

# BILANTURI DE MATERIALE SI ENERGIE

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o Pentru proiectarea și exploatarea instalațiilor industriilor de proces este necesară cunoașterea - calitativă și cantitativă - a materialelor care circulă prin fiecare punct al instalației, în fiecare moment al funcționării acesteia.
- o Materialele sunt definite prin:
  - speciile chimice,
  - compoziția și concentrațiile soluțiilor și amestecurilor,
  - starea de agregare,
  - cantitățile sau debitele în punctele, secțiunile sau zonele care interesează.

# BILANȚUL DE MATERIALE

**Datele necesare elaborării și rezolvării bilanțurilor de materiale sunt:**

- o datele inițiale (primare) referitoare la:
  - debitul (capacitatea) instalației,
  - proprietățile materiei prime,
  - proprietățile produsului,
  - caracteristicile tehnologice specifice instalației;
- o schema tehnologică a instalației și variantele posibile ale acesteia;
- o date stoichiometrice și cinetice ale reacțiilor care decurg în instalație;
- o date asupra echilibrelor de reacție și de fază în sistemele existente în instalație.

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o Ecuația generală de bilanț de materiale este expresia legii conservării materiei:

$$\begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{intrate} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{existente} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{iesite} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{ramase} \end{bmatrix}$$

- o Termenii ecuației reprezintă **cantități** sau **debite**, exprimate prin **masa** (debitul masic)

# BILANȚUL DE MATERIALE

o Diferența:

$$A = \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{intrate} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{iesite} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{ramase} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{existente} \end{bmatrix}$$

poartă denumirea de **acumulare**.

o Pentru procesele continue, în regim staționar, acumularea este nulă:

$$\begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{intrate} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{materiale} \\ \text{iesite} \end{bmatrix}$$

# BILANȚUL DE MATERIALE

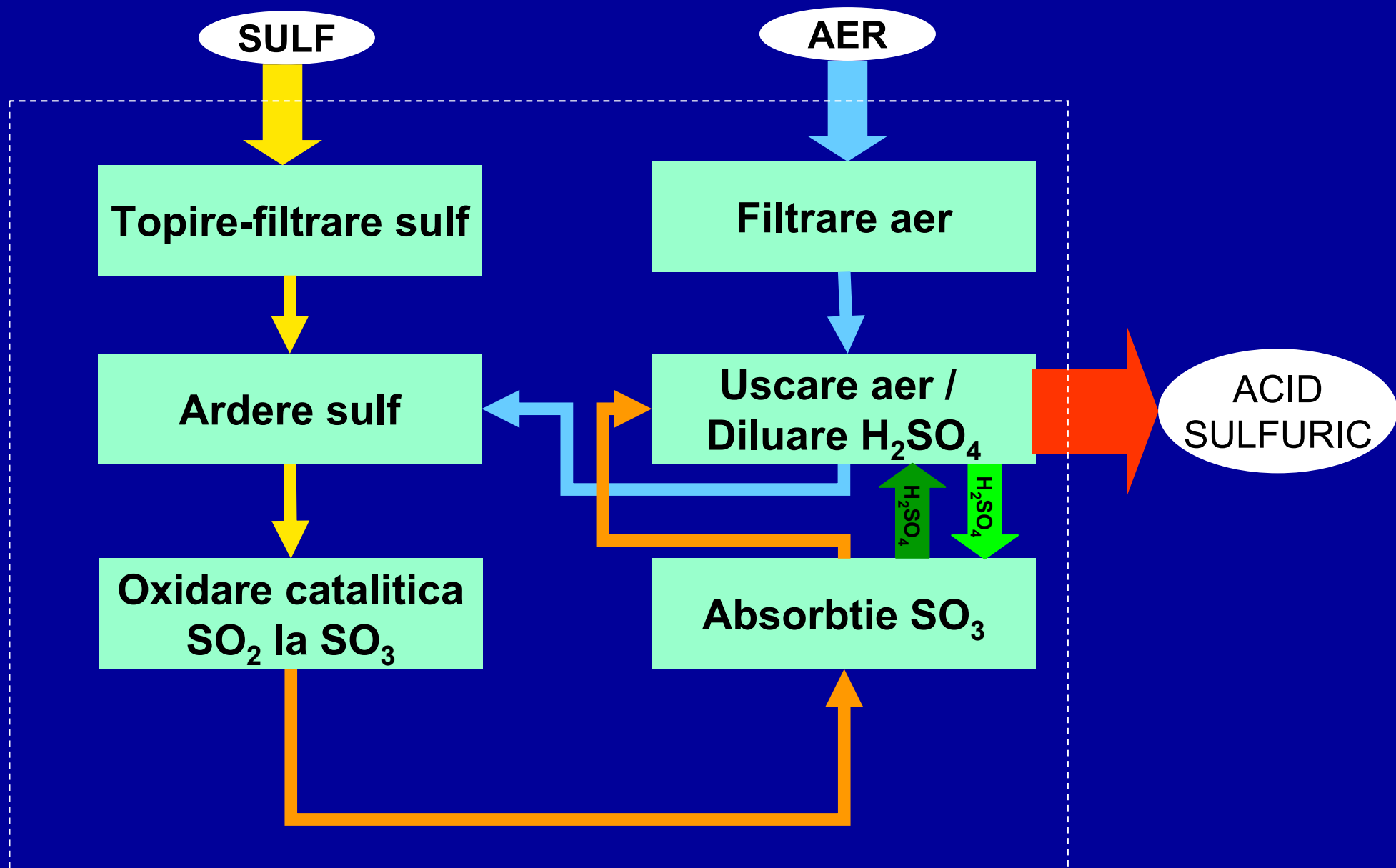
- Întocmirea bilanțului de materiale trebuie însoțită întotdeauna de precizarea:
  - incintei sau zonei din instalație la care se referă bilanțul (definirea conturului de bilanț);
  - timpului în raport cu începutul prelucrării unei șarje (numai în cazul proceselor discontinue);
  - duratei de timp pentru care se întocmește bilanțul:
    - **processe continue** - pe unitatea de timp (secundă, oră, zi, an);
    - **processe discontinue** - cant. de subst. se raportează la o șarjă și se recalculează la UM (kg, t, kmol etc.) de materie primă sau produs finit;
    - **processe în regim tranzitoriu** - bilanțurile sunt diferențiale.

# BILANȚUL DE MATERIALE

Se pot întocmi:

- o **bilanțuri generale** (totale sau globale), pentru întreaga instalație și toate materialele prezente,
- o **bilanțuri parțiale**:
  - pentru întreaga instalație, dar numai pentru un singur material;
  - pentru toate materialele, dar numai pentru o parte a instalației: un utilaj, o anumită zonă (bine definită) a unui utilaj, un element diferențial de volum dintr-un utilaj;
  - pentru un singur material și o parte a instalației (utilaj, element de utilaj, element diferențial de volum).

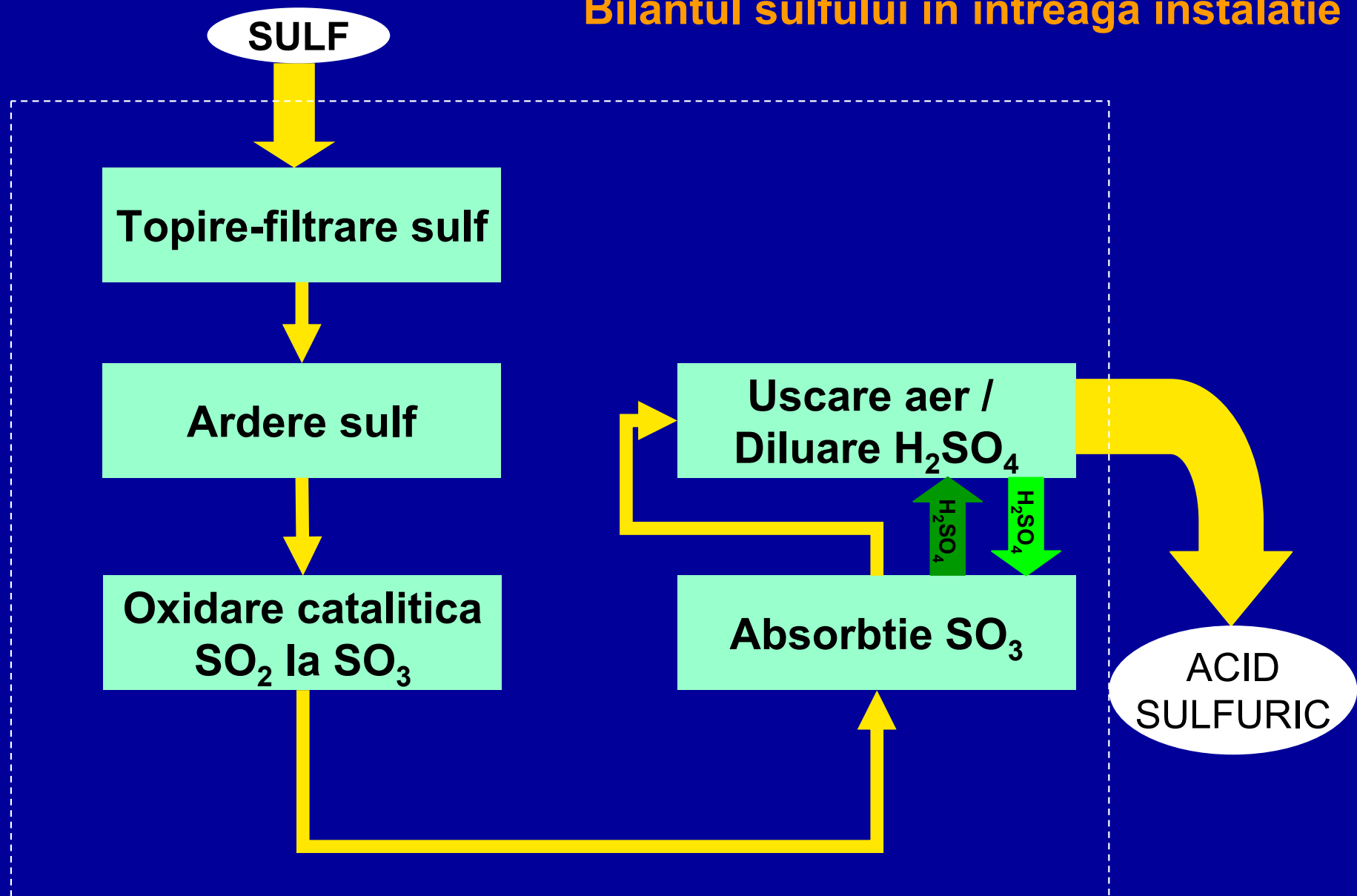
# Bilant general - exemplu





# Bilant partial - exemplu

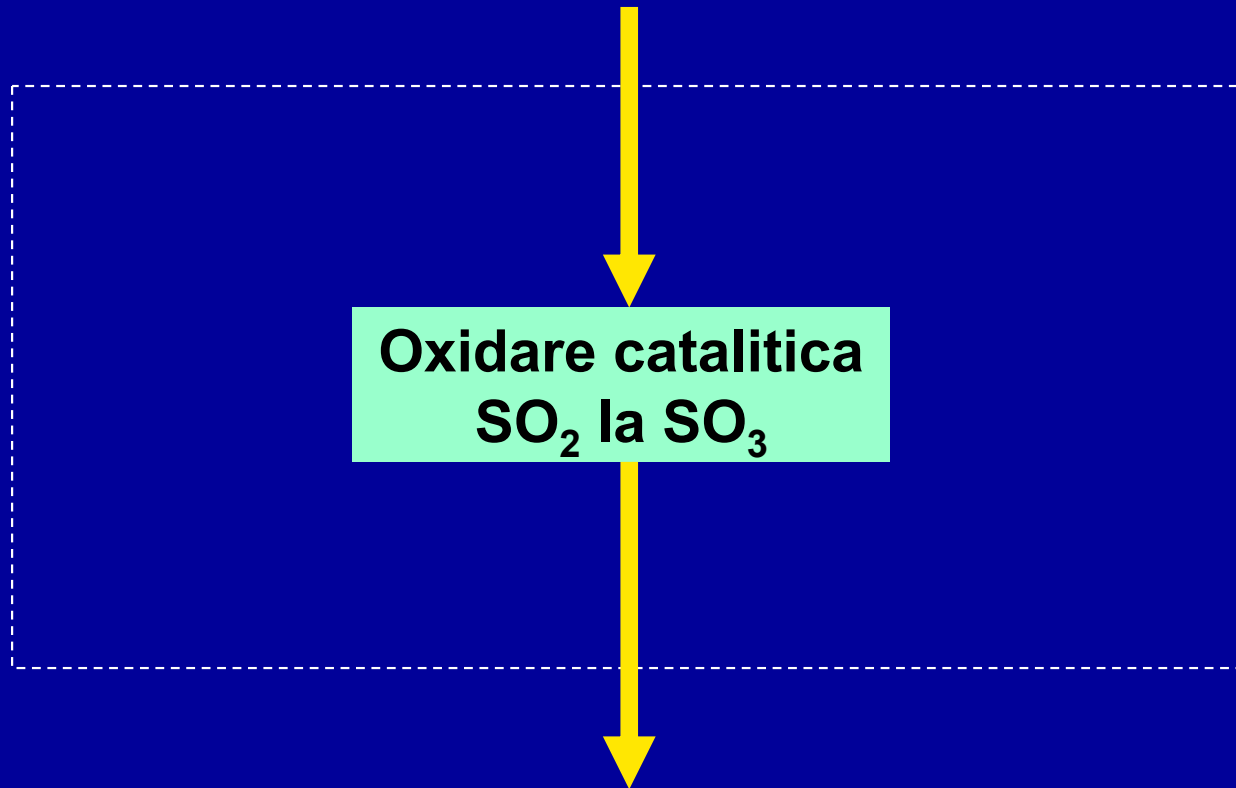
Bilantul sulfurului in intreaga instalatie



# Bilant partial - exemplu

## Bilantul tuturor materialelor in reactorul de contact

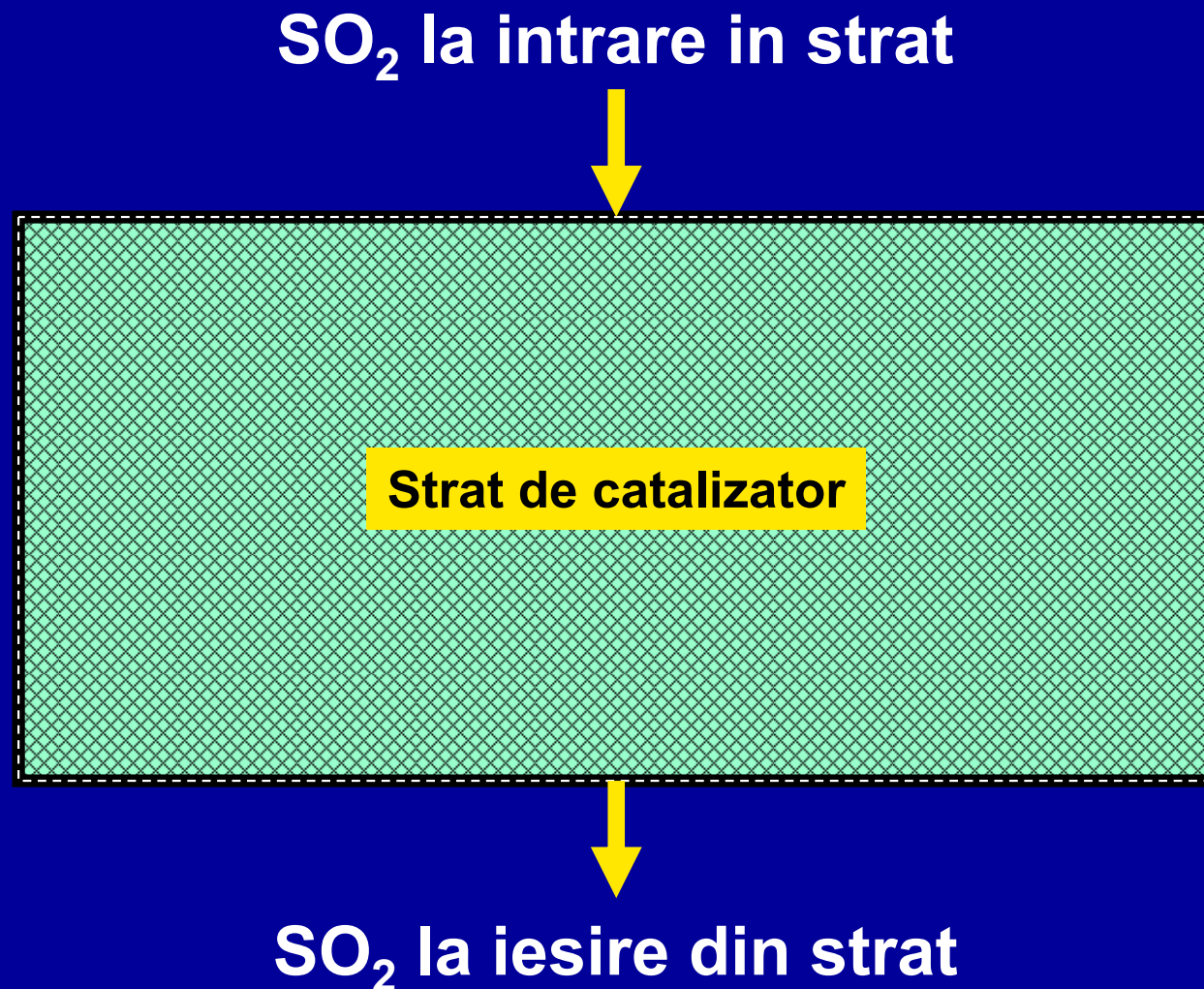
Gaze sulfuroase:  $\text{SO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{N}_2$



Gaze sulfuroase oxidate:  $\text{SO}_3$ ;  $\text{SO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{N}_2$

# Bilant partial - exemplu

Bilantul  $\text{SO}_2$  intr-un strat de catalizator din reactorul de contact



# BILANȚUL DE MATERIALE

Materialele luate în considerare în bilanțuri pot fi:

- o **specii chimice bine definite** (specii moleculare, ioni, radicali, atomi);
- o **materiale de compoziție nedefinită** (steril, reziduu, cenușă, etc.).

Cu ajutorul ecuațiilor de bilanț de materiale pot fi obținute informații precise asupra circulației materialelor pentru care determinările directe (prin cântărire sau măsurare) lipsesc sau prezintă inconveniente.

# BILANȚUL DE MATERIALE

Exprimarea compoziției masei de reacție

o **masă de reacție** = totalitatea componentelor

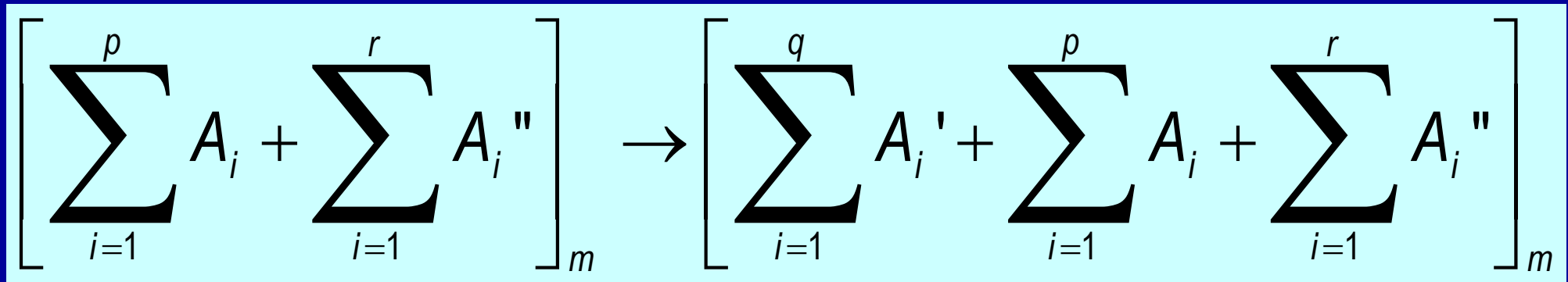
- reactanți,
- produși de reacție,
- materiale inerte,
- catalizatori

care se găsesc la un moment dat în:

- o instalație,
- un utilaj,
- o porțiune de utilaj,
- un element diferențial de volum.

# BILANȚUL DE MATERIALE

o La modul cel mai general, masa de reacție este alcătuită din "p" reactanți  $A_I$ , "q" produși de reacție  $A_I'$  și "r" inerte  $A_I''$ , ecuația caracteristică a procesului de transformare are forma:



# BILANȚUL DE MATERIALE

Compoziția masei de reacție se poate exprima prin:

- o **mărimi extensive** (număr de moli, mase, volume)
- o **mărimi intensive** (fracții molare, masice, volumice, rapoarte molare, masice, volumice, concentrații molare, masice, volumice, etc.).

# BILANȚUL DE MATERIALE

o Mărimile extensive:

$$n_{A_i} \cdots n_{A_i'} \cdots n_{A_i''} \cdots n_T$$

- exprimate în [kmol] sau [kmol/s];

$$m_{A_i} \cdots m_{A_i'} \cdots m_{A_i''} \cdots m_T$$

- exprimate în [kg] sau [kg/s];

$$V_{A_i} \cdots V_{A_i'} \cdots V_{A_i''} \cdots V_T$$

- exprimate în [m<sup>3</sup>] sau [m<sup>3</sup>/s].



# BILANȚUL DE MATERIALE

- o Mărimile extensive sunt aditive (inclusiv volumele, în cazul gazelor ideale).
- o Ca urmare:

$$\begin{aligned}n_T &= \sum_1^N n_i = \sum_{i=1}^p n_{A_i} + \sum_{i=1}^q n_{A_i'} + \sum_{i=1}^r n_{A_i''} \\m_T &= \sum_1^N m_i = \sum_{i=1}^p m_{A_i} + \sum_{i=1}^q m_{A_i'} + \sum_{i=1}^r m_{A_i''} \\V_T &= \sum_1^N V_i = \sum_{i=1}^p V_{A_i} + \sum_{i=1}^q V_{A_i'} + \sum_{i=1}^r V_{A_i''}\end{aligned}$$

# BILANȚUL DE MATERIALE

o Între mărimile extensive se stabilesc relațiile:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{respectiv} \quad n_i = \frac{V_i}{V_{Mi}}$$

în care

- $M_i$  = masele molare [kg/kmol],
- $V_{Mi}$  = volumele molare [m<sup>3</sup>/kmol]

ale componentilor "i".

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o **Mărimile intensive** = "concentrații"
- o NU depind de cantitatea de substanță din sistem.
- o Pentru amestecuri omogene (inclusiv soluții) se folosesc fracții:
  - molare
  - masice
  - volumice

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o **Fracția molară** a unui component oarecare = raportul dintre nr. de moli ai comp. ( $n_i$ ) și nr. total de moli din sistem ( $n_T$ ).
- o Pentru un sistem format din  $z$  componente, fracția molară a unui component oarecare  $i$  va fi:

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_z} = \frac{n_i}{n_T} \left[ \frac{\text{kmoli de component } i}{\text{kmoli amestec}} \right]$$

# BILANȚUL DE MATERIALE

o **Fracția masică** a unui component = raportul dintre masa de component  $i$  din amestec ( $m_i$ ) și masa totală a amestecului ( $m_T$ ):

$$\bar{X}_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_z} = \frac{m_i}{m_T} \left[ \frac{\text{kg de component } i}{\text{kg amestec}} \right]$$

# BILANȚUL DE MATERIALE

o **Fracția volumică** = raportul dintre volumul unui component oarecare  $i$  din amestec ( $V_i$ ) și volumul total ( $V_T$ ) al amestecului:

$$y_i = \frac{V_i}{V_1 + V_2 + \dots + V_z} = \frac{V_i}{V_T} \left[ \frac{\text{m}^3 \text{ de component } i}{\text{m}^3 \text{ amestec}} \right]$$

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o Pt. vapori și gaze, compoziția se poate exprima și prin presiunile parțiale ale componentelor, calculate din legea Dalton:

$$p_i = y_i \cdot P_T$$

- o În cazul gazelor și vaporilor, fracțiile (procentele) molare sunt numeric egale cu fracțiile (procentele) de volum.
- o Egalitatea nu este valabilă însă în cazul lichidelor și solidelor.

# BILANȚUL DE MATERIALE

o Se poate demonstra ușor că suma fracțiilor tuturor componentelor din sistem este egală cu unitatea:

$$\sum_{i=1}^z x_i = \frac{n_1}{n_T} + \dots + \frac{n_i}{n_T} + \dots + \frac{n_z}{n_T} = \frac{n_1 + \dots + n_i + \dots + n_z}{n_T} = \frac{n_T}{n_T} = 1$$

$$\sum_{i=1}^z \bar{x}_i = \frac{m_1}{m_T} + \dots + \frac{m_i}{m_T} + \dots + \frac{m_z}{m_T} = \frac{m_1 + \dots + m_i + \dots + m_z}{m_T} = \frac{m_T}{m_T} = 1$$

$$\sum_{i=1}^z y_i = \frac{V_1}{V_T} + \dots + \frac{V_i}{V_T} + \dots + \frac{V_z}{V_T} = \frac{V_1 + \dots + V_i + \dots + V_z}{V_T} = \frac{V_T}{V_T} = 1$$



# BILANȚUL DE MATERIALE

- o **Raportul molar** = raportul dintre nr. de moli a doi componenți dintr-un amestec.
- o Pt. un amestec cu  $z$  componenți, conc. unui comp. oarecare  $i$  se poate exprima în raport cu oricare dintre ceilalți  $(z - 1)$  componenți:

$$X_{i,1} = \frac{n_i}{n_1} \left[ \frac{\text{kmoli de component } i}{\text{kmoli de component } 1} \right]$$
$$X_{i,2} = \frac{n_i}{n_2} \left[ \frac{\text{kmoli de component } i}{\text{kmoli de component } 2} \right]$$
$$\vdots$$
$$X_{i,z} = \frac{n_i}{n_z} \left[ \frac{\text{kmoli de component } i}{\text{kmoli de component } z} \right]$$

Acest mod de exprimare a concentrației se utilizează frecvent în calculul operațiilor de **EXTRACȚIE**.

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o **Raportul masic** = raportul dintre masele a doi componenți dintr-un amestec.
- o Pt. un amestec cu  $z$  componenți, se pot scrie următoarele rapoarte masice pentru un comp.  $i$  în raport cu oricare dintre ceilalți  $(z - 1)$  comp.:

$$\begin{aligned}\bar{X}_{i,1} &= \frac{m_i}{m_1} \left[ \frac{\text{kg de component } i}{\text{kg de component } 1} \right] \\ \bar{X}_{i,2} &= \frac{m_i}{m_2} \left[ \frac{\text{kg de component } i}{\text{kg de component } 2} \right] \\ &\vdots \\ \bar{X}_{i,z} &= \frac{m_i}{m_z} \left[ \frac{\text{kg de component } i}{\text{kg de component } z} \right]\end{aligned}$$

Acest mod de exprimare a concentrației se utilizează frecvent în calculul operațiilor de CRISTALIZARE DIN SOLUȚII BINARE .

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o **Rapoarte volumice** - Fie  $V_1, V_2, \dots, V_i, \dots, V_z$  volumele componentilor 1, 2, ..., i, ..., z aflați în amestec. Concentrațiile componentului i sub formă de rapoarte volumice se scriu:

$$Y_{i,1} = \frac{V_i}{V_1} \left[ \frac{\text{m}^3 \text{ de component } i}{\text{m}^3 \text{ de component } 1} \right]$$

$$Y_{i,2} = \frac{V_i}{V_2} \left[ \frac{\text{m}^3 \text{ de component } i}{\text{m}^3 \text{ de component } 2} \right]$$

⋮

$$Y_{i,z} = \frac{V_i}{V_z} \left[ \frac{\text{m}^3 \text{ de component } i}{\text{m}^3 \text{ de component } z} \right]$$

# BILANȚUL DE MATERIALE

Trecerea de la **fracții** la **rapoarte** și invers se face cu relații de forma:

$$x_i = \frac{X_i}{1 + X_i}; \quad \bar{x}_i = \frac{\bar{X}_i}{1 + \bar{X}_i}; \quad y_i = \frac{Y_i}{1 + Y_i}$$

$$X_i = \frac{x_i}{1 - x_i}; \quad \bar{X}_i = \frac{\bar{x}_i}{1 - \bar{x}_i}; \quad Y_i = \frac{y_i}{1 - y_i}$$

# BILANȚUL DE MATERIALE

- o În practică se mai utilizează exprimarea concentrației prin:
  - Masa sau nr de moli dintr-un component din unitatea de volum ( $\text{kg}/\text{m}^3$ , respectiv  $\text{kmol}/\text{m}^3$ ).
  - Dacă se utilizează litrul ca unitate de volum, concentrațiile se exprimă în  $\text{kg}/\text{L}$  ( $\text{g}/\text{L}$ ) sau  $\text{kmol}/\text{L}$  ( $\text{mol}/\text{L}$ ).
  - Conc. soluțiilor utilizate în analiza chimică se pot exprima și sub forma titrului, adică în  $\text{g}/\text{mL}$ .
  - Uneori concentrația soluțiilor (solubilitatea) se exprimă în grame de solut (substanță dizolvată) la 100 g solvent (dizolvant).

# EXPRIMAREA BILANȚULUI DE MATERIALE

COM- PO- NENT	INTRARE (ALIMENTARE)					IEȘIRE (EVACUARE)				
	kmol [kmol/s]	kg [kg/s]	m <sup>3</sup> [m <sup>3</sup> /s]	Fracții molare	Fracții masice	kmol [kmol/s]	kg [kg/s]	m <sup>3</sup> [m <sup>3</sup> /s]	Fracții molare	Fracții masice
$A_i$	$n_{A_i}^a$	$m_{A_i}^a$	$V_{A_i}^a$	$x_{A_i}^a$	$\bar{x}_{A_i}^a$	$n_{A_i}^e$	$m_{A_i}^e$	$V_{A_i}^e$	$x_{A_i}^e$	$\bar{x}_{A_i}^e$
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
$A_{i'}$	$n_{A_{i'}}^a$	$m_{A_{i'}}^a$	$V_{A_{i'}}^a$	$x_{A_{i'}}^a$	$\bar{x}_{A_{i'}}^a$	$n_{A_{i'}}^e$	$m_{A_{i'}}^e$	$V_{A_{i'}}^e$	$x_{A_{i'}}^e$	$\bar{x}_{A_{i'}}^e$
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
$A_{i''}$	$n_{A_{i''}}^a$	$m_{A_{i''}}^a$	$V_{A_{i''}}^a$	$x_{A_{i''}}^a$	$\bar{x}_{A_{i''}}^a$	$n_{A_{i''}}^e$	$m_{A_{i''}}^e$	$V_{A_{i''}}^e$	$x_{A_{i''}}^e$	$\bar{x}_{A_{i''}}^e$
TOTAL	$n_T^a$	$m_T^a$	$V_T^a$	1	1	$n_T^e$	$m_T^e$	$V_T^e$	1	1

# EXPRIMAREA BILANȚULUI DE MATERIALE

- o **Mărimile inițiale** sunt cunoscute fie din măsurarea directă, fie din bilanțul procesului precedent.
- o Pentru determinarea **compoziției finale**, fără a efectua o analiză completă a masei de reacție, se utilizează **modelele matematice de bilanț de materiale**.

# EXPRIMAREA BILANȚULUI DE MATERIALE

- o Uneori, pentru a fi mai sugestiv, bilanțul de materiale se reprezintă sub formă grafică, cunoscută sub denumirea de *diagrama Sankey*.
- o *Diagrama Sankey* = o schemă cantitativă a fluxului tehnologic, reprezentată la scară.
- o Fazele, operațiile sau utilajele procesului = dreptunghiuri din care și spre care pornesc și sosesc fluxurile de materiale, reprezentate sub forma unor benzi colorate sau hașurate diferit.
- o Lățimea benzilor care reprezintă fluxurile de materiale este proporțională cu cantitățile de materiale care participă la fluxul tehnologic.



# EXPRIMAREA BILANȚULUI DE MATERIALE

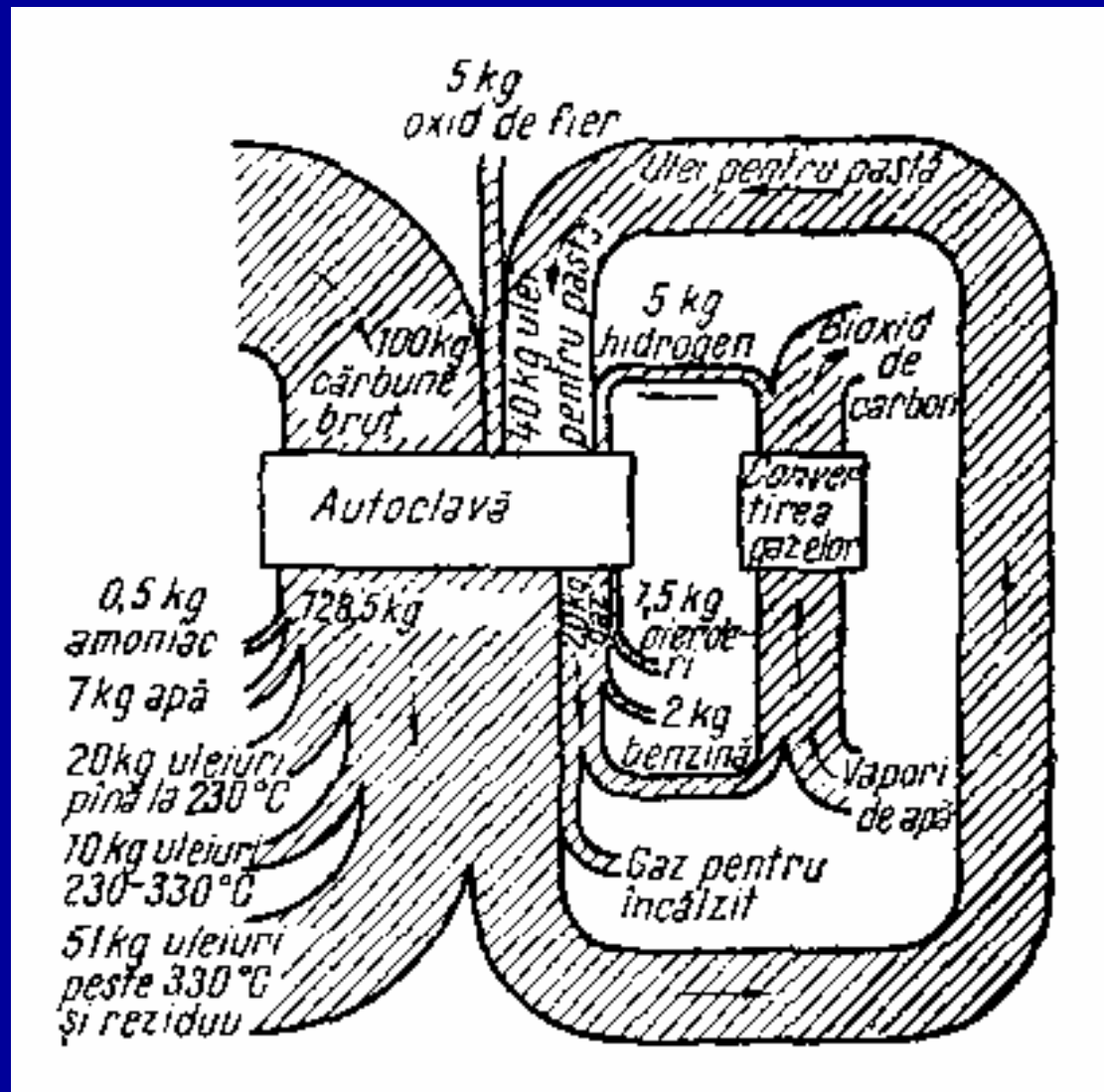
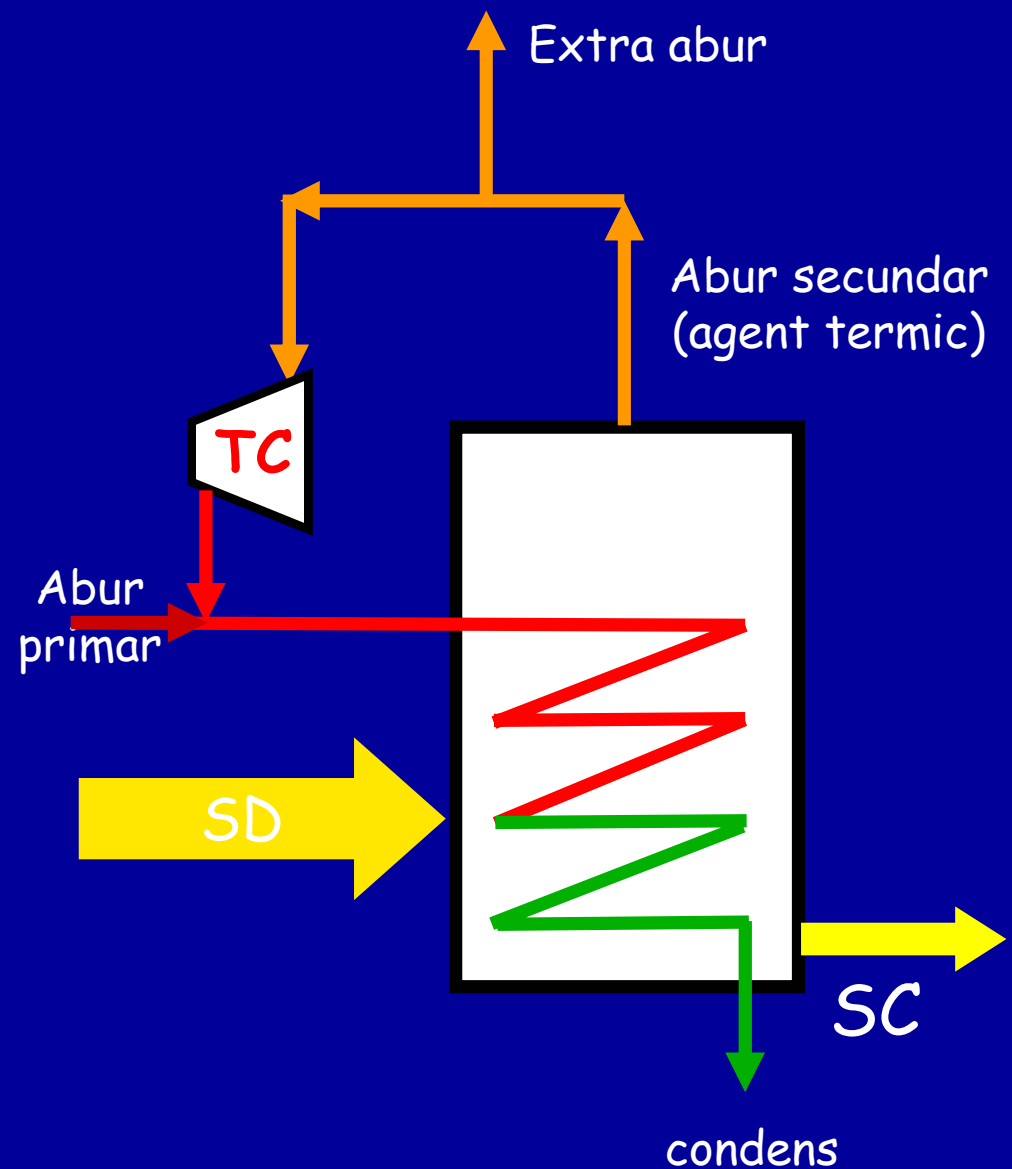


Diagrama Sankey la gazeificarea carbunilor

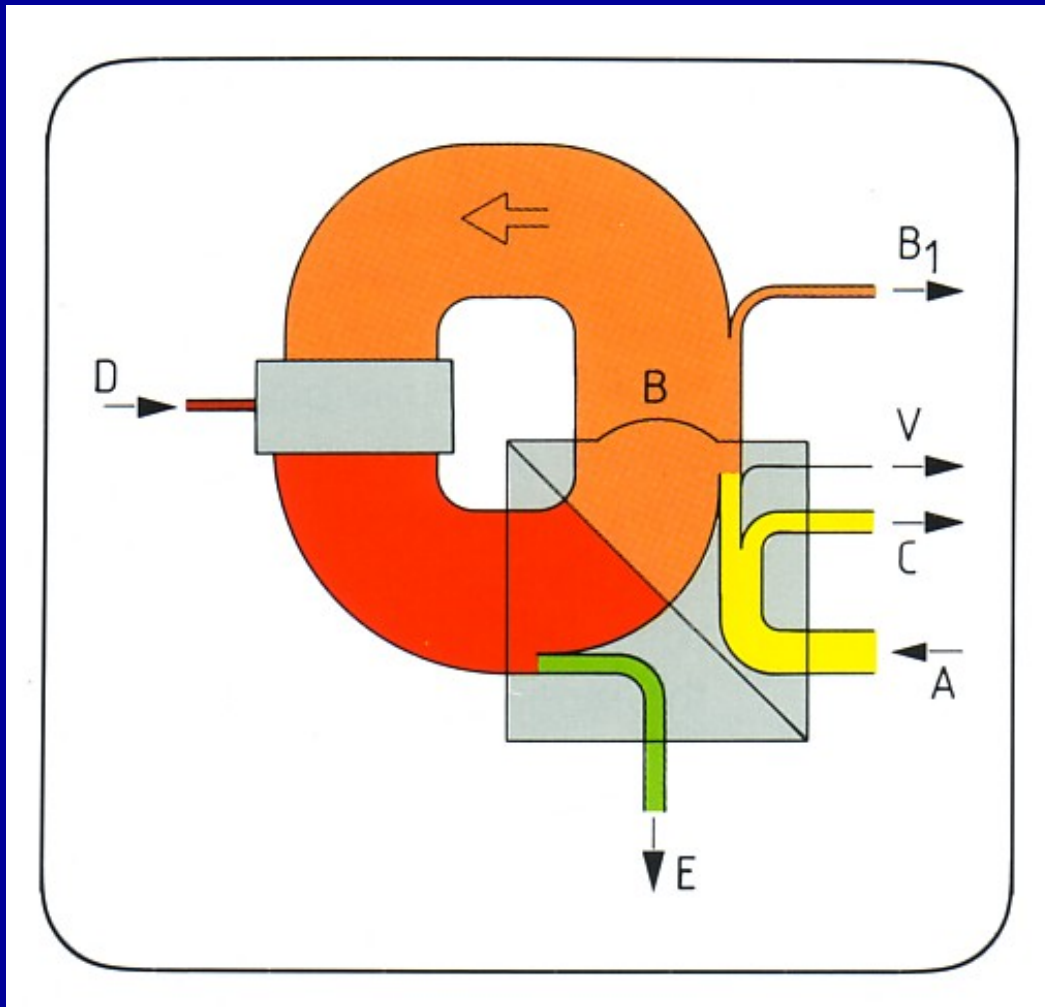
# EXPRIMAREA BILANȚULUI DE MATERIALE

Instalatia de evaporare cu compresie mecanica de vapori:



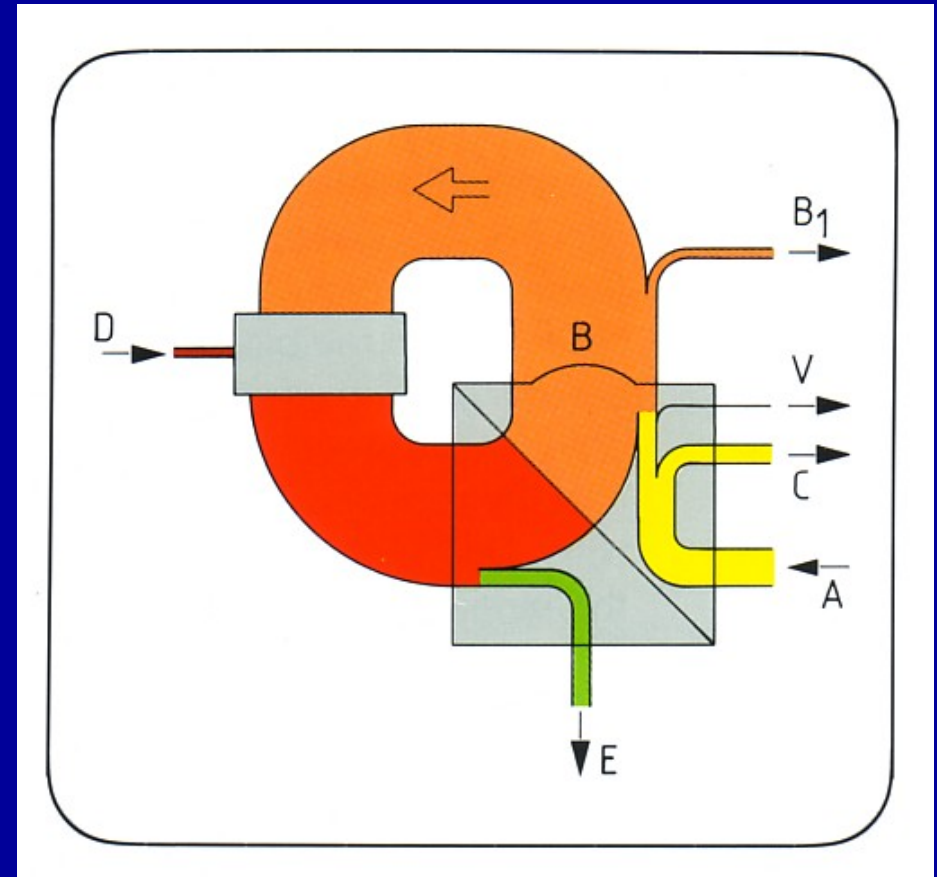
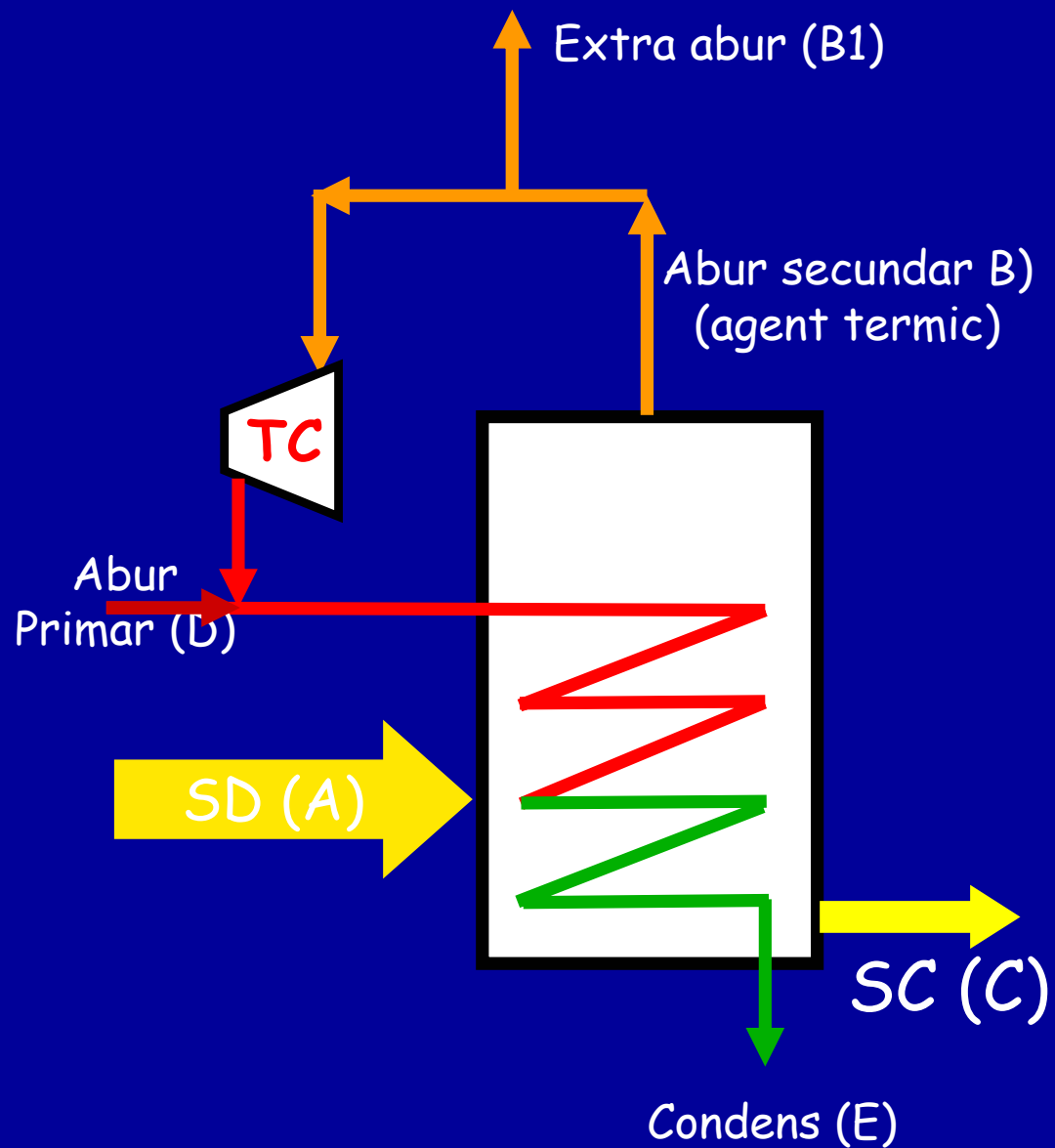
# EXPRIMAREA BILANȚULUI DE MATERIALE

Instalatia de evaporare cu compresie mecanica de vapori:



- A - Sol. diluata
- B - Abur secundar
- B1 - Extraabur
- C - Sol. concentrata
- D - Abur primar
- E - Condens

# EXPRIMAREA BILANȚULUI DE MATERIALE



# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

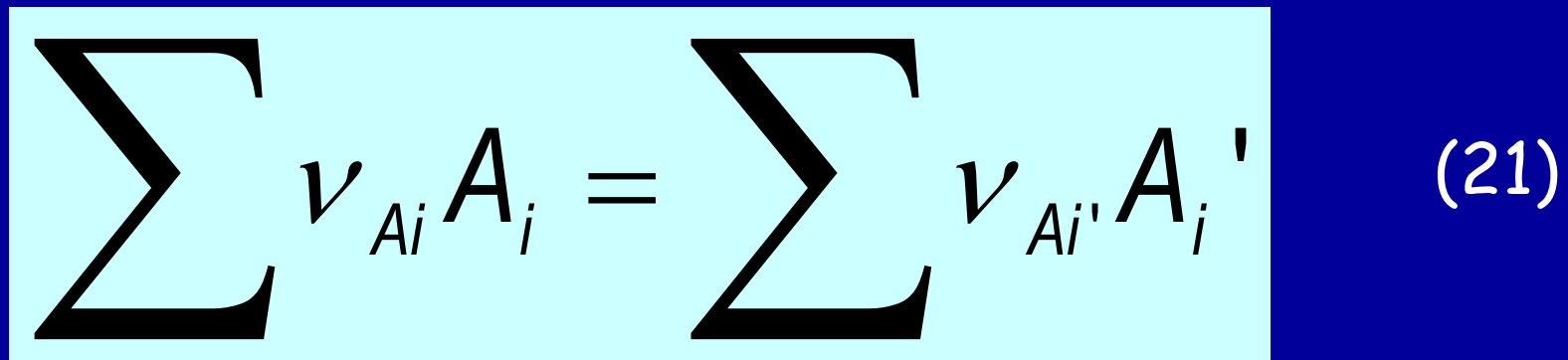
- o În chimia fizică este utilizat **gradul de avansare** al unei reacții chimice, definit prin relația:

$$\Lambda = \frac{n_{Ai}^a - n_{Ai}^e}{\nu_{Ai}} = \frac{n_{Ai'}^e - n_{Ai'}^a}{\nu_{Ai'}} \quad (20)$$

- o Principalul avantaj al utilizării gradului de avansare constă în faptul că acesta **este unic** pentru toți participanții la reacție.

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o În ingineria proceselor fizice și chimice se utilizează cu precădere **gradul de transformare** (conversie, grad de conversie) al reactantului cheie (reactantului valoros).
- o Fie  $A_k$  reactantul cheie al unei reacții de forma generală:



# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Gradul de transformare al reactantului cheie,  $\eta_{Ak}$ , se definește ca:

$$\eta_{Ak} = \frac{n_{Ak}^a - n_{Ak}^e}{n_{Ak}^a} = \frac{n_{Ai}^a - n_{Ai}^e}{\frac{v_{Ai}}{v_{Ak}} \cdot n_{Ak}^a} = \frac{n_{Ai'}^e - n_{Ai'}^a}{\frac{v_{Ai'}}{v_{Ak}} \cdot n_{Ak}^a} \quad (22)$$

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o Principalul avantaj al utilizării gradului de transformare decurge din faptul că acesta variază întotdeauna între 0 și 1.
- o Din relațiile (20) și (22) rezultă relația de legătură dintre gradul de avansare al reacției și **gradul de transformare al componentului cheie**:

$$\eta_{Ak} = \frac{v_{Ak}}{n_{Ak}^a} \cdot \Lambda \quad (23)$$



# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o Când  $v_{Ak} = 1$  și  $n_{Ak}^a = 1$  mol, atunci  $\eta_{Ak} = \Lambda$ .
- o Orice reacție chimică poate fi scrisă astfel încât  $v_{Ak} = 1$ , dar într-un proces industrial concret nu se poate considera  $n_{Ak}^a = 1$  mol.
- o Utilizarea gradului de transformare pentru întocmirea bilanțurilor este nu numai avantajoasă, dar și necesară.

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Proces omogen (masă de reacție monofazică) descris de o singură ecuație stoichiometric independentă, ec. algebrice primare de bilanț de masă  $\rightarrow$  din ec. (22):

$$n_{Ak}^e = n_{Ak}^a \cdot (1 - \eta_{Ak})$$

$$n_{Ai}^e = n_{Ai}^a - \frac{v_{Ai}}{v_{Ak}} \cdot n_{Ak}^a \cdot \eta_{Ak}$$

$$n_{Ai'}^e = n_{Ai'}^a + \frac{v_{Ai'}}{v_{Ak}} \cdot n_{Ak}^a \cdot \eta_{Ak}$$

$$n_{Ai''}^e = n_{Ai''}^a$$

(24)

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Însușind ec. (24)  $\rightarrow$  nr. total de moli la ieșirea din sistem (debitul molar final - în cazul proceselor continue):

$$n_T^e = n_T^a \cdot \left[ 1 + \frac{\sum \nu_{Ai'} - \sum \nu_{Ai}}{\nu_{Ak}} \cdot x_{Ak}^a \cdot \eta_{Ak} \right] \quad (25)$$

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Notând cu  $\alpha$  expresia:

$$\alpha = \frac{\sum v_{Ai'} - \sum v_{Ai}}{v_{Ak}} \cdot X_{Ak}^a \quad (26)$$

ecuația (25) devine:

$$n_T^e = n_T^a \cdot (1 + \alpha \cdot \eta_{Ak}) \quad (27)$$

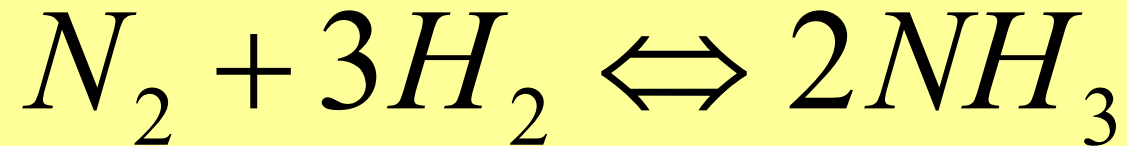
# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Mărimea  $\alpha$  :

- $\alpha < 0$  - procese care decurg cu micșorarea numărului de moli,
- $\alpha > 0$  - procese care decurg cu mărirea numărului de moli,
- $\alpha = 0$  - procese care decurg fără variația numărului de moli.

# EXEMPLE

- $\alpha < 0$  - micșorarea numărului de moli:
- sinteza amoniacului:

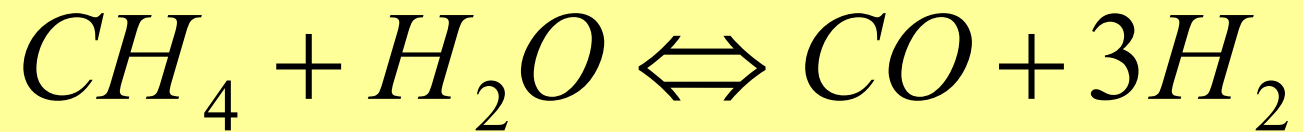


- oxidarea catalitica a  $SO_2$ :

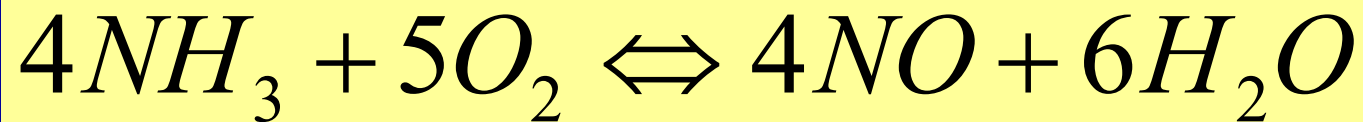


# EXEMPLE

- $\alpha > 0$  - mărirea numărului de moli:
- reformarea metanului cu abur:

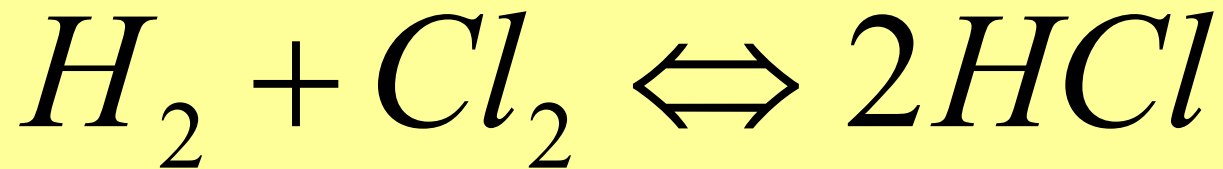


- oxidarea catalitica a amoniacului:

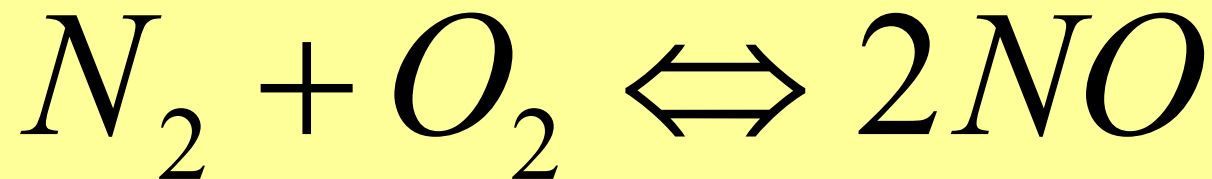


# EXEMPLE

- $\alpha = 0$  - fără variația numărului de moli:
- sinteza HCl din elemente:



- sinteza NO din elemente:





# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o Ecuațiile (24), împreună cu ecuația (27) alcătuiesc **modelul algebric de bilanț de masă primar** al procesului considerat.
- o Când masa de reacție se comportă ca un amestec de gaze ideale, ecuațiile modelului pot fi exprimate și în funcție de volume, sau de unități masice, utilizând relațiile de transformare corespunzătoare.

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{respectiv} \quad n_i = \frac{V_i}{V_{Mi}}$$

## MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o Rezolvarea modelului algebric de bilanț de masă primar implică cunoașterea - pe lângă mărimile de intrare - și a gradului de transformare  $\eta_{Ak}$ .
- o Acesta nu este o mărime direct măsurabilă, determinându-se prin măsurarea unei concentrații la ieșire din proces.

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Dacă, de exemplu, se măsoară  $x_{Ak}^e$ , aceasta poate fi definită - utilizând definiția fracției molare și modelul algebric de bilanț primar - ca fiind:

$$x_{Ak}^e = \frac{x_{Ak}^a \cdot (1 - \eta_{Ak})}{1 + \alpha \cdot \eta_{Ak}} \quad (28)$$

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o Din (28) se poate exprima gradul de transformare  $\eta_{Ak}$ , funcție numai de mărimi cunoscute:

$$\eta_{Ak} = \frac{x_{Ak}^a - x_{Ak}^e}{x_{Ak}^a + \alpha \cdot x_{Ak}^e} \quad (29)$$

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o Dacă masa de reacție este **polifazică**, sau dacă în masa de reacție au loc **reacții multiple**:
  - se definește câte un grad de transformare pentru fiecare reacție stoichiometric independentă și/sau pentru fiecare transformare de fază.
  - elaborarea modelului algebric de bilanț de masă trebuie să țină cont de **succesiunea desfășurării în timp** a proceselor independente considerate.

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

## o Ecuațiile secundare de bilanț de masă

- se obțin din ecuațiile primare prin înlocuirea gradului de transformare funcție de mărimile de intrare și de ieșire măsurate direct.
- Dacă se măsoară direct concentrația reactantului valoros,  $x_{Ak}^e$ , gradul de transformare se exprimă din ecuația de bilanț a componentului valoros (24 a):

$$n_{Ak}^e = n_{Ak}^a \cdot (1 - \eta_{Ak}) \quad (24a)$$

$$n_{Ak}^a \cdot \eta_{Ak} = n_{Ak}^a - n_{Ak}^e \quad (30)$$

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Înlocuind (30) în ecuațiile (24) se obține:

$$n_{Ak}^e = n_{Ak}^a - (n_{Ak}^a - n_{Ak}^e)$$

$$n_{Ai}^e = n_{Ai}^a - \frac{v_{Ai}}{v_{Ak}} \cdot (n_{Ak}^a - n_{Ak}^e)$$

$$n_{Ai'}^e = n_{Ai'}^a + \frac{v_{Ai'}}{v_{Ak}} \cdot (n_{Ak}^a - n_{Ak}^e)$$

$$n_{Ai''}^e = n_{Ai''}^a$$

(31)

# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

o Însușind relațiile (31) se obține expresia numărului total de moli:

$$n_T^e = n_T^a \cdot \frac{1 + \beta \cdot x_{Ak}^a}{1 + \beta \cdot x_{Ak}^e} \quad (32)$$

unde

$$\beta = \frac{\sum v_{Ai'} - \sum v_{Ai}}{v_{Ak}}$$

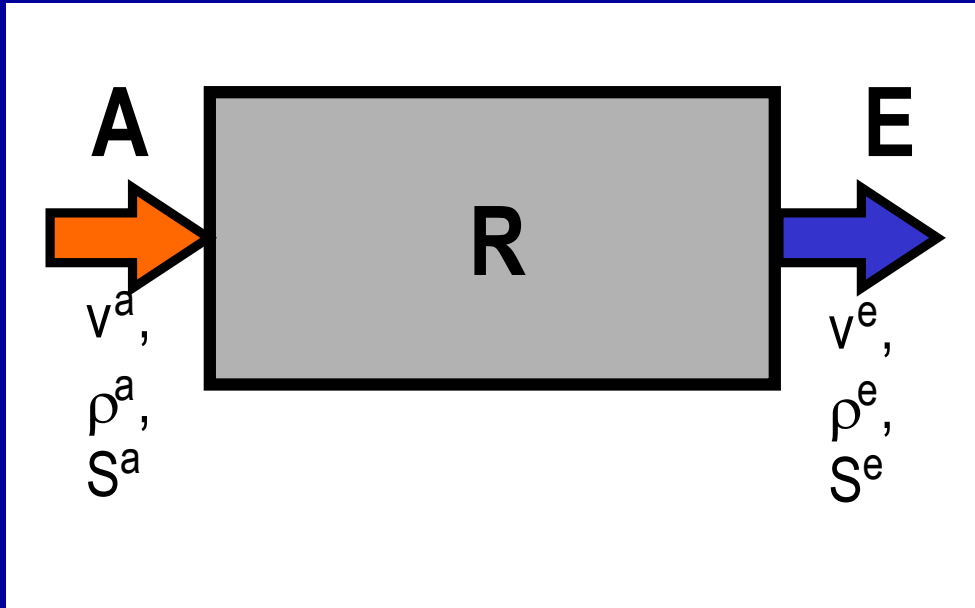


# MODELE MATEMATICE DE BILANȚ DE MATERIALE

- o Înlocuind (32) în ecuațiile (31), ținând cont de ecuația de definiție a fracției molare se obține **modelul algebric de bilanț de masă secundar:**

$$\begin{aligned}n_{Ak}^e &= n_T^a \cdot \gamma \cdot x_{ak}^e \\n_{Ai}^e &= n_T^a \cdot \left[ x_{Ai}^a - \frac{v_{Ai}}{v_{Ak}} \cdot (x_{Ak}^a - \gamma) \cdot x_{Ak}^e \right] \\n_{Ai'}^e &= n_T^a \cdot \left[ x_{Ai'}^a - \frac{v_{Ai'}}{v_{Ak}} \cdot (x_{Ak}^a - \gamma) \cdot x_{Ak}^e \right] \\n_{Aj''}^e &= n_T^a \cdot x_{Aj''}^a \\ \gamma &= \frac{1 + \beta \cdot x_{Ak}^a}{1 + \beta \cdot x_{Ak}^e}\end{aligned} \tag{33}$$

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM STAȚIONAR



În conformitate cu schema din figura, se consideră că în recipientul R, aflat în regim staționar, intră fluidul A și iese fluidul E.

Egalitatea debitelor celor două fluide, în conformitate cu ecuația conservării masei este dată de relația (34):

$$v^a \cdot \rho^a \cdot S^a = v^e \cdot \rho^e \cdot S^e$$

(34)

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM STAȚIONAR

o Dacă în recipient intră și ies mai multe fluide, ecuația (34) devine:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot S^a = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot S^e \quad (35)$$

o În cazul conductelor circulare ( $S = \pi d^2/4$ ), ecuația de bilanț capătă forma:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot (d^a)^2 = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot (d^e)^2 \quad (36)$$

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM STAȚIONAR

- o Ecuația de bilanț a componentului  $A_k$  din fluid are forma:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot \bar{X}_{Ak}^a \cdot S^a = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot \bar{X}_{Ak}^e \cdot S^e \quad (37)$$

- o În ecuațiile de mai sus:

- $v$  = viteza fluidului, măsurată perpendicular pe secțiunea conductei [m/s],
- $\rho$  = densitatea fluidului [kg/m<sup>3</sup>],
- $S$  = aria secțiunii conductei [m<sup>2</sup>],
- $d$  = diametrul interior al conductei [m],
- $\bar{X}_{Ak}$  = fracția masică a componentului  $A_k$  în fluid [adimensional].

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM STAȚIONAR

- o Indicii "a" și "e" se referă la fluide alimentate, respectiv evacuate din recipient,
- o Sumele după "a" respectiv după "e" cuprind toate fluidele alimentate, respectiv evacuate.
- o Produsul  $v \times \rho$  cu unitățile [kg/(m<sup>2</sup>.s)] poartă denumirea de **viteză masică** sau **flux**.

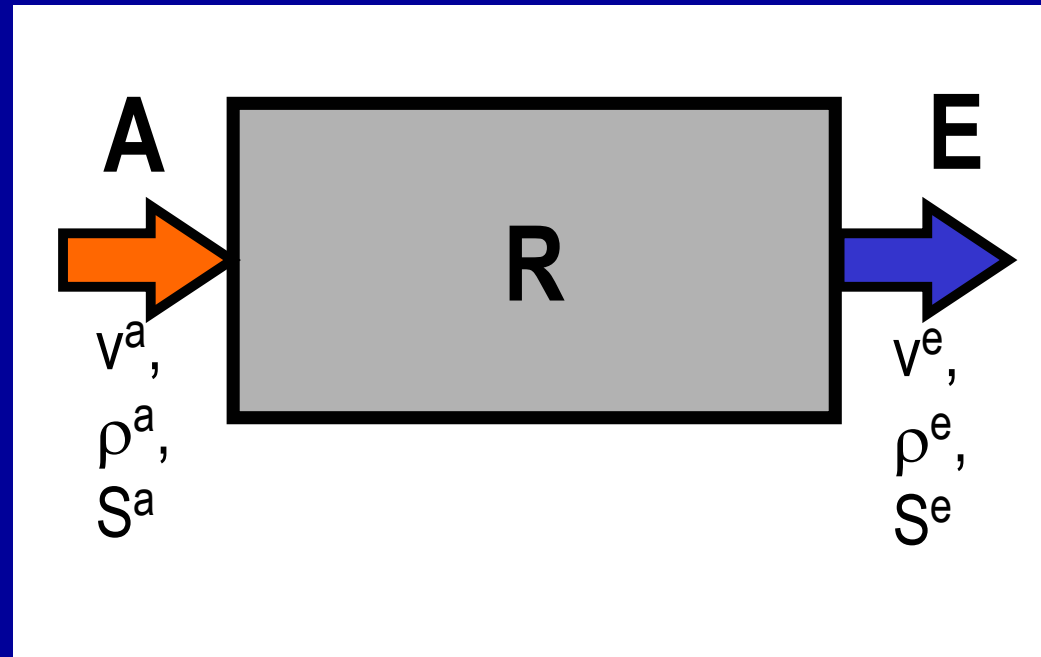
# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM STAȚIONAR

o Dacă amestecarea în recipientul R poate fi considerată perfectă, atunci  $\rho^e$  și  $\bar{x}_{Ak}^e$  au aceleași valori în toate conductele de evacuare din recipient.

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM NESTAȚIONAR

- o Condiția de regim nestaționar implică variația în timp a parametrilor procesului, inclusiv variația acumulării →
- o bilanțul de materiale se întocmește pentru un interval de timp infinitesimal,  $dt$ .

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM NESTAȚIONAR



o ecuația bilanțului de materiale în regim nestacionar are expresia:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot S^a \cdot dt + M = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot S^e \cdot dt + \left( M + \frac{\partial M}{\partial t} \cdot dt \right) \quad (38)$$



# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM NESTAȚIONAR

- o Termenii I și III din ecuație reprezintă sumele maselor de fluid alimentate, respectiv evacuate din instalație în intervalul de timp  $dt$ .
- o Termenul  $M$  reprezintă acumularea (zestrea) existentă în instalație până la momentul  $t$ , iar ultimul termen reprezintă acumularea la momentul  $(t + dt)$ .

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM NESTAȚIONAR

o Efectuând calculele, ecuația (38) devine:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot S^a = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot S^e + \frac{\partial M}{\partial t} \quad (39)$$

o Dacă debitele sunt variabile, vitezele  $v_a$  și  $v_e$  se înlocuiesc cu relații de forma:

$$v = f(t) = v_i + a_i t \quad (40)$$

o în care:

- $v_i$  reprezintă viteza fluidului la momentul  $t = 0$ ,
- $a_i$  este un coeficient;
- $v_i$  și  $a_i$  sunt specifici fiecărei conducte cu debit variabil.

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM NESTAȚIONAR

o Bilanțul unui component oarecare  $A_k$  se scrie sub forma:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot S^a \cdot \bar{X}_{Ak}^a = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot S^e \cdot \bar{X}_{Ak}^e + \frac{\partial(\bar{X}_{Ak}^e \cdot M)}{\partial t} \quad (41)$$

o Diferențiind ultimul membru, (41) devine:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot S^a \cdot \bar{X}_{Ak}^a = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot S^e \cdot \bar{X}_{Ak}^e + \bar{X}_{Ak}^e \cdot \frac{\partial M}{\partial t} + M \cdot \frac{\partial \bar{X}_{Ak}^e}{\partial t} \quad (42)$$

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM NESTAȚIONAR CU TRANSFORMARE CHIMICĂ

- o În aceste condiții în ecuația (42) se introduce un termen nou,  $\frac{\partial r_{A_k}}{\partial t}$ , termen care exprimă viteza de formare, datorită reacției chimice, a componentului  $A_k$ .
- o Ecuația (42) devine:

$$\sum_a v^a \cdot \rho^a \cdot S^a \cdot \bar{x}_{A_k}^a + \frac{\partial r_{A_k}}{\partial t} = \sum_e v^e \cdot \rho^e \cdot S^e \cdot \bar{x}_{A_k}^e +$$
$$+ \bar{x}_{A_k}^e \cdot \frac{\partial M}{\partial t} + M \cdot \frac{\partial \bar{x}_{A_k}^e}{\partial t} \quad (43)$$

# BILANȚ DE MATERIALE ÎN REGIM NESTAȚIONAR CU TRANSFORMARE CHIMICĂ

- o Termenul  $\partial r_{A_k} / \partial t$  este considerat:
  - pozitiv dacă  $A_k$  este produs de reacție;
  - negativ dacă  $A_k$  este reactant;
- o Legea conservării materiei impune ca:

$$\sum_i \frac{\partial r_{A_i}}{\partial t} = 0 \quad (44)$$

atunci când sumarea se face după toți componenții  $A_i$  care intervin în reacție (reactanți și produși de reacție).

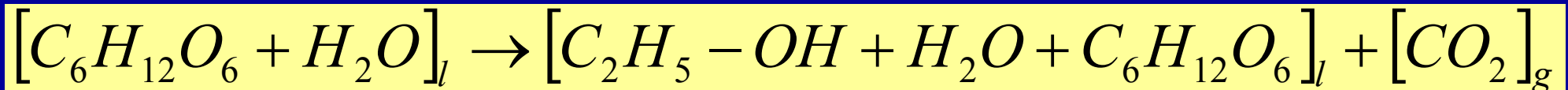
# APLICATIE

o 1000 kg solutie apoasa de glucoza ( $C_6H_{12}O_6$ ) avand concentratia 20% masice ( $\bar{x} = 0,2$ ), se supune fermentatiei alcoolice. Stiind ca gradul de transformare a glucozei in etanol este de 65% se cere:

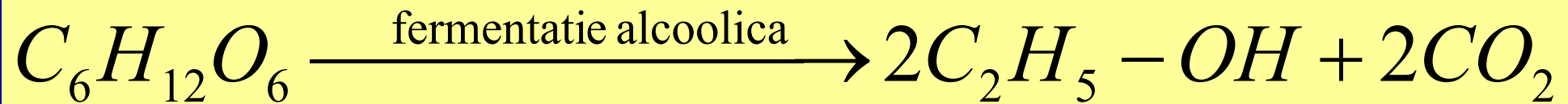
- Intocmirea bilantului de materiale pe componente si pe faze;
- Completarea tabelului de bilant;
- Aflarea concentratiei de alcool (% masice) dupa fermentatie.
- Trasarea diagramei Sankey;

# Rezolvare

o Ecuatia caracteristica a procesului:



o Ecuatie reactiei stoichiometric independente:



180

2 x 46

2 x 44

o Mase moleculare, kg/kmol

# Rezolvare

o Definirea gradului de transformare a glucozei:

$$\eta_G = \frac{n_G^a - n_G^e}{n_G^a} = \frac{n_{Et-OH}^e - n_{Et-OH}^a}{\frac{V_{Et-OH}}{V_G} \cdot n_G^a} = \frac{n_{CO_2}^e - n_{CO_2}^a}{\frac{V_{CO_2}}{V_G} \cdot n_G^a} = 0,65$$



# Rezolvare

- o Model matematic de bilant de masa primar (in unitati molare):

$$n_G^e = n_G^a \cdot (1 - \eta)$$

$$n_{Et-OH}^e = n_{Et-OH}^a + 2 \cdot n_G^a \cdot \eta$$

$$n_{CO_2}^e = n_{CO_2}^a + 2 \cdot n_G^a \cdot \eta$$

$$n_{H_2O}^e = n_{H_2O}^a$$

$$n_T^e = n_T^a + 3 \cdot n_G^a \cdot \eta$$

# Rezolvare

- o Exprimarea bilantului primar in unitati masice ( $m = n \cdot M$ ):

$$m_G^e = n_G^e \cdot M_G = m_G^a \cdot (1 - \eta)$$

$$m_{Et-OH}^e = n_{Et-OH}^e \cdot M_{Et-OH} = m_{Et-OH}^a + 2 \cdot \frac{M_{Et-OH}}{M_G} \cdot m_G^a \cdot \eta$$

$$m_{CO_2}^e = n_{CO_2}^e \cdot M_{CO_2} = m_{CO_2}^a + 2 \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_G} \cdot m_G^a \cdot \eta$$

$$m_{H_2O}^e = n_{H_2O}^e \cdot M_{H_2O} = m_{H_2O}^a$$

$$m_T^e = m_G^a + m_{Et-OH}^a + m_{CO_2}^a + m_{H_2O}^a + m_G^a \cdot \eta \cdot \left[ \frac{2M_{Et-OH} + 2M_{CO_2} - M_G}{M_G} \right] = m_T^a$$

# Rezolvare

o Valori numerice:

## INTRARI

$$m_G^a = m_T^a \cdot \bar{x}_G = 1000 \cdot 0,2 = 200 \text{ kg}$$

$$m_{H_2O}^a = m_T^a \cdot \bar{x}_{H_2O} = m_T^a \cdot (1 - \bar{x}_G) = 1000 \cdot (1 - 0,2) = 1000 \cdot 0,8 = 800 \text{ kg}$$

$$m_{Et-OH}^a = 0$$

$$m_{CO_2}^a = 0$$

---

$$m_T^a = m_G^a + m_{H_2O}^a = 200 + 800 = 1000 \text{ kg}$$

# Rezolvare

o Valori numerice:

## IESIRI

$$m_G^e = m_G^a \cdot (1 - \eta) = 200 \cdot (1 - 0,65) = 200 \cdot 0,35 = 70 \text{ kg}$$

$$m_{Et-OH}^e = m_{Et-OH}^a + 2 \cdot \frac{M_{Et-OH}}{M_G} \cdot m_G^a \cdot \eta = 0 + 2 \cdot \frac{46}{180} \cdot 0,65 = 66,44 \text{ kg}$$

$$m_{CO_2}^e = m_{CO_2}^a + 2 \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_G} \cdot m_G^a \cdot \eta = 0 + 2 \cdot \frac{44}{180} \cdot 0,65 = 63,55 \text{ kg}$$

$$m_{H_2O}^e = m_{H_2O}^a = 800 \text{ kg}$$

$$m_T^e = m_G^e + m_{Et-OH}^e + m_{CO_2}^e + m_{H_2O}^e = 70 + 66,44 + 63,55 + 800 = 999,99 \text{ kg} \approx 1000 \text{ kg}$$

# Rezolvare

## o Tabelul de bilant

Faza	Component	intrari		iesiri	
		kg	$\bar{x}$	kg	$\bar{x}$
Li- chid	$C_6H_{12}O_6$	200	0,20	70	0,0745
	$H_2O$	800	0,80	800	0,8543
	$C_2H_5-OH$	0	0	66,44	0,0709
	Total [ $]_l$	1000	1,00	936,44	0,9997
Gaz	$CO_2$	0	0	63,55	1,00
	Total [ $]_g$	0	0	63,55	1,00
<b>Total general</b>		<b>1000</b>	<b>-</b>	<b>999,99</b>	<b>-</b>

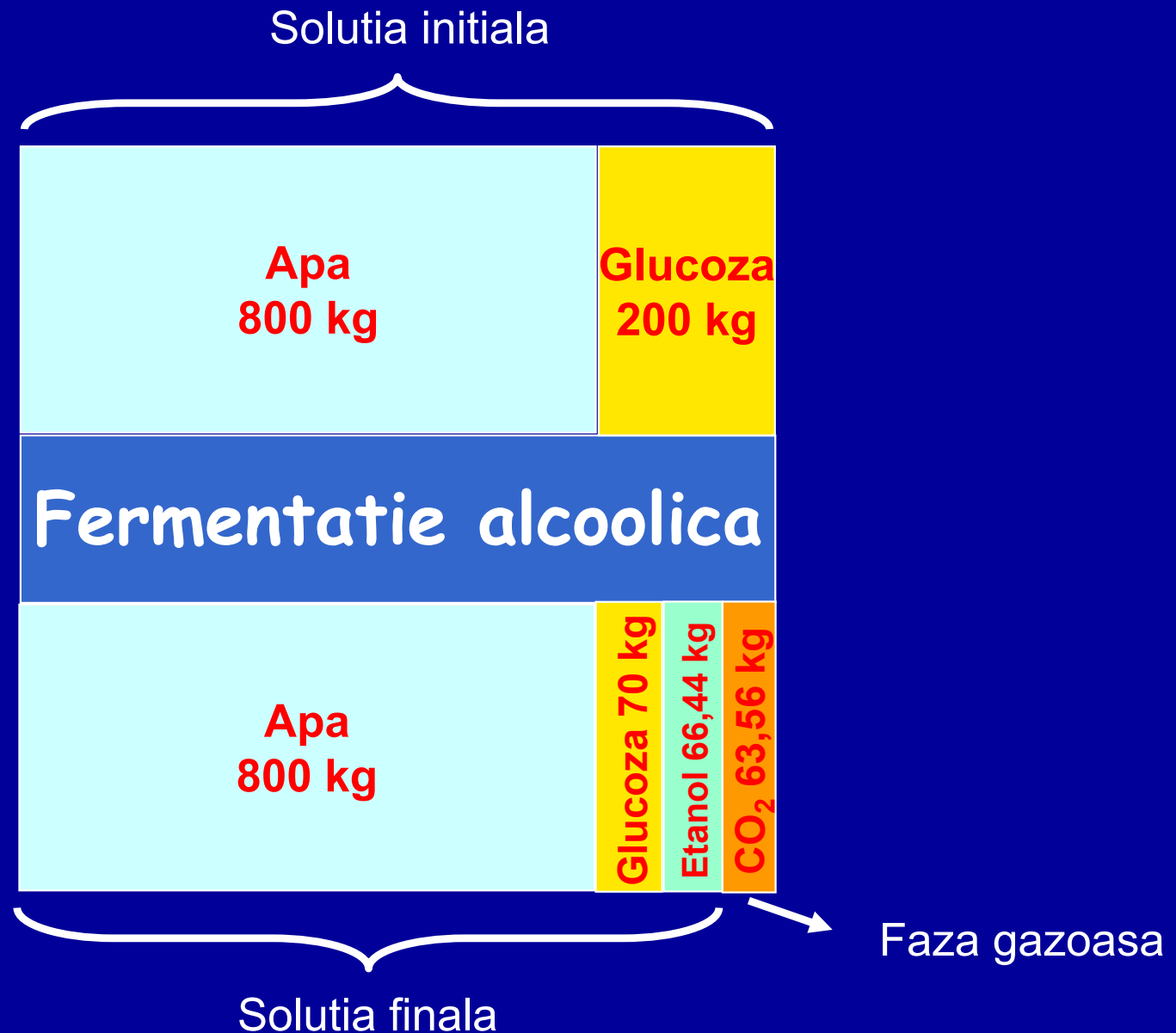
# Rezolvare

- o Concentratia alcoolului in solutie dupa fermentatie:

$$\bar{x}_{Et-OH}^e = \frac{m_{Et-OH}^e}{m_{[]l}^e} = \frac{66,44}{936,44} = 0,0709$$

- o sau 7,09% masice.

# Diagrama Sankey:



# BILANȚUL ENERGIILOR

- o Așa cum bilanțul de materiale este expresia legii conservării materiei, bilanțul energiilor este expresia principiului conservării energiei.
- o Bilanțul energiilor servește la:
  - urmărirea fluxurilor energetice printr-o instalație,
  - stabilirea randamentelor energetice,
  - dimensionarea unor utilaje.



# BILANȚUL ENERGIILOR

o Ecuația generală de bilanț energetic pentru un contur de bilanț stabilit în prealabil (instalație, utilaj, porțiune de utilaj, element diferențial de volum) are forma:

$$\sum E_i + \sum E_a = \sum E_r + \sum E_e \quad (45)$$

- $E_a$  = energiile intrate (alimentate) în sistem,
- $E_i$  = energiile existente în sistem la momentul inițial,
- $E_r$  = energiile rămase în sistem în momentul final,
- $E_e$  = energiile ieșite din sistem.

# BILANȚUL ENERGIILOR

- o Ca și în cazul bilanțului de materiale, bilanțul energetic se întocmește pentru o durată prestabilită:
  - durata prelucrării unei șarje (dacă procesul este discontinuu),
  - unitatea de timp (secundă, oră, zi, an) în cazul proceselor continue.

# BILANȚUL ENERGIILOR

o **Acumularea de energie** este dată de diferența:

$$\sum E_r - \sum E_i = \sum E_a - \sum E_e \quad (46)$$

o Pentru procesele care decurg în regim staționar, acumularea de energie este nulă.

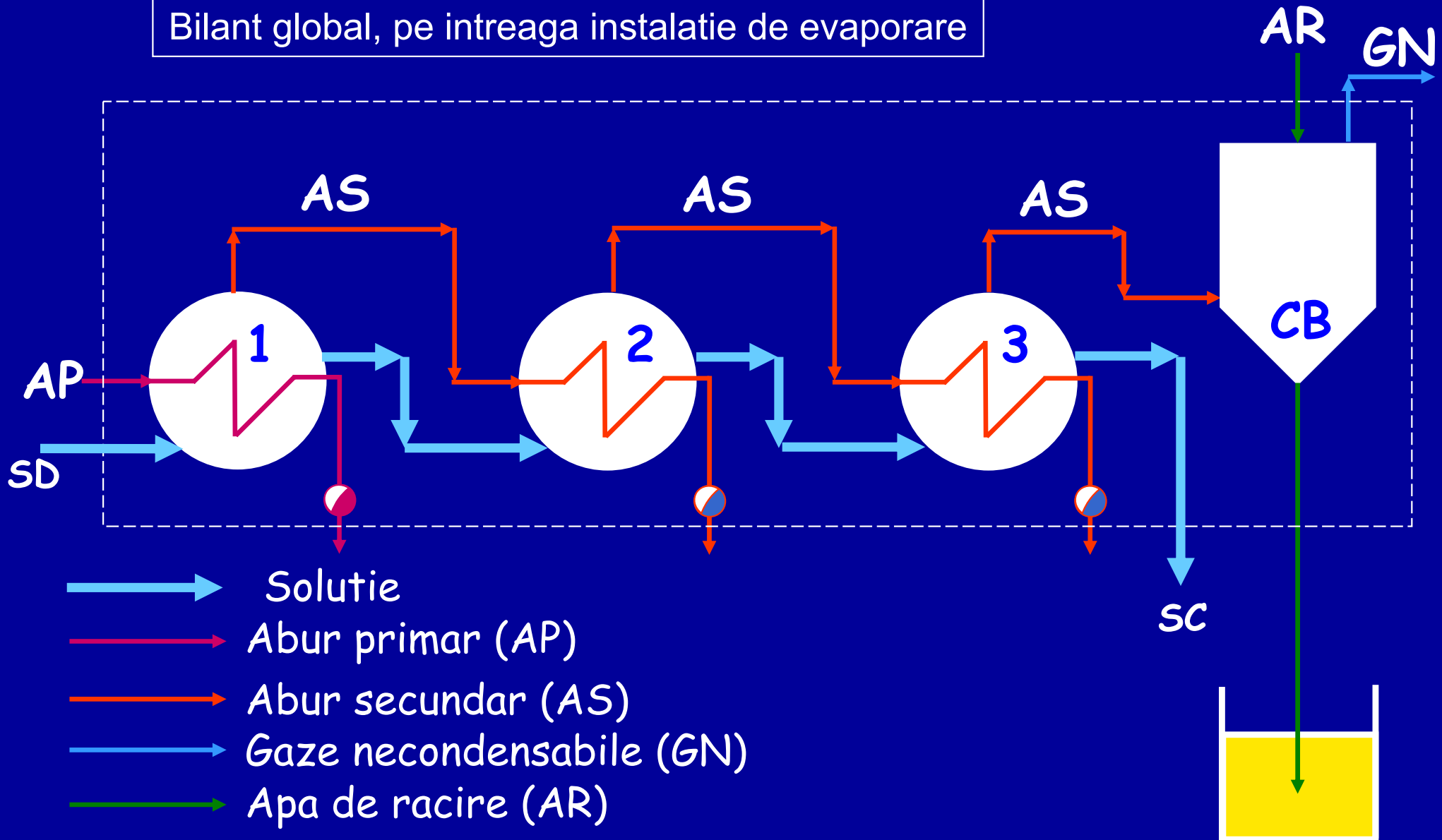
# BILANȚUL ENERGIILOR

Se pot întocmi:

- o **bilanțuri energetice totale (generale)**, pentru întreaga instalație,
- o **bilanțuri energetice parțiale**:
  - pentru un singur utilaj,
  - pentru o porțiune de utilaj,
  - pentru un element diferențial de volum.
- o Energiile se transformă cu ușurință dintr-o formă într-alta → nu se pot întocmi bilanțuri parțiale, referitoare la un singur fel de energie.

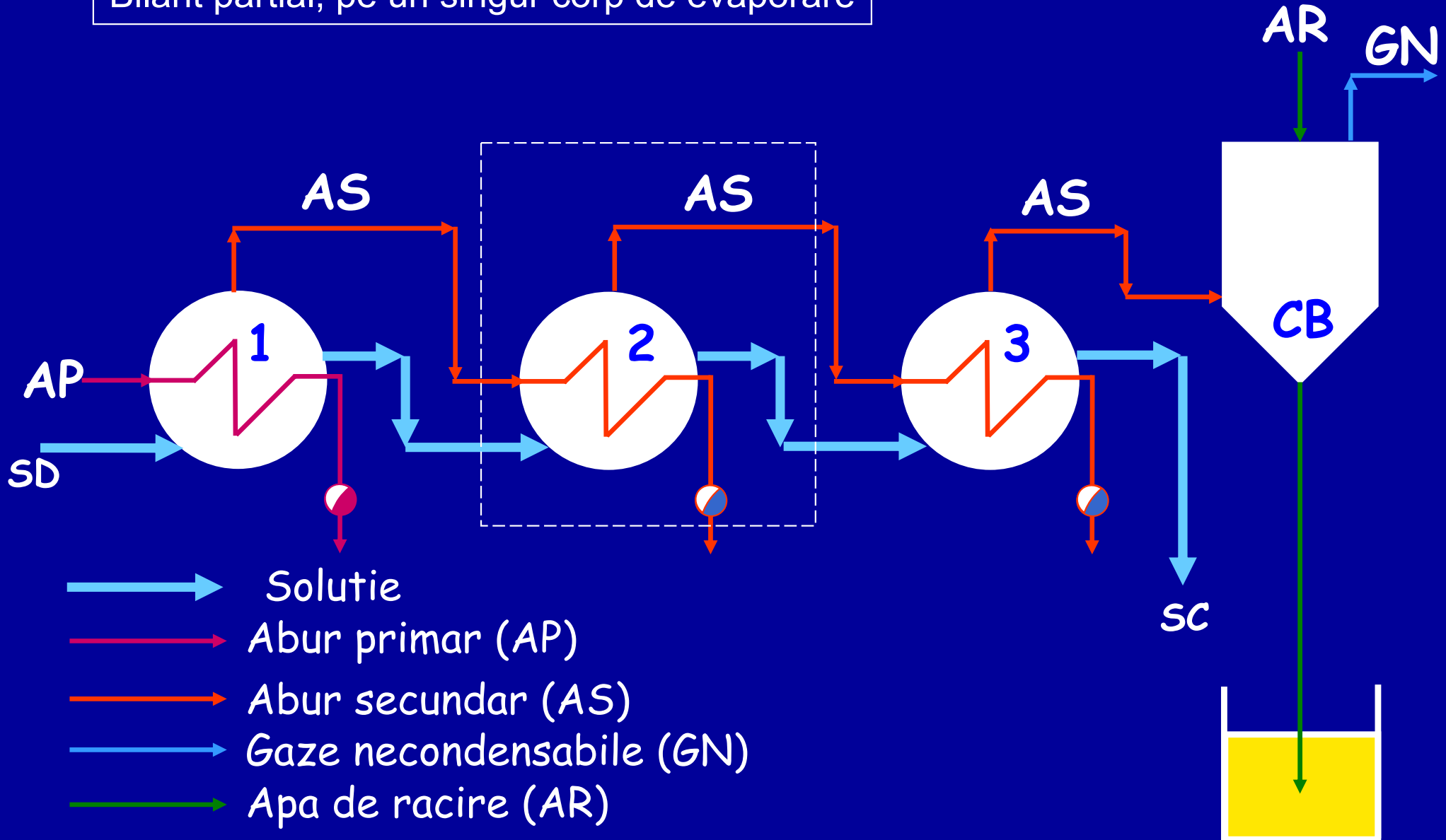
# BILANȚUL ENERGIILOR - exemplu

Bilant global, pe intreaga instalatie de evaporare



# BILANȚUL ENERGIILOR - exemplu

Bilant partial, pe un singur corp de evaporare



# FORME DE ENERGIE

- o **Energia potențială** sau **energia de poziție**,  $E_p$ , rezultată din poziția pe verticală a corpurilor, în raport cu un plan orizontal arbitrar de referință:

$$E_p = m \cdot g \cdot z \quad (47)$$

$m$  = masa corpului [kg],

$g$  = accelerația gravitațională [ $m/s^2$ ],

$z$  = înălțimea [m] la care se află corpul față de planul orizontal de referință.

# FORME DE ENERGIE

- o **Energia cinetică** sau **energia de mișcare**,  $E_c$ , corespunzătoare mișcării corpurilor:

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (48)$$

- o **Energia internă**,  $U$ , - o proprietate intrinsecă a corpurilor, funcție de natura, starea și cantitatea lor:

$$U = m \cdot u \quad (49)$$

$u$  = energia internă masică [J/kg].



# FORME DE ENERGIE

o **Lucrul exterior** sau **energia de presiune**,  $L_e$ , = lucrul efectuat de mediul exterior pentru a introduce un fluid în sistem, sau lucrul efectuat de sistem pentru a evacua un fluid din sistem:

$$L_e = \int_0^V P \cdot dV = m \cdot P \int_0^{v_s} dv_s = m \cdot P \cdot v_s \quad (50)$$

$P$  = presiunea [Pa],

$V$  = volumul [ $m^3$ ] masei  $m$  [kg],

$v_s$  = volumul specific [ $m^3/kg$ ].

# FORME DE ENERGIE

- o **Energia mecanică**,  $W$ , introdusă în sistem
    - printr-o pompă
    - printr-un agitator
  - o **Căldura**,  $Q$ , introdusă din exterior
    - prin pereții unui rezervor
    - prin suprafețe de transfer termic
  - o **Alte forme de energie**
    - energia de suprafață,
    - energia electrică,
    - energia magnetică,
    - energia luminoasă
- uzual, se neglijează  
în problemele curente

# BILANȚUL TERMIC

o Pentru majoritatea proceselor

- fizice,
- fizico-chimice,
- chimice,
- biochimice

care se petrec în biotehnologii sau în tehnologiile industriei alimentare, bilanțul energiilor se poate simplifica la forma cunoscută sub denumirea de **bilanț termic**.

# BILANȚUL TERMIC

o Simplificarea = neglijarea:

- lucrului mecanic,
- variației energiei potențiale,
- variației energiei cinetice,
- energiei electrice,
- energiei magnetice,
- energiei luminoase, etc.,

Acestea numai rareori pot avea un rol important.

# BILANȚUL TERMIC

- o Bilanțul termic are la bază principiul întâi al termodinamicii, conform căruia "energia sistemului și energia mediului exterior, considerate împreună, reprezintă o constantă".
- o Altfel spus:

$$\Delta E_{\text{sistem}} + \Delta E_{\text{exterior}} = 0 \quad (51)$$

# BILANȚUL TERMIC

- o Deoarece energia (la presiune constantă) este însăși entalpia, ecuația generală a bilanțului termic în regim nestaționar are forma:

$$\sum Q_i + \sum Q_a + Q_{ext} = \sum Q_r + \sum Q_e \quad (52)$$

- o  $Q$  = entalpii (cantități de căldură),

# BILANȚUL TERMIC

- $Q_a$  = entalpiile intrate (alimentate) în sistem,
- $Q_i$  = entalpiile existente în sistem la momentul inițial,
- $Q_r$  = entalpiile rămase în sistem în momentul final,
- $Q_e$  = entalpiile ieșite din sistem,
- $Q_{ext}$  = entalpia schimbată de sistem (cedată sau primită) cu mediul înconjurător.

# BILANȚUL TERMIC

o În cazul proceselor continue care decurg în regim staționar, ecuația (52) devine:

$$\sum Q_a + Q_{ext} = \sum Q_e \quad (53)$$

o Pt. procese adiabatice (fără schimb de căldură cu mediul înconjurător), termenul  $Q_{ext}$  se anulează și ec. (53) se reduce la:

$$\sum Q_a = \sum Q_e \quad (54)$$



# BILANȚUL TERMIC

o Ecuația (53) se poate scrie și sub forma:

$$\sum Q_{Ai}^a + \sum Q_{proces} + Q_{ext} = \sum Q_{Ai}^e \quad (55)$$

**primul termen** = suma cant. de căldură introduse în sistem de către fluxurile de materiale intrate,  
**al doilea termen** = suma cant. de căldură generate sau consumate în proces prin:

- reacții chimice sau biochimice,
- procese de transformare de fază,
- procese de transfer de masă între faze,

**ultimul termen** = suma cant. de căldură evacuate din sistem de către fluxurile de materiale ieșite.

# BILANȚUL TERMIC

- o Primul și ultimul termen al ec. (55) se concretizează în funcție de natura fazelor.
- o Pentru o fază gazoasă (amestec de gaze ideale), entalpia poate fi calculată aditiv:

$$Q_{\text{lg}}^a = \sum_i n_i^a \cdot \int_{298}^{T_a} C_{pi} \cdot dT \quad Q_{\text{lg}}^e = \sum_i n_i^e \cdot \int_{298}^{T_e} C_{pi} \cdot dT \quad (56)$$

- o Debitele molare ale comp. la intrare/ieșire din proces, sunt cunoscute din bilanțul de materiale, care se efectuează întotdeauna înaintea bilanțului termic.
- o Temp.  $T_a$  și  $T_e$  se măsoară la intrarea, respectiv ieșirea din procesul considerat.

# BILANȚUL TERMIC

- o Pentru o fază lichidă care se comportă ca o soluție ideală (soluție infinit diluată) sunt valabile relațiile (56) stabilite pentru gaze ideale.
- o În cazul soluțiilor reale (concentrate), entalpia nu se mai poate determina aditiv.

# BILANȚUL TERMIC

## o Capacitățile termice

- molare  $C_p$  [J/(kmol.K)],
- masice  $C$  [J/(kg.K)]

ale soluțiilor reale variază funcție de concentrație și de temperatură:

$$C_{p[l]} = f(x, T) \quad (57a)$$

$$C_{[l]} = f(x, T) \quad (57b)$$

# BILANȚUL TERMIC

o În aceste condiții, ecuațiile (56) devin:

$$Q_{[]l}^a = n_{[]l}^a \cdot \int_{298}^{T_a} C_p(x, T) \cdot dT \quad (58a)$$

$$Q_{[]l}^e = n_{[]l}^e \cdot \int_{298}^{T_e} C_p(x, T) \cdot dT \quad (58a)$$

# BILANȚUL TERMIC

Pentru faze solide se aplică:

- o relațiile (56) - în cazul în care componentele fazei solide formează un **amestec mecanic**,
- o relațiile (58) - în cazul în care componentele fazei solide formează o **soluție solidă**.

# BILANȚUL TERMIC

- o Determinarea valorilor numerice ale căldurilor introduse/evacuate din sistem cu fluxurile de materiale intrate/ieșite, necesită cunoașterea:
  - naturii fazelor implicate în proces,
  - compoziției inițiale și finale,
  - bilanțului de masă,
  - temperaturilor inițiale ( $T_a$ ) și finale ( $T_e$ ),
  - a unor date experimentale sau ecuații empirice pentru calculul capacităților termice molare sau masice ale componentelor și fazelor implicate în proces.

# BILANȚUL TERMIC

- o Pentru **substanțe pure**, capacitatea termică molară la presiune constantă, definită prin relația:

$$C_{pi} = \left( \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P \quad (59)$$

este corelată cu temperatura sub prin intermediul unor ecuații de tipul:

$$\begin{aligned} C_{pi} &= a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 \\ C_{pi} &= d_i + e_i \cdot T + f_i \cdot T^{-2} \\ C_{pi} &= g_i + h_i \cdot T_i \end{aligned} \quad (60)$$



# BILANȚUL TERMIC

- o Uneori se poate utiliza valoarea medie a capacității termice molare, definită prin relația:

$$\bar{C}_{pi} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_{pi}(T) \cdot dT \quad (61)$$

- o În general, efectul presiunii asupra capacității termice se poate neglija.

# BILANȚUL TERMIC

- o Pentru calcule riguroase de inginerie, precum și pentru a se putea permite utilizarea programelor de calculator, sunt preferate ecuațiile de tip (60).
- o Acestea permit integrarea analitică a ecuațiilor (56).
- o Valorile capacităților termice, precum și valorile coeficienților din ecuațiile (60) sunt tabelate în:
  - manuale,
  - îndrumare,
  - monografii de specialitate.

# Exemple:

- o Capacitatea termica masica a laptelui integral (cu 3,2% grasime) se poate calcula cu ecuati:

$$C = 6279,6659 - 4,3782147 \cdot T - \frac{93,194 \cdot 10^6}{T^2} \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

- o Pentru lapte concentrat avand intre 4,3 si 60% grasime, capacitatea termica masica se poate calcula tot cu ecuati de forma:

$$C = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2}$$

# Exemple:

in care coeficientii **a**, **b** si **c** sunt functie de continutul de grasime (% masice), **G**, al laptelui:

$$a = 6292,6535 + 2146,3113 \times G$$

$$b = - 3,8887 - 4,7517 \times G$$

$$c = - 1,094 \cdot 10^8 - 6,487 \cdot 10^7 \times G$$

$$C = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

# Exemple:

- o Capacitatea termica masica a smantanii, functie de continutul de grasime,  $G$  (% masice) si de temperatura,  $T$  (K), se poate calcula cu o relatie de forma:

$$C = 3895,1 + 12,752 \cdot G - 1,0312 \cdot G \cdot (T - 273) \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

# BILANȚUL TERMIC

- o Termenul  $\Sigma Q_{\text{proces}}$  se determină pe baza datelor termodinamice, în funcție de tipul de proces:
- transformare chimică,
  - transformare biochimică,
  - transformare de fază,
  - transfer interfazic.

# BILANȚUL TERMIC

- o La modul cel mai general, acest termen poate fi exprimat sub forma:

$$\sum_i Q_{proces} = \sum_j Q_{rj} + \sum_m Q_{tr.m} + \sum_n Q_{tf.n} \quad (62)$$
$$i = j + m + n$$

- o **primul termen** = efectul termic al reacțiilor (chimice sau biochimice) implicate în proces,
- o **al doilea termen** = efectul termic al proceselor de transformare de fază,
- o **ultimul termen** = efectul termic al proceselor de transfer de substanță între fazele implicate în proces.

# BILANȚUL TERMIC

o **Efectul termic al unei reacții chimice** este dat de produsul dintre entalpia de reacție și numărul de moli de reactant (debitul molar) consumați:

$$Q_{rj} = \frac{n_{Ak_j}^a}{v_{Ak_j}} \cdot \eta_{Ak_j} \cdot \left( -\Delta_{Rj} H_T^0 \right) \quad (63)$$



# BILANȚUL TERMIC

$$\Delta_{Rj} H_T^0$$

- reprezintă entalpia de reacție la temperatura  $T$  [kJ/mol];

$$n_{A_{kj}}^a \cdot \eta_{A_{kj}} = n_{A_{kj}}^a - n_{A_{kj}}^e$$

- reprezintă numărul de moli

de reactant  $A_k$  transformat în reacția "j".

Se împarte prin  $v_{A_{kj}}$  deoarece în reacțiile în care  $v_{A_{kj}} \neq 1$  entalpia de reacție din legea lui Hess este raportată la  $v_{A_{kj}}$ .

# BILANȚUL TERMIC

- o În cazul **reacțiilor multiple** se determină suma algebrică a efectelor termice ale reacțiilor individuale.
- o **Entalpia de reacție** variază, în general, cu temperatura și cu presiunea.
- o În majoritatea cazurilor (excepție făcând procesele care decurg la  $P > 5 \text{ MPa}$ ) influența presiunii asupra entalpiei de reacție poate fi neglijată.

# BILANȚUL TERMIC

- o Variația entalpiei de reacție cu temperatura poate fi exprimată prin intermediul legii lui *Kirchhoff*.
- o În forma sa integrală, aceasta are expresia:

$$\Delta_R H_T^0 = \Delta_R H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad (64)$$

# BILANȚUL TERMIC

o unde:

$$\Delta C_p = \sum v_{Ai'} C_{pAi'} - \sum v_{Ai} C_{pAi} \quad (65)$$

o iar entalpia de reacție standard se calculează din entalpiile molare de formare din elemente ( $\Delta H_f^0$ ) cu relația:

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum v_{Ai'} \cdot \Delta H_{fAi'}^0 - \sum v_{Ai} \cdot \Delta H_{fAi}^0 \quad (66)$$

o Entalpiile molare de formare din elemente sunt tabelate în îndrumătoarele de specialitate.

# BILANȚUL TERMIC

- o În unele cazuri, pentru variații mai mici ale temp., se poate folosi în locul ecuației (64) o ecuație simplificată, considerând o valoare medie pentru capacitatea termică molară:

$$\Delta_R H_T^0 = \Delta_R H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p \cdot (T - 298) \quad (67)$$

- o Pentru calcule aproximative, sau în lipsa unor relații  $C_p = f(T)$ , integrala din ecuația (64) se poate neglija, considerând:

$$\Delta_R H_T^0 \approx \Delta_R H_{298}^0 \quad (68)$$

# BILANȚUL TERMIC

- o Efectul termic al proceselor de transformare de fază este dat de produsul dintre nr. de moli de component transformat (care trece dintr-o stare de agregare în alta) și entalpia transformării de fază:

$$\begin{aligned} Q_{tr.m} &= n_{A_{km}}^a \cdot \eta_{[ ]A_{km}} \cdot (-\Delta H_{tr.m}) = \\ &= n_{A_{km}}^e \cdot (-\Delta H_{tr.m}) \end{aligned} \quad (69)$$

în care  $\eta_{[ ]A_{km}}$  reprezintă gradul de transformare de fază al componentului  $A_k$  în procesul de transformare de fază "m".

# BILANȚUL TERMIC

o Entalpia transformărilor de fază se determină pe baza relațiilor:

- Pt. procesele de evaporare - condensare:

$$\Delta H_{\text{evap}} = -\Delta H_{\text{cond}} = \Delta H_{(g)}^0 - \Delta H_{(l)}^0 \quad (70)$$

- Pt. procesele de sublimare - desublimare:

$$\Delta H_{\text{subl}} = -\Delta H_{\text{desubl}} = \Delta H_{(g)}^0 - \Delta H_{(s)}^0 \quad (71)$$

- Pt. procesele de solidificare - topire:

$$\Delta H_{\text{solidificare}} = -\Delta H_{\text{topire}} = \Delta H_{(s)}^0 - \Delta H_{(l)}^0 \quad (72)$$

# BILANȚUL TERMIC

o Efectul termic al proceselor de transfer de substanță este dat de relația:

$$Q_{tf.n} = n_{Akn}^a \cdot \eta_{[ ]Akn} \cdot (-\Delta H_{tf.n}) = n_{Akm}^e \cdot (-\Delta H_{tf.n}) \quad (73)$$

- $\eta_{[ ]Akn}$  reprezintă gradul de trecere al componentului  $A_k$  dintr-o fază în alta în procesul elementar "n"
- $\Delta H_{tf.n}$  reprezintă entalpia procesului elementar considerat.



# BILANȚUL TERMIC

o Dintre procesele elementare de transfer interfazic, mai importante din punct de vedere termic sunt:

- dizolvarea
- cristalizarea
- diluarea

# BILANȚUL TERMIC

- o Entalpia de dizolvare depinde, în primul rând, de natura și starea solutului și a solventului.
- o La dizolvarea cristalelor ionice într-un solvent polar (apa de exemplu), procesul constă din două etape cu efecte termice contrare:

# BILANȚUL TERMIC

- o procesul de distrugere a rețelei cristaline și trecerea ionilor în soluție, sub acțiunea dipolilor solventului; **procesul este endoterm**, fiind caracterizat de entalpia de rețea,  $\Delta H_{ret} > 0$ ;
- o procesul de solvatare (interacțiunea dintre ionii substanței dizolvate și moleculele solventului); **procesul este exoterm**, fiind caracterizat de entalpia de solvatare,  $\Delta H_{sol} < 0$ .

# BILANȚUL TERMIC

o Entalpia de dizolvare este suma algebrică a celor două efecte termice de semn contrar:

$$\Delta H_{diz} = \Delta H_{ret} + \Delta H_{sol} \quad (74)$$

- $|\Delta H_{ret}| > |\Delta H_{sol}|$  dizolvarea este endoterma  $\rightarrow$  autorăcirea soluției.
  - Subst. cu dizolvare endotermă sunt sărurile cu rețele cristaline stabile, care nu formează hidrați sau sunt cristalohidrați cu un număr mare de molecule de apă.
- $|\Delta H_{ret}| < |\Delta H_{sol}|$  dizolvarea este exoterma  $\rightarrow$  încălzirea soluției.
  - Subst. cu dizolvare exotermă sunt, de regulă, L și G care nu au energie de rețea, în proc. de dizolvare predominând efectul de solvatare.

# BILANȚUL TERMIC

- o Valorile entalpiei de dizolvare sunt raportate la un mol de substanță dizolvată într-o cantitate mare de solvent (peste 300 de moli) la temp. standard = entalpie integrală de dizolvare.
- o Entalpia diferențială de dizolvare = efectul termic al dizolvării unui mol de substanță într-o cantitate infinit mare de soluție.
- o Cele două mărimi pot să difere mult între ele, mai ales în cazul soluțiilor concentrate.
- o Entalpia de dizolvare variază funcție de concentrația soluției formate;
- o Dependența  $\Delta H_{diz} = f(x_{Ai})$  se det. experimental.

# BILANȚUL TERMIC

- o **Entalpia de cristalizare** ( $\Delta H_{\text{crist}}$ ) este considerată, în calculele tehnice, egală și de semn contrar cu entalpia de dizolvare.
- o În realitate, condiția  $|\Delta H_{\text{crist}}| = |\Delta H_{\text{diz}}|$  este doar când substanța se dizolvă într-o soluție aproape saturată, la temperatura la care ulterior are loc cristalizarea.
- o Pt. calcule riguroase, entalpia de cristalizare se determină cu relația:

$$\Delta H_{\text{crist}} = -\Delta H_{\text{diz}} + \Delta H_{\text{dil}} \quad (75)$$

în care  $\Delta H_{\text{dil}}$  = entalpia de diluare a soluției saturate până la o conc. atât de mică după care nu mai este influențată de eventuala diluare ulterioară.

# BILANȚ TERMIC ÎN REGIM ADIABAT

- o Cantitatea de căldură schimbată cu mediul exterior este nulă.
- o Instalația sau utilajul pentru care se efectuează bilanțul sunt perfect izolate termic și nu sunt prevăzute cu suprafețe interioare de transfer de căldură.
- o Regimul adiabatic = regim ideal, neexistând materiale perfect izolante (având conductivitatea termică  $\lambda = 0$ ).
- o Există totuși procese industriale care pot fi considerate că decurg în regim termic adiabatic.

# BILANȚ TERMIC ÎN REGIM ADIABAT

o Pt. regimul adiabat, ec. (55) capătă forma:

$$\sum Q_{Ai}^a + \sum Q_{proces} = \sum Q_{Ai}^e \quad (76)$$

o Problema care se pune: determinarea valorii temperaturii finale a masei de reacție,  $T_e$ , cunoscând temperatura inițială a masei de reacție,  $T_a$  și bilanțul de materiale.



# BILANȚ TERMIC ÎN REGIM IZOTERM

- o Regimul termic izoterm este caracterizat prin egalitatea temperaturilor la intrare și ieșire din proces:

$$T_a = T_e = \text{constant} \quad (77)$$

- o Problema care se pune: determinarea cantității de căldură schimbate cu exteriorul astfel încât temperatura în proces să rămână constantă.

# BILANȚ TERMIC ÎN REGIM IZOTERM

o Cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul se determină pe baza ecuației (55) pusă sub forma:

$$Q_{ext} = \sum Q_{Ai}^e - \sum Q_{Ai}^a - \sum Q_{proces} \quad (78)$$

# BILANȚ TERMIC ÎN REGIM NONADIABAT ȘI NONIZOTERM

- o Majoritatea proceselor industriale decurg în regim nonizoterm și nonadiabat, condiții în care:
  - $Q_{\text{ext}} \neq 0$
  - $T_a \neq T_e$
- o Scopul întocmirii bilanțului termic:
  - de a determina valoarea căldurii schimbate cu exteriorul,  $Q_{\text{ext}}$ , astfel încât procesul să decurgă între limitele de temperatură  $T_a$  și  $T_e$ , cu gradul de transformare  $\eta_{Ak}$  și la compoziția inițială dată.

# BILANȚ TERMIC ÎN REGIM NONADIABAT ȘI NONIZOTERM

o Termenii ecuației (55) sunt explicitați în funcție de aceste mărimi:

$$\sum Q_{Ai}^a = F_1(n_{Ak}^a, x_{Ai}^a, T_a) \quad (79)$$

$$\sum Q_{Ai}^e = F_2(n_{Ak}^a, x_{Ai}^a, \eta_{Ak}, T_e) \quad (80)$$

$$\sum Q_{proces} = F_3(n_{Ak}^a, \eta_{Ak}, T_e) \quad (81)$$

# BILANȚ TERMIC ÎN REGIM NONADIABAT ȘI NONIZOTERM

o Ecuația (55) devine:

$$Q_{\text{ext}} = F_2 - F_1 - F_3 = F(n_{Ak}^a, x_{Ai}^a, \eta_{Ak}, T_a, T_e) \quad (82)$$

o Pe baza valorii  $Q_{\text{ext}}$  calculate conform relației (82) se proiectează în continuare sistemul de transfer de căldură, pe baza ecuației generale a transferului termic:

$$Q_{\text{ext}} = K \cdot A \cdot \Delta T_m \quad (83)$$

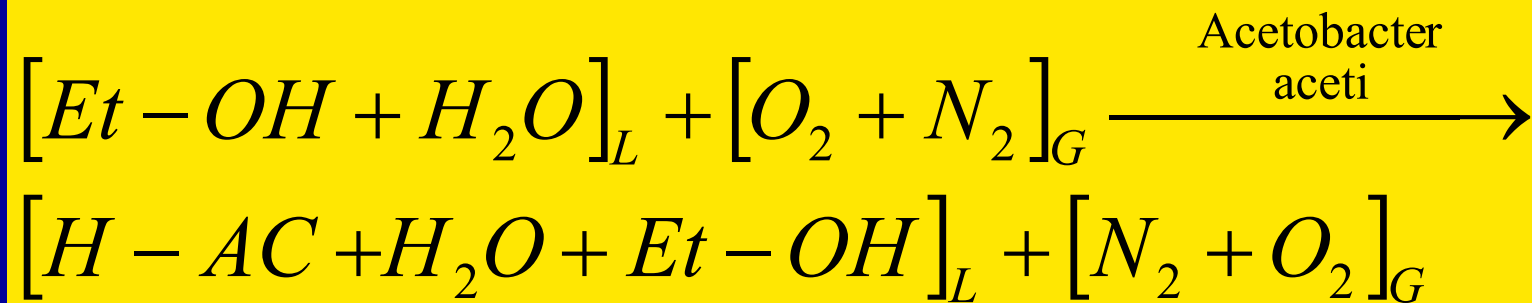
ecuație din care se determină aria suprafeței necesare de transfer de căldură,  $A$ .

# APLICATIE

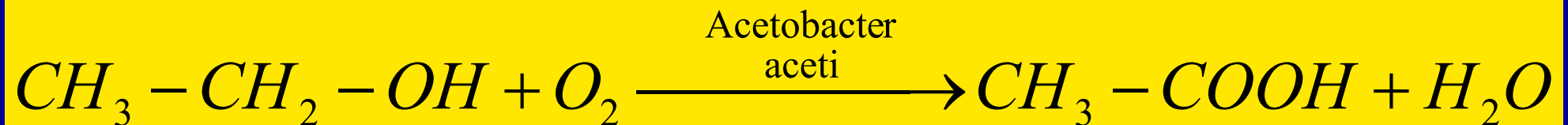
- o Se supun fermentarii acetice 100 kg solutie apoasa cu 10% (masice) etanol. Gradul de transformare a etanolului in acid acetic este de 95%. Ce cantitate de caldura trebuie indepartata din sistem pentru ca procesul sa decurga in conditii izoterme la  $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ?
- o Nota: se neglijeaza aportul de caldura al aerului necesar procesului de oxidare.

# REZOLVARE

- o Procesul de fermentatie acetica decurge conform ecuatiei caracteristice:



- o Si a reactiei biochimice globale:



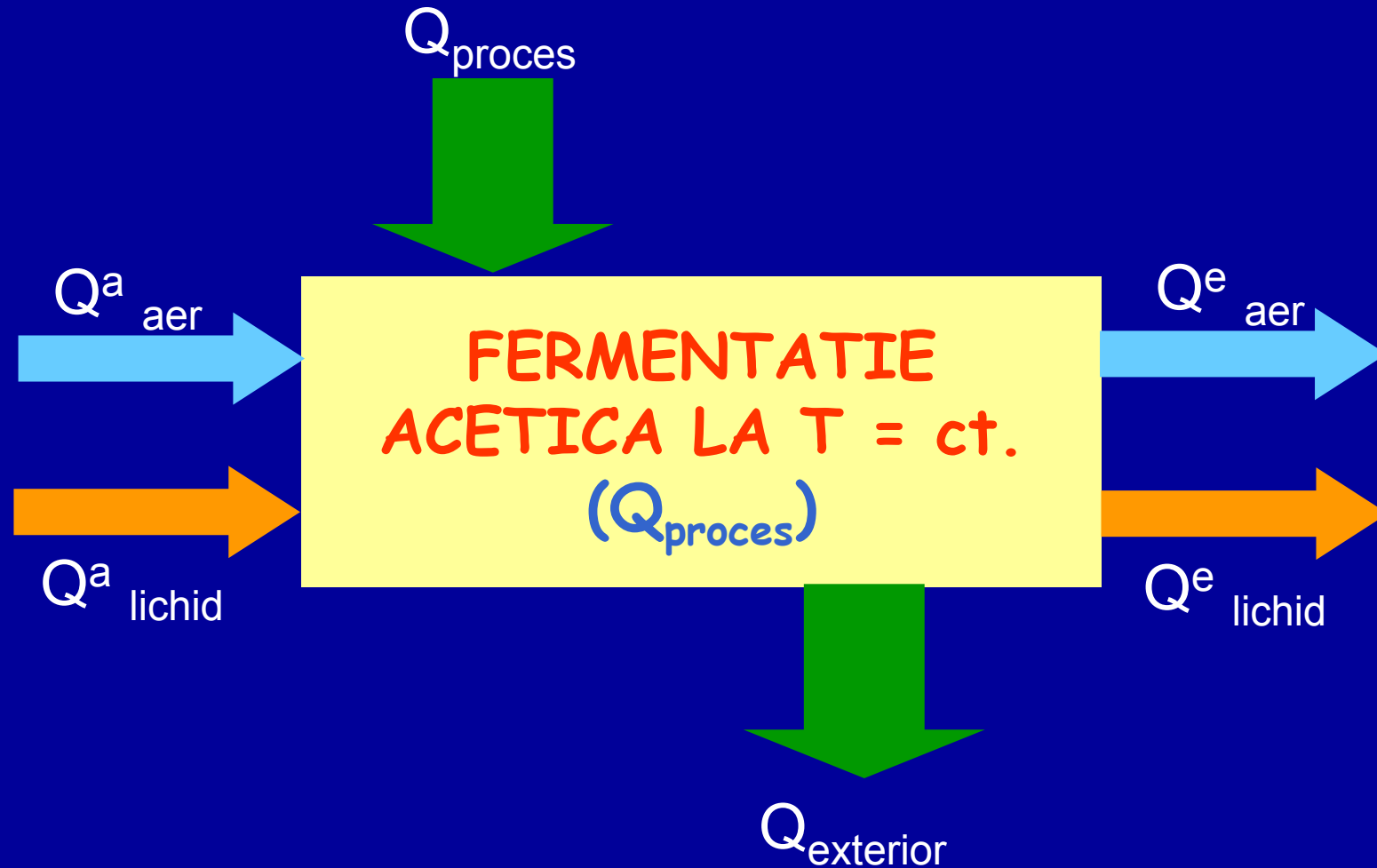
- o Pe baza modelelor matematice de bilant de masa, cu  $\eta_{Et-OH} = 0,95$  se obtine urmatorul tabel de bilant de materiale:

# REZOLVARE

Faza	Component	Initial		Final	
		kg	kmoli	kg	kmoli
Lichida	Et-OH	10	0,2174	0,5	0,0109
	H-Ac	0	0	12,39	0,2065
	H <sub>2</sub> O	90	5	93,717	5,2065
<b>Total faza lichida</b>		<b>100</b>	<b>5,2174</b>	<b>106,607</b>	<b>5,4239</b>
Gazoasa	O <sub>2</sub>	10	0,3125	3,392	0,1060
	N <sub>2</sub>	32,92	1,1756	32,92	1,1756
<b>Total faza gazoasa</b>		<b>42,92</b>	<b>1,4881</b>	<b>36,312</b>	<b>1,2816</b>
<b>TOTAL GENERAL</b>		<b>142,92</b>	<b>6,7055</b>	<b>142,919</b>	<b>6,7055</b>



# REZOLVARE



# REZOLVARE

o Ecuația generală de bilanț termic:

$$Q_{[]L}^a + Q_{[]G}^a + Q_{proces} = Q_{[]L}^e + Q_{[]G}^e + Q_{exterior}$$

o Expresia  $Q_{ext}$  (cantitatea de căldură care trebuie îndepărtată pentru a menține  $t = ct.$ ):

$$\begin{aligned} Q_{exterior} &= Q_{[]L}^a - Q_{[]L}^e + Q_{[]G}^a - Q_{[]G}^e + Q_{proces} = \\ &= Q_{[]L}^a - Q_{[]L}^e + Q_{proces} \end{aligned}$$

# REZOLVARE

o Calculul caldurilor intrate:

$$Q_{[]L}^a = Q_{\text{sol. Et-OH } 10\%} = m_{[]L}^a \cdot C_{[]L}^a \cdot (T^a - 273)$$

$$C_{[]L}^a = C_{\text{sol. Et-OH } 10\%}^{t=35^{\circ}C} = 4270 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$Q_{[]L}^a = 100 \cdot 4270 \cdot 35 = 14,945 \cdot 10^6 \text{ J}$$

# REZOLVARE

o Calculul caldurilor iesite:

$$Q_{[]L}^e = Q_{\text{sol. H-Ac } 11,6\%} = m_{[]L}^e \cdot C_{[]L}^e \cdot (T^e - 273)$$

$$C_{[]L}^e = C_{\text{sol. H-Ac } 10\%}^{t=35^{\circ}C} = 3700 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} *$$

$$Q_{[]L}^a = 106,607 \cdot 3700 \cdot 35 = 13,806 \cdot 10^6 \text{ J}$$

\* - In lipsa datelor experimentale, C s-a calculat aditiv, cu ecuatie:

# REZOLVARE

$$\begin{aligned} C_{H-Ac11,6\%}^{t=35^{\circ}C} &= \bar{x}_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^{t=35^{\circ}C} + \bar{x}_{H-Ac} \cdot C_{H-Ac}^{t=35^{\circ}C} = \\ &= 0,884 \cdot 4180 + 0,116 \cdot 123,4 \cong 3700 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

- o Concentratia Et-OH in solutia finala fiind foarte mica (0,47%), s-a neglijat aportul acestuia la C.

# REZOLVARE

o Calculul  $Q_{proces}$ :

$$Q_{proces} = Q_{reactie} = n_{Et-OH}^a \cdot \eta_{Et-OH} \cdot (-\Delta_R H_T^0) =$$

$$= \frac{m_{Et-OH}^a}{M_{Et-OH}} \cdot \eta_{Et-OH} \cdot (-\Delta_R H_T^0) \cong \frac{m_{Et-OH}^a}{M_{Et-OH}} \cdot \eta_{Et-OH} \cdot (-\Delta_R H_{298}^0)$$

$$\Delta_R H_{298}^0 = \left( H_f^0 \text{CH}_3\text{-COOH} + H_f^0 \text{H}_2\text{O} \right) - \left( H_f^0 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + H_f^0 \text{O}_2 \right)$$

$H_f^0$	$\text{CH}_3\text{-COOH}_{(L)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(L)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_{(L)}$	$\text{O}_2 (G)$
J/mol	-484,9	-187,02	-277,6	0

# REZOLVARE

o Calculul  $Q_{\text{proces}}$ :

$$\Delta_R H_{298}^0 = -484,9 - 187,02 + 227,6 = -444,32 \text{ J/mol}$$

$$Q_{\text{proces}} = 217,4 \cdot 0,95 \cdot 444,32 = 91,765 \cdot 10^3 \text{ J}$$

o Calculul  $Q_{\text{ext}}$ :

$$Q_{\text{exterior}} = Q_{\square L}^a - Q_{\square L}^e + Q_{\text{proces}} =$$

$$= 14,945 \cdot 10^6 - 13,806 \cdot 10^6 + 91,765 \cdot 10^3 =$$

$$= 1,231 \cdot 10^6 \text{ J} = 1,231 \text{ MJ}$$