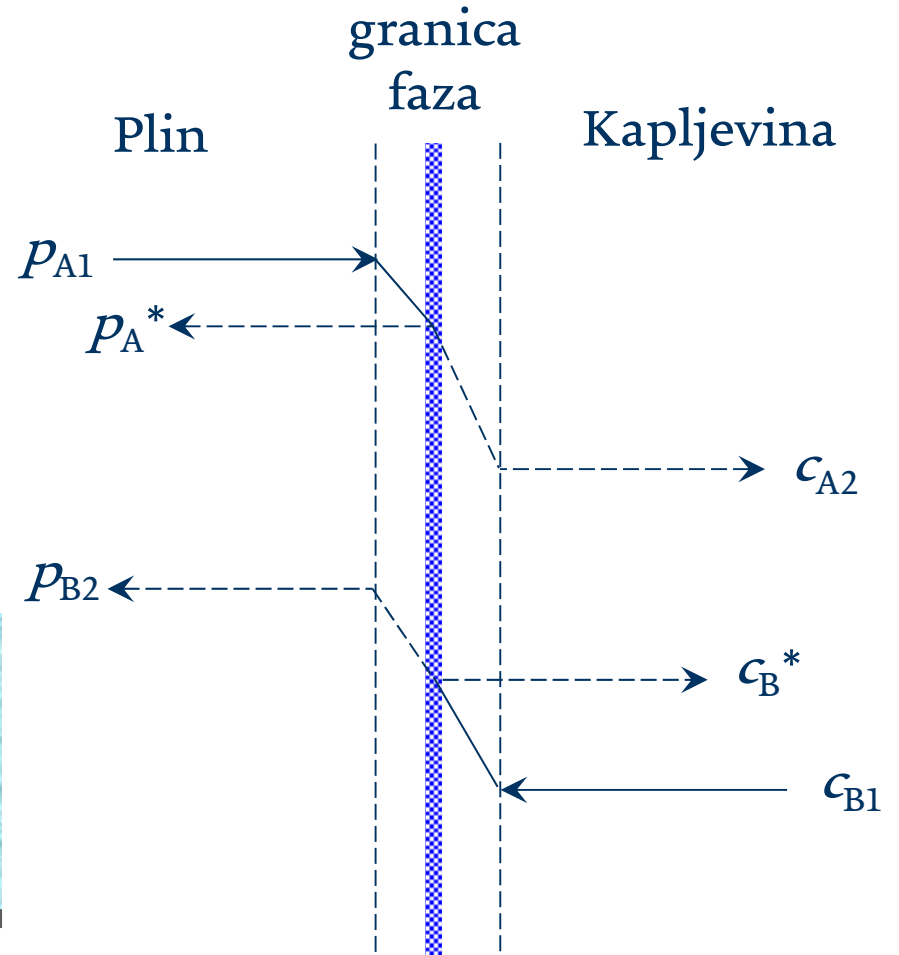
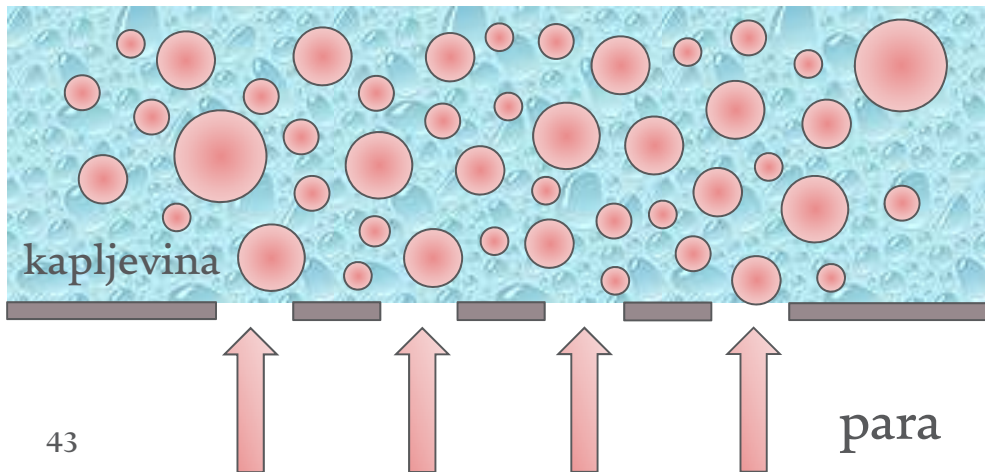
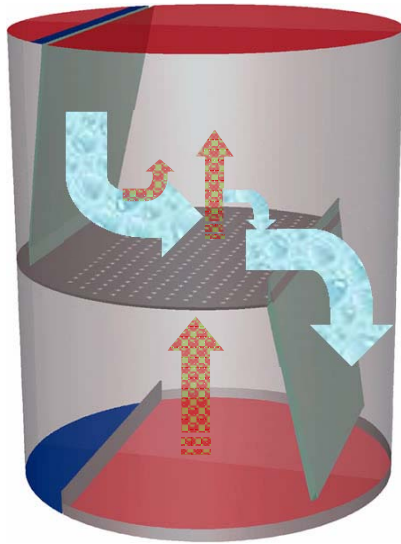
$$k_c = \frac{P \cdot D_{AB}}{\delta \cdot p_{B,lm}}$$

$$N_{A,z} = k_c \cdot (c_{A1} - c_{A2})$$

# Ekvimolarna protustrujna difuzija

- npr. kod destilacije dvokomponentne smjese sličnih latentnih toplina isparavanja
- gustoća toka jedne komponente jednaka je ali suprotnog smjera gustoći toka druge komponente

$$N_A = -N_B$$



$$N_{Az} = -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dz} + y_A \cdot (N_{A,z} + N_{B,z})$$

- uz: 
$$N_{A,z} = -N_{B,z}$$
- dobiva se jednačba koja opisuje ekvimolarnu protustrujnu difuziju:

$$N_{Az} = -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dz}$$

- analitičko rješenje se dobiva integriranjem uz definirane granične uvjete

$$N_{Az} = \frac{D_{AB}}{(z_2 - z_1)} \cdot (c_{A1} - c_{A2}) = D_{AB} \cdot \frac{(c_{A1} - c_{A2})}{\delta}$$

- za idealni plin:

$$N_{A,z} = \frac{D_{AB}}{R \cdot T \cdot (z_2 - z_1)} \cdot (p_{A1} - p_{A2})$$



---

# Osnove prijenosa tvari

## Koeficijent prijenosa tvari

- DIFUZIJA – proces kojim se molekule, atomi i ostale sitne čestice spontano miješaju i kreću iz područja veće u područje manje koncentracije
- Proces se može opisati pomoću Fickovog zakona i koeficijenta difuzije te preko koeficijenta prijenosa tvari što predstavlja pojednostavljeni prikaz

- Ako se difuzija analizira preko koeficijenta prijenosa tvari pretpostavlja se da su promjene u koncentraciji ograničene na mali dio volumena sustava u blizini granice faza – apsorpcija, ekstrakcija čvrsto – kapljevito (sustav je dobro izmiješan osim u blizini granice faza)
- Procesi i opis procesa znatno jednostavniji u razrijeđenim otopinama



## Koeficijent prijenosa tvari

- Prijenos tvari sa granice faza u homogenu otopinu – količina prenesene tvari proporcionalna je razlici koncentracija i površini izmjene tvari

$$\left( \begin{array}{c} \text{brzina prijenosa} \\ \text{tvari} \end{array} \right) = k \cdot \left( \begin{array}{c} \text{površina} \\ \text{izmjene tvari} \end{array} \right) \cdot \left( \begin{array}{c} \text{razlika} \\ \text{koncentracija} \end{array} \right)$$

- Koeficijent proporcionalnosti – koeficijent prijenosa tvari

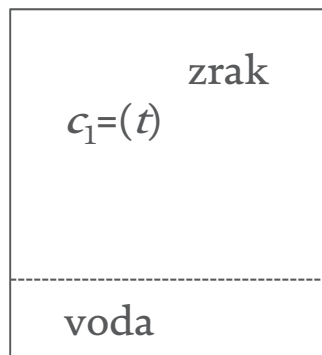
- Dijeljenjem izraza s površinom izmjene tvari dobiva se:

$$N_1 = k \cdot (c_{1i} - c_1)$$

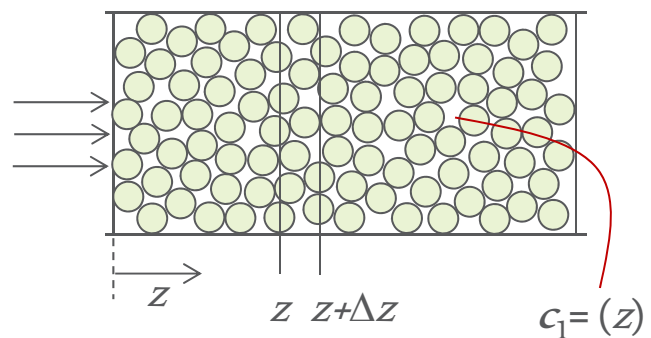
- $N_1$  – gustoća toka (fluks),  $\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
- $c_{1i}$  i  $c_1$  – koncentracija na granici faza i u masi otopine

- 
- Fizikalno značenje koeficijenta prijenosa tvari – konstanta brzina prijenosa jedne komponente sa granice faza u masu jedne faze
  - Velike numeričke vrijednosti ukazuju na veliku brzinu prijenosa tvari
  - Analogan je konstanti brzine kemijske reakcije

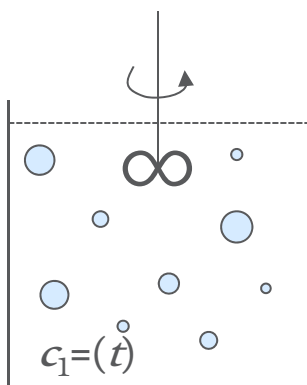
# Nekoliko jednostvnih primjera



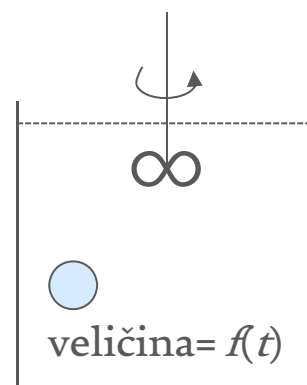
Isparavanje vode u zrak



Mirujući sloj čestica



kapljica

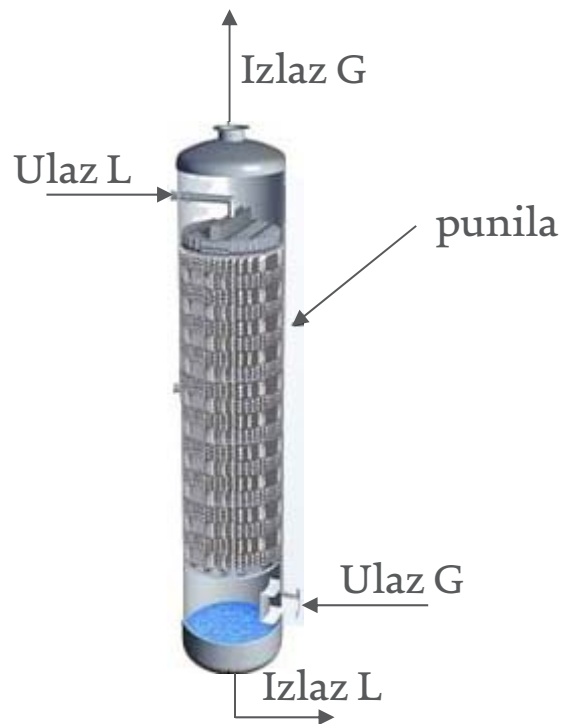


mjehurić

## Ostale definicije koeficijenta prijenosa tvari

$N_1 = k \cdot \Delta c_1$	$N_1 = k_p \cdot \Delta p_1$	$N_1 = k_x \cdot \Delta x_1$	$N_1 = k \cdot \Delta c_1 + c_1 \cdot v^0$
cm s <sup>-1</sup>	mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	cm s <sup>-1</sup>
najjednostavnije	apsorpcija	praktični proračuni	Rijetka primjena

- Gustoća toka – mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)
- Koncentracija – mol m<sup>-3</sup> (kg m<sup>-3</sup>)



- Koncentracija ovisi o visini → različite razlike koncentracija (pokretačke sile) po visini kolone
- Lokalni koeficijent prijenosa tvari
- Srednji koeficijent prijenosa tvari

## Korelacijske jednadžbe za procjenu koeficijenta prijenosa tvari

- Procjena koeficijenta prijenosa tvari korištenjem korelacijskih jednadžbi koje uključuju bezdimenzijske brojeve (značajke)
- Sh, St – sadrže koeficijent prijenosa tvari
- Sc, Le, Pr – uključuju usporedbe difuzivnosti
- Re, Gr, Pe – opisuju strujanje

- Sherwoodov broj,  $Sh$  
$$Sh = \frac{k \cdot d}{D}$$
- Omjer ukupno prenesene tvari i one prenesene difuzijom (brzina prijenosa tvari / brzina difuzije)
- Schmidtov broj,  $Sc$  
$$Sc = \frac{\nu}{D}$$
- Omjer kinematičke difuzivnosti i masene difuzivnosti
- Reynoldsov broj,  $Re$  
$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$
- Omjer inercijskih i viskoznih sila



## Opći oblik korelacijskih jednažbi

---

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot d}{D} = c \cdot \text{Re}^m \cdot \text{Sc}^n$$

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = c \cdot \text{Re}^m \cdot \text{Pr}^n$$

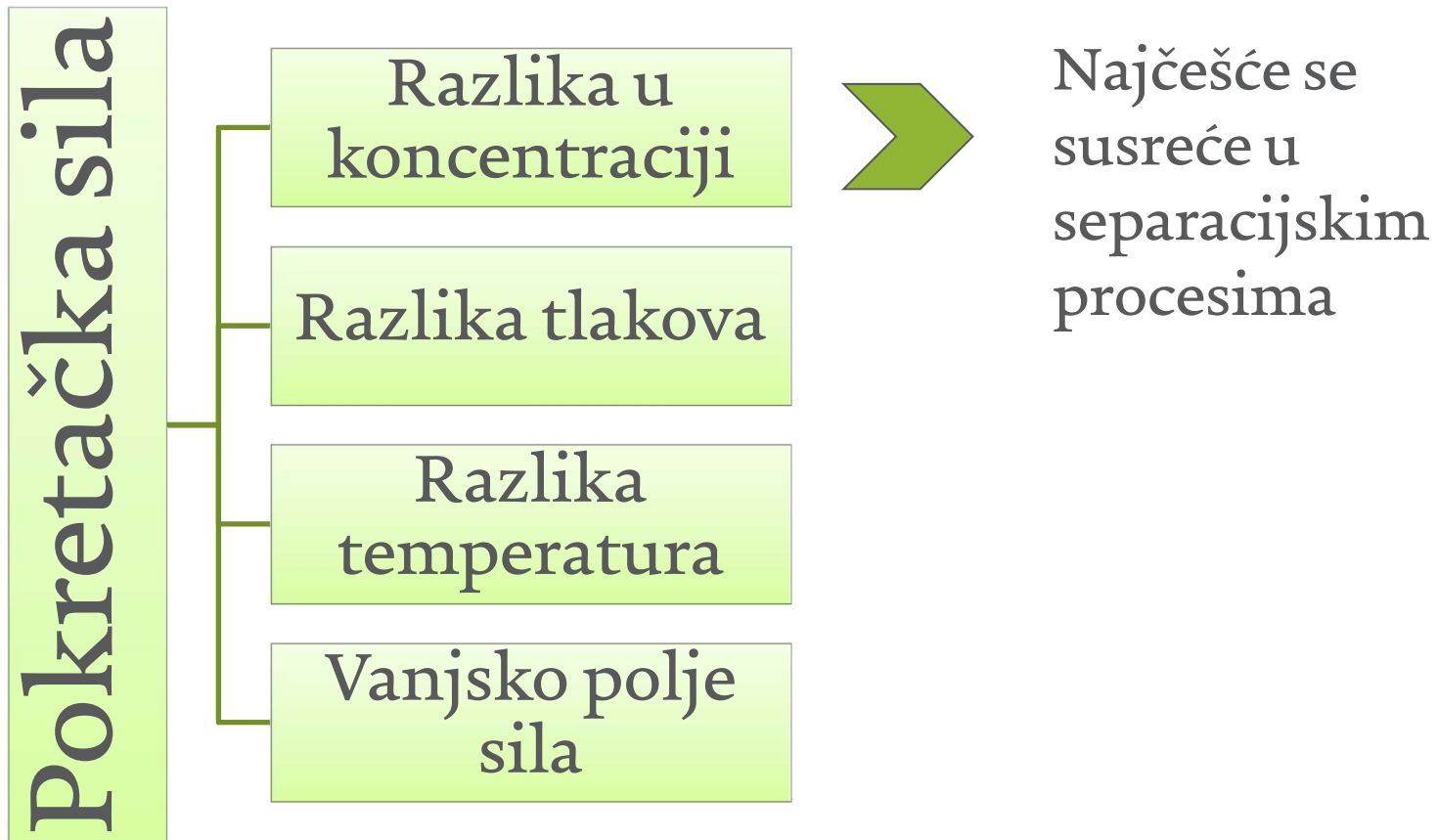
## Prijenos tvari preko međufazne površine

---

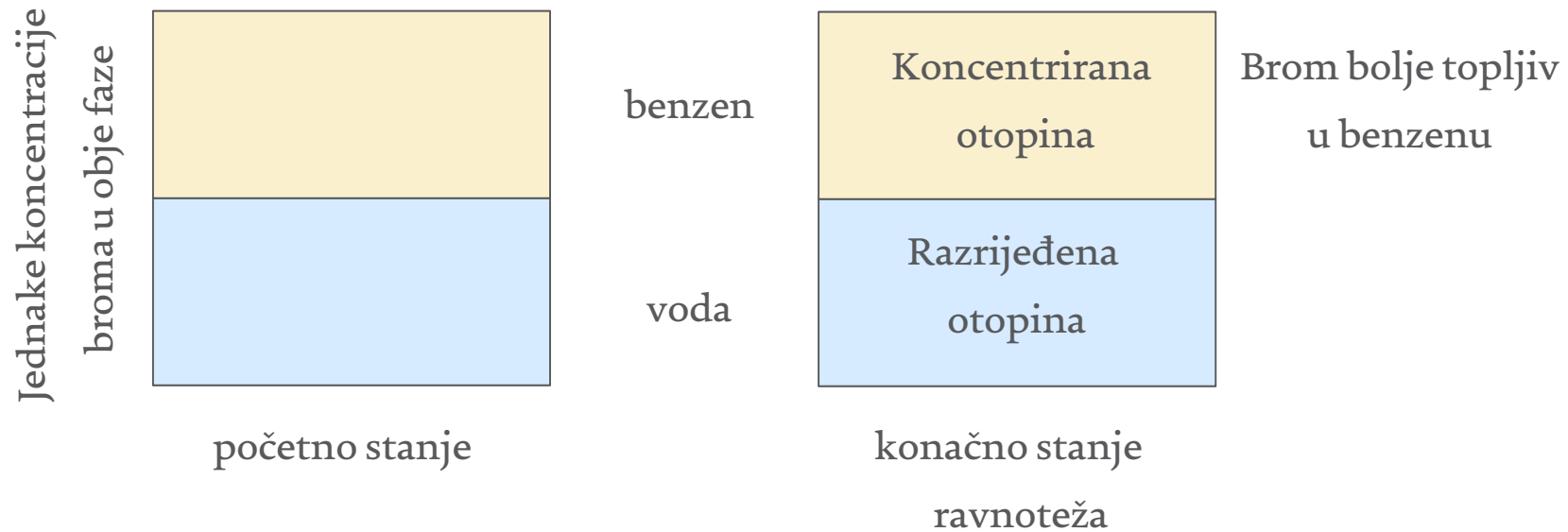
- Prijenos tvari iz jedne homogene (dobro miješane) faze u drugu preko međufazne površine
- Složen proces
- Osnovna jednađžba:  $N_1 = K \cdot \Delta c_1$
- $K$  – ukupni koeficijent prijenosa tvari
- $\Delta c_1$  – pokretačka sila

- 
- POKRETAČKA SILA
  - Za proces izmjene topline pokretačka sila između dvije faze odgovara razlici temperatura faza; ravnoteža je postignuta kada se temperature faza izjednače
  - Količina izmijenjene topline (W) proporcionalna je razlici temperatura toplog i hladnog fluida

## Pokretačka sila



- npr. ekstrakcija broma



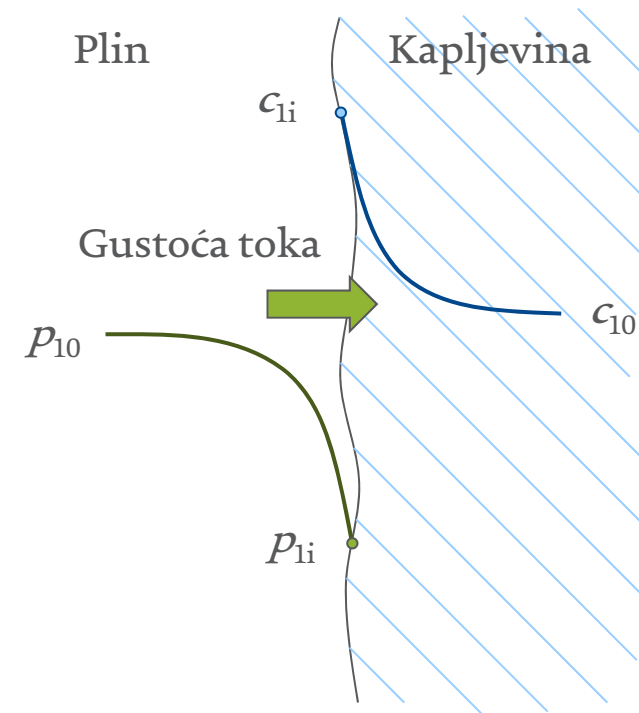
$$N_1 = K \cdot [c_{1 \text{ u benzenu}} - \beta \cdot c_{1 \text{ u vodi}}]$$

- 
- $\beta$ – koeficijent raspodjele
  - Omjer ravnotežnih koncentracija otopljene komponente u obje faze

$$\beta_i = \left( \frac{c_{i,I}}{c_{i,II}} \right)$$

## Ukupni koeficijent prijenosa tvari

- Otopljena komponenta plinske smjese difundira iz plina u kapljevinau
- Mijenja se koncentracija u obje faze  $\rightarrow$  gustoća toka ovisi o koeficijentima prijenosa tvari u obje faze



- Gustoća toka na strani plina:

$$N_1 = \underbrace{k_p}_{\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}} \cdot (p_1 - p_{1i})$$

- Gustoća toka na strani kapljevine:

$$N_1 = \underbrace{k_x}_{\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}} \cdot (x_{1i} - x_1)$$



- Na granici faza  $\rightarrow$  ravnoteža  $p_{1i} = H \cdot x_{1i}$
- H – Henryjeva konstanta (Pa)
- Izjednačavanjem izraza za gustoću toka uz uvođenje ravnotežnog omjera dobiva se izraz za koncentraciju na granici faza:

$$x_{1i} = \frac{p_{1i}}{H} = \frac{k_p \cdot p_1 + k_x \cdot x_1}{k_p \cdot H + k_x}$$

- Odnosno gustoću toka:

$$N_1 = \frac{1}{1/k_p + H/k_x} \cdot (p_1 - H \cdot x_1)$$

- pojednostavljeno, za kapljevitu odnosno plinsku fazu:

$$N_1 = K_x \cdot (x_1^* - x_1) = K_p \cdot (p_1 - p_1^*)$$

- $K_x$  i  $K_p$  – ukupni koeficijenti prijenosa tvari

$$K_p = \frac{1}{1/k_p + H/k_x} \quad K_x = \frac{1}{1/k_x + 1/(H \cdot k_p)}$$

- Ravnotežne koncentracije:

$$p_1^* = H \cdot c_{10} \quad x_1^* = \frac{p_{10}}{H}$$

- 
- Koeficijent raspodjele – ovisi o jedinicama u kojima je dana koncentracija → različite jedinice i različite numeričke vrijednosti

$$p_1 = H \cdot c_1$$

- Parcijalni tlak i molni udio

$$y_1 = \beta \cdot x_1$$

- Molni udjeli

$$c_{1G} = H' \cdot c_{1L}$$

- Molarne koncentracije