



POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
Wydział Chemiczny  
LABORATORIUM PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

# PROJEKTOWANIE PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

Ludwik Synoradzki, Jerzy Wisiański

## BILANS MASOWY

Jerzy Wisiański

Wykład: październik 2016

# BILANS MASOWY

**BILANS STRUMIENIOWY** - wielkość strumieni masowych, bez ich składu chemicznego

Strumień 1	.....	kg
Strumień 2	.....	kg

**BILANS SKŁADNIKOWY PEŁNY** - wielkość strumieni masowych, ich skład chemiczny oraz bilanse poszczególnych składników:

Składnik 1	.....	kg
Składnik 2	.....	kg
Inne	.....	kg
<hr/>		
Razem strumień masowy	.....	kg

**BILANS SKŁADNIKOWY CZĄSTKOWY** - wielkość strumieni masowych oraz bilanse wybranych składników

Strumień P	.....	kg
w tym składnik X	.....	kg

# ZASADNICZE ZAŁOŻENIA BILANSOWE

**Materiały bazowe:** Sprawozdania z badań (literatura, bilanse laboratoryjne, analizy), instrukcje technologiczne (dla procesów modernizowanych).

W PP ekstrakt podstawowych informacji z materiałów bazowych:

- Podstawowe stosunki masowe, nadmiary stechiometryczne,
- Wydajność względna (sprawność) poszczególnych etapów, jak i całego procesu, odniesiona do głównego surowca:

$$n_0 = n_1 \times n_2 \times \dots \times X_n$$

- Selektywność poszczególnych procesów;
- Podstawowe zależności procesowe (np. stała równowagi reakcji chemicznej, równowagi fazowe);
- Straty w procesie (uzasadnienie, adresy).

# Straty w procesie technologicznym

Bilans praktyczny (przemysłowy) powinien uwzględniać:

- Stosowanie surowców technicznych, a nie chemicznie czystych
- Realne wydajności procesów wynikające z osiągniętych stanów równowagi
- Występowanie niepożądanych reakcji ubocznych i powstawanie w ich wyniku produktów ubocznych
- Występowanie reakcji spowodowanych obróbką termiczną (tzw. zesmolenia niedoskonałość operacji jednostkowych i związane z tym straty (np. niepełne wykroplenie oparów)
- Występowanie strat mechanicznych (np. przecieki).

Wszystkie te czynniki stanowią **straty procesowe** i powodują **obniżenie ogólnej wydajności** (sprawności).

Nie zamykający się bilans strumieniowy jakiegoś procesu (suma produktów jest mniejsza od sumy wchodzących substratów) → **pytanie:**

**Co się dzieje z brakującą różnicą ?**

# Straty c.d.

Odpowiedź:

Adresatem brakującej różnicy jest środowisko naturalne.

Forma tej straty może być różna, np.

- emisja par do atmosfery,
- pojawienie się określonych substancji w ściekach,
- konieczność okresowego usuwania zesmolonych zanieczyszczeń z wyparki (odpad stały).

Wielkość strat w procesie będzie miała wpływ na późniejsze uzgodnienia dotyczące lokalizacji instalacji i spraw związanych z ochroną środowiska naturalnego.

# PODSTAWY BILANSU

**Prawo zachowania masy:** suma mas wszystkich substratów wprowadzonych do procesu lub operacji musi być równa sumie mas wszystkich substancji otrzymanych w wyniku dokonanej przemiany.

$$\Sigma (G_n)_{\text{substratów}} = \Sigma (G_n)_{\text{produktów}}$$

W przypadku operacji jednostkowych prawo to dotyczy również bilansowania poszczególnych składników. Na przykład dla dowolnego składnika „i” występującego w stężeniu (wagowym) „w<sub>ni</sub>” w strumieniu „n” powinna być spełniona zależność:

$$\Sigma (G_n w_{ni})_{\text{substratów}} = \Sigma (G_n w_{ni})_{\text{produktów}}$$

Dla procesów jednostkowych należy oczywiście uwzględnić zachodzące reakcje chemiczne przez wprowadzenie do powyższego równania odpowiednich współczynników stechiometrycznych oraz wydajności względnych (sprawności) przemian.

Prawo zachowania masy powinno być spełnione zarówno dla całego procesu technologicznego, dla poszczególnych procesów i operacji jak i dla wyznaczonych **obszarów bilansowych** – wybranych fragmentów całości.

# FORMY, NARZĘDZIA BILANSU

Zgodność ze schematem ideowym, wejście / wyjście

- Zdefiniowanie wierszy i kolumn w projektowanej tabeli bilansowej (np. 1 tona produktu), doba, rok, podział na szarże (kg/szarżę, dm<sup>3</sup>/szarżę)
- Podstawa bilansu (np. 1 tona produktu), podstawowe zależności.

## Weryfikacja obliczeniowa bilansu badawczego

Błędy analiz; Straty (sprawność urządzeń, zawroty);  
Obliczenia teoretyczne (np. rektyfikacja)

## Formy bilansu masowego

Tabelaryczna

Graficzna – WYKRES SANKEYA

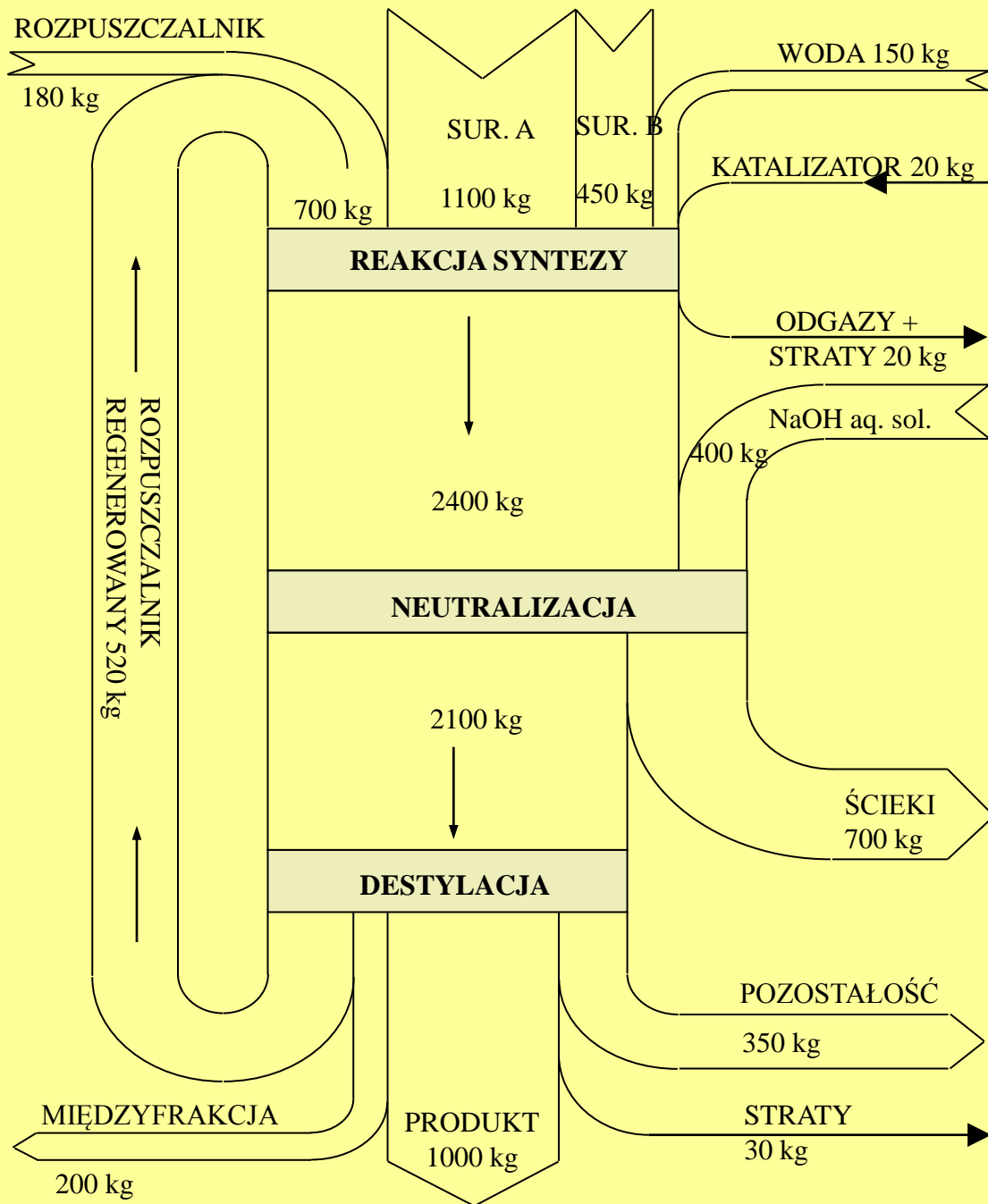
**NARZĘDZIA:** Excel, ChemCad, Pro II

**BILANS PODSTAWĄ DALSZYCH PRAC** (aparatura, środowisko, ekonomia, kontrola ruchu masy i wskaźników w czasie rozruchu)

# BILANS MASOWY TABELARYCZNY

Nr	Nazwa procesu/ operacji	WCHODZI				WYCHODZI			
		Nazwa strumienia	kg/ 1t produktu	kg/ szarżę	kg/ dobę	Nazwa strumienia	kg/ 1t produktu	kg/ szarżę	kg/ dobę
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		<b>Razem</b>				<b>Razem</b>			
		<b>Razem</b>				<b>Razem</b>			
		<b>Razem</b>				<b>Razem</b>			





# WYKRES SANKEYA

# Zestawienie zużycia surowców

Jest to podsumowujące zestawienie zużycia poszczególnych surowców i materiałów pomocniczych. Przedstawiane jest na ogół w formie tabelarycznej, w stosunku do jednostki masy produktu głównego i często również w odniesieniu do doby, miesiąca czy roku.

Zestawienie zużycia surowców nie jest tylko czystym ekstraktem z wykonanego bilansu masowego. Należy tu uwzględnić dodatkowe straty, jakie mogą się pojawić np. w czasie transportu i magazynowania surowców oraz pewną rezerwę na nieudane szarże, czy inne możliwe straty produkcyjne.

Wskaźniki zużycia surowców stanowią materiał wyjściowy do:

- przeprowadzanych kalkulacji i analiz ekonomicznych
- po weryfikacji w trakcie rozruchu technologicznego podstawą do określania przyszłych norm w przemyśle
- W przypadku sprzedaży licencji czy „know-how”, wskaźniki te są jednym z najbardziej istotnych warunków kontraktowych

Wskaźniki zużycia surowców powinny być starannie przemyślane i opracowane w sposób „**bezpiecznie ostrożny.**”

# Zawroty strumieni masowych

Problem zawrotu zwanego żargonowo recyklem (ang. *recycling*) wymaga bardzo starannego przeanalizowania w trakcie opracowywania bilansu masowego. Aby unaocznić wagę tego problemu posłużymy się poniższym przykładem:

W latach 60-tych w jednym z instytutów badawczych opracowano dla potrzeb przemysłu technologię syntezy i rozdziału izomerów chloronitrobenzenu. W wyniku nitrowania chlorobenzenu otrzymano do rozdziału mieszaninę izomerów o następującym składzie:

*o*-CNB 60 % wag.

*p*-CNB 38 % wag.

*m*-CNB 0,8 % wag.

Pożądanymi produktami finalnymi procesu są izomery *orto*- i *para*-CNB. Przewidywana skala produkcji, to kilka tysięcy ton mieszaniny ponitracyjnej do przerobu w roku.

# Wykres fazowy ciecz - ciało stałe dla izomerów *o*-CNB / *p*-CNB

## SURÓWKA DO DESTYLACJI

*o*-CNB 60% wag.*o*-CNB

*p*-CNB 38% wag.*p*-CNB

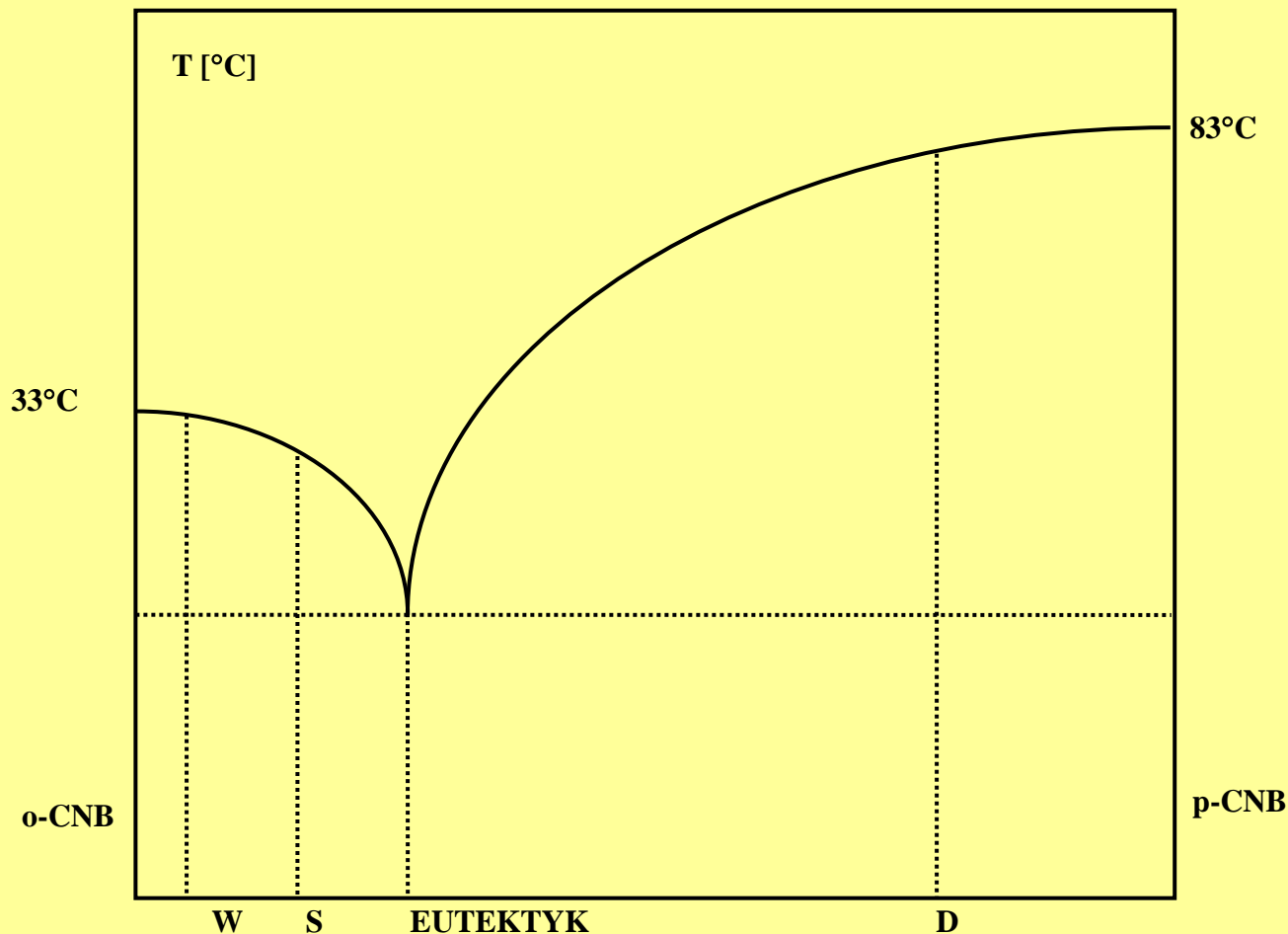
*m*-CNB 0,8% wag.*m*-CNB

## WŁAŚCIWOŚCI IZOMERÓW CNB

$t_{wrz} = 245^{\circ}\text{C}$   $t_t = 33^{\circ}\text{C}$

$t_{wrz} = 242^{\circ}\text{C}$   $t_t = 83^{\circ}\text{C}$

$t_{wrz} = 235^{\circ}\text{C}$   $t_t = 48^{\circ}\text{C}$



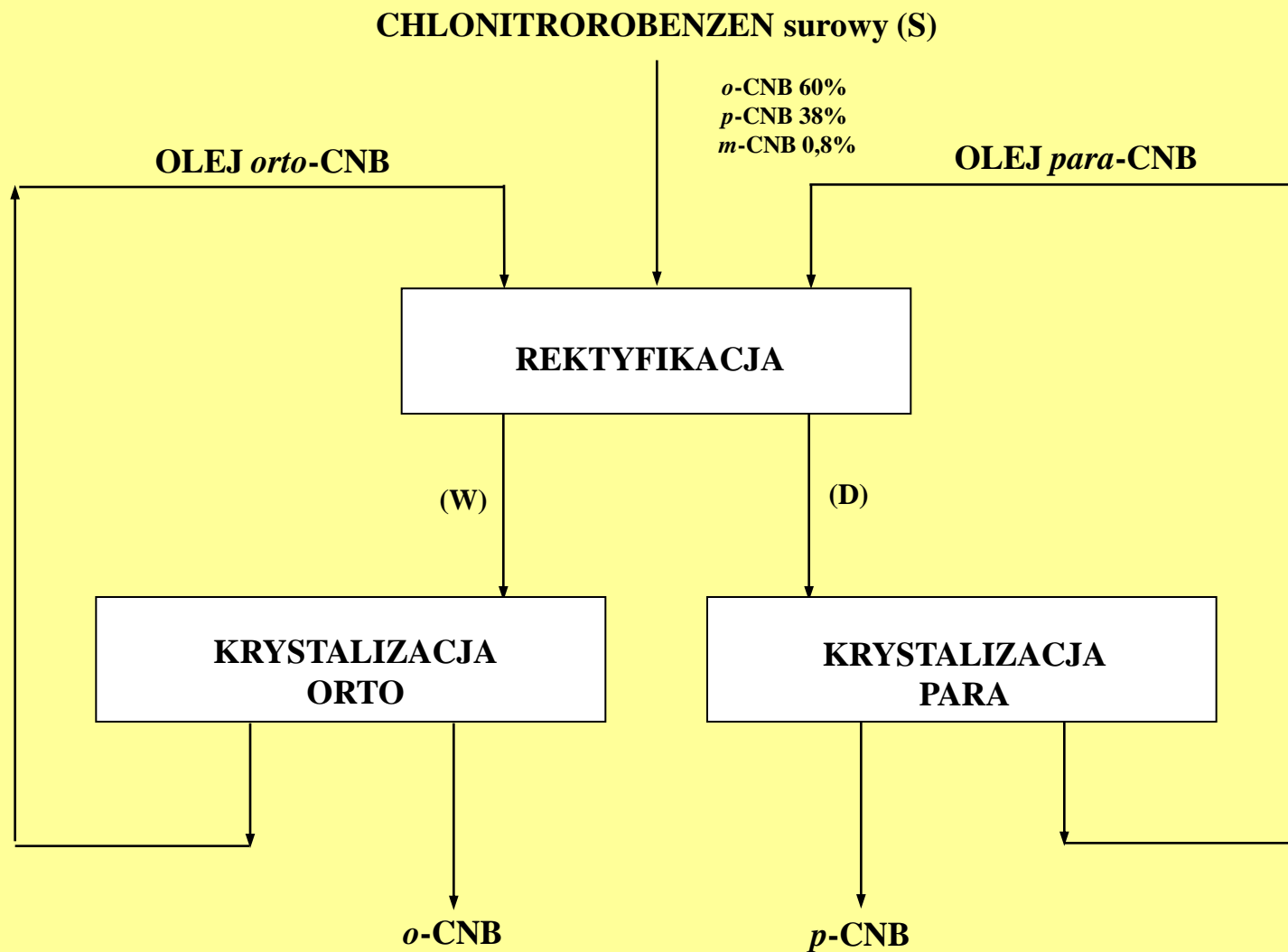
### Legenda:

S – skład surówki

D – skład destylatu

W – skład cieczy wyczerpanej

# Schemat ideowy rozdziału chloronitrobenzenów (instalacja produkcyjna)



## Izomer *meta*-CNB w oleju *para*

Pogarszanie się składu oleju *para*, wzrost stężenia zawartego w nim izomeru *meta*-CNB.

- Pogarszanie się warunków krystalizacji i jakości otrzymywanego produktu *para*-CNB.
- Po osiągnięciu stężenia 12% izomeru *meta*-CNB w oleju *para*, prowadzenie zadowalającej krystalizacji stawało się niemożliwe.
- Wyprowadzenie całego strumienia oleju *para* z procesu i jego zmagazynowanie.
- Ponowne wyprowadzanie oleju *para* zanieczyszczonego *meta*

## Przyczyny kumulacji izomeru *meta*

- Nieco zwiększona w stosunku do założeń zawartość *meta*-chloronitrobenzenu w mieszaninie ponitracyjnej (ok. 1,0 – 1,2%),
- Lepsza sprawność operacji w skali przemysłowej w stosunku do wyników laboratoryjnych (mniejszy poziom strat ogólnych, zesmoleń, itp.)
- Zjawisko kumulacji izomeru *meta* musi występować, jako dający się przewidzieć, immanentny rezultat prowadzonego procesu.
- Próby rozwiązania problemu, na przykład poprzez oddestylowanie tego izomeru, czy też połączenie rektyfikacji i krystalizacji, prowadziły do konieczności wybudowania dodatkowej, dużej i kosztownej instalacji przemysłowej.

## Zagrożenia zawrotów

Podany przykład pozwala na zrozumienie zagrożeń, jakie mogą się pojawić w rezultacie zastosowania zawrotów strumieni materiałowych w procesie technologicznym.

Zawroty – jest to rozwiązanie bardzo eleganckie, często narzucające się w sposób oczywisty, poprawiające wydajność procesu, zmniejszające zanieczyszczenie środowiska. Posiada więc bardzo wiele zalet.

Musi jednak być każdorazowo, wnikliwie przeanalizowane, szczególnie pod kątem kumulacji zanieczyszczeń.

Jeśli takie zjawisko może wystąpić, należy zaproponować sposoby oczyszczania strumienia cyrkulującego lub jego okresowej utylizacji.