

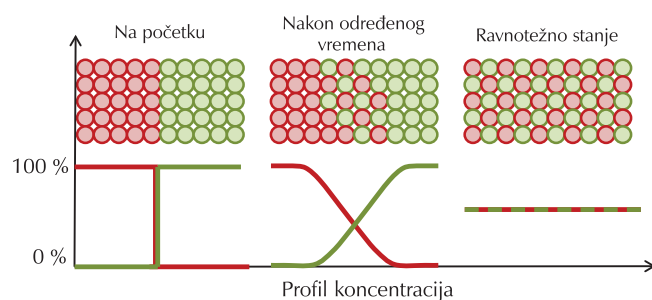


J. Prlić Kardum *

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Prijenos tvari

Kada se sustav sastoji od dviju ili više komponenti čije se koncentracije razlikuju, tada postoji prirodna tendencija za smanjenjem razlika unutar sustava te zbog toga dolazi do prijenosa tvari, a zatim i do uspostavljanja ravnotežnog stanja u sustavu (slika 1).



Slika 1 – Prijenos tvari difuzijom

Prijenos tvari je osnova separacijskih procesa, što uključuje različite procese pročišćavanja. Većina separacijskih procesa zasniva se na kontaktu različitih faza, pri čemu komponenta iz jedne prelazi u drugu fazu. Npr., u procesu sušenja vlaga iz čvrstog materijala prelazi u sušni medij, najčešće zrak. Ekstrakcijom se topljiva komponenta iz kapljevine ili krutine otapa u selektivnom otapalu. U procesu destilacije lakše hlapljiva komponenta prelazi iz kapljevite u parnu fazu, a teže hlapljiva komponenta ide u suprotnom smjeru. Apsorpcijom se razdvaja smjesa plinova zbog veće topljivosti jednog plina u odabranoj kapljevini. U procesu kristalizacije se zbog promjene topljivosti izdvajaju kristali iz otopine ili taline.

U mnogim se slučajevima prijenos tvari odvija zajedno s kemijskom reakcijom. U tom slučaju gustoća toka neke tvari može kemijskom reakcijom nastajati ili nestajati, što je potrebno uzeti u obzir prilikom iskazivanja zakona očuvanja:

$$\nabla \cdot N_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (1)$$

gdje 1. član ($\nabla \cdot N_A$) predstavlja promjenu gustoće toka komponente A u prostoru, 2. član ($\partial c_A / \partial t$) promjenu koncentracije komponente A s vremenom, a 3. član promjenu zbog kemijske reakcije (akumulacija).

Fenomeni transporta temelje se na pretpostavci da postoje analogije između prijenosa količine gibanja, topline i tvari. Međutim, pri razmatranju prijenosa tvari postoje neke specifične razlike koje je nužno uzeti u obzir pri rješavanju stvarnih problema. Pri-

jenos tvari određuje fazna ravnoteža, što nije slučaj kod prijenosa količine gibanja ili topline. Nadalje, prijenos količine gibanja i topline uglavnom se odvija u jednodimenzionalnim, dok se prijenos tvari odvija u višekomponentnim sustavima. Zbog navedenog, moguće je na različite načine iskazati koncentraciju komponente koja se prenosi, što često dovodi do nejasnoća u jednadžbama koje služe za opisivanje prijenosa tvari. Nadalje, međufaznu površinu je teško definirati ili mjeriti, dok difuzijski koeficijent, u usporedbi s transportnim koeficijentima za prijenos količine gibanja i topline, ima male vrijednosti (tablica 1).

Medij kroz koji se odvija prijenos tvari može biti nepokretan ili pokretan, pa postoje dva načina prijenosa tvari:

1. prijenos tvari difuzijom ili molekularna difuzija
2. prijenos tvari konvekcijom.

Molekularna difuzija

Godine 1855. njemački liječnik i fiziolog Adolf Fick definirao je zakon koji kaže da je brzina difuzije neke komponente A u mirujućem sustavu proporcionalna lokalnom koncentracijskom gradijentu.

$$N_A = -D_{\text{eff}} \frac{dc_A}{dx} \quad (2)$$

Ovaj zakon naziva se 1. Fickovim zakonom i vrijedi u stacionarnim uvjetima. D_{eff} je konstanta proporcionalnosti, definira brzinu difuzije u sustavu, a naziva se difuzijski koeficijent. Veličina difuzijskog koeficijenta ovisi o sustavu, temperaturi, tlaku i koncentraciji tvari (osim kod plinova). Zbog kompleksnosti prijenosa tvari, difuzijski koeficijent obično se određuje eksperimentalno. Iako je Fick vjerovao da je njegova teorija neosporna, u ono vrijeme nije prihvaćena zbog nemogućnosti izvođenja preciznih kvantitativnih eksperimenata. Eksperimentalni dokazi, u radu na srčanom zalisku, pojavit će se gotovo 25 godina kasnije.

Tablica 1 – Približne vrijednosti difuzijskog koeficijenta za različite sustave

Sustav	D , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Plin – plin	$10^{-6} - 10^{-5}$
Kapljevina – kapljevina	$10^{-10} - 10^{-9}$
Kapljevina – krutina	$10^{-11} - 10^{-9}$
Plin – krutina	$10^{-14} - 10^{-11}$
Krutina – krutina	$10^{-34} - 10^{-19}$

Pri prijenosu tvari u nestacionarnim uvjetima, koncentracija u danjoj točki mijenja se s vremenom zbog promjene gustoće toka. Za rješavanje problema nestacionarne difuzije potrebno

* Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
e-pošta: jprlic@fkit.hr

je primijeniti II. Fickov zakon koji sadrži eksplisitnu ovisnost o vremenu.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) = D \nabla^2 c \quad (3)$$

Difuzijski koeficijent u plinovima

U plinovima je prijenos tvari kao i udaljenost koju tvar prijeđe, prije nego bude zaustavljena uslijed sudara s okolnim molekulama, znatno veća nego u drugim sustavima. Postoji velik broj jednadžbi koje se upotrebljavaju za određivanje difuzijskog koeficijenta. Difuzija vode u zrak, zbog velike praktične primjene, opisana je različitim empirijskim formulama. *Marrero* i *Mason* definirali su difuzijski koeficijent jednadžbom koja se često primjenjuje za ovaj sustav:

$$D_{\text{H}_2\text{O-air}} = 1,87 \cdot 10^{-10} \frac{T^{2,072}}{p} \quad (4)$$

Jednadžba vrijedi za temperaturni interval $280 < T < 450$ K.

Difuzijski koeficijent u kapljevinama

Difuzijski koeficijent za kapljevine 10 000 puta je manji od koeficijenta u plinovima. Male vrijednosti difuzijskog koeficijenta ukazuju na to da je difuzija u kapljevinama najčešće ograničavajući faktor za mnoge procese. Većina jednadžbi za određivanje difuzijskog koeficijenta korelira s viskoznošću. Poznata jednadžba za određivanje difuzijskog koeficijenta je Stokes-Einsteinova jednadžba.

$$D_{A-B} = \frac{\kappa \cdot T}{6\pi \cdot r \cdot \mu_B} \quad (5)$$

S obzirom na različita svojstva kapljevina, postoji velik broj modifikacija te jednadžbe.

Difuzijski koeficijent u krutinama

Difuzija u krutinama također je opisana Fickovim zakonom, ali ima izrazito niske vrijednosti difuzijskog koeficijenta. Prijenos tvari je tako spor da se uglavnom odvija kroz nepravilnosti i pukotine u materijalu, što osobito vrijedi za metale i kristale. U matematičkoj analizi primjenjuje se teorija polubeskonačnog tijela, a proces se ne promatra kao difuzija koja se odvija kroz tanki sloj. Međutim, dobivene procjene uglavnom su pogrešne, stoga je za određivanje efektivnog difuzijskog koeficijenta, D_{eff} potrebno uzimati eksperimentalne podatke.

Konvekcija

Mnogi praktični primjeri uključuju prijenos tvari u fluidu koji se giba. U takvim slučajevima prijenos tvari uzrokovan je molekularnom difuzijom i konvekcijom. Da bi se izračunala gustoća toka tvari uslijed konvekcije, primjenjuje se Newtonov zakon (koji se primjenjuje i za prijenos topline konvekcijom):

$$N_A = K \cdot (c_A - c_A^*) \quad (6)$$

Osim pokretačke sile, za rješenje jedn. 6 potrebno je poznavati koeficijent prijenosa tvari koji predstavlja odnos između difuzijskog koeficijenta i debljine difuzijskog graničnog sloja. Budući da na koeficijent prijenosa tvari utječu hidrodinamički uvjeti,



Slika 2 – Približna brzina prijenosa tvari difuzijom u različitim medijima

geometrija sustava i svojstva fluida, koeficijent prijenosa tvari određuje se iz korelacijskih jednadžbi koje se najčešće dobivaju eksperimentalnim mjerenjima.

Simboli

- N_A – molna gustoća toka komponente A, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- c_A – molarna koncentracija komponente A, mol m^{-3}
- t – vrijeme, s
- D_{eff} – efektivni difuzijski koeficijent, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- x – udaljenost, m
- D_{AB} – difuzijski koeficijent tvari A u razrijeđenoj otopini B, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- κ – Boltzmannova konstanta, $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$
- K – koeficijent prijenosa tvari, m s^{-1}
- T – apsolutna temperatura, K
- r – polumjer čestica otopljene tvari, m
- μ_B – viskoznost otapala, Pa s
- c_A^* – ravnotežna molarna koncentracija komponente A, mol m^{-3}

Literatura

- <https://www.comsol.com/multiphysics/diffusion-coefficient> (8. 2. 2019.).
- J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, G. L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 5th Edition John Wiley & Sons, Inc., USA, 2007.
- D. S. Wilkinson, *Mass Transport in Solid and Fluids*, Cambridge university press, UK, 2000.
- Y. A. Cengel, A. Ghajar, *Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, McGraw Hill Education, USA, 015.
- https://es.123rf.com/photo_38971410_mujer-bastante-joven-rociar-perfume-en-s%C3%AD-misma.html (8. 2. 2019.).
- <https://www.colourbox.com/vector/coffee-cup-cartoon-vector-8831785> (8. 2. 2019.).
- <https://sp.depositphotos.com/96461714/stock-illustration-cartoon-rusty-nail.html> (8. 2. 2019.).