MIDHAT SULJKANOVIĆ
ELVIS AHMETOVIĆ

Tehnološki fakultet
Univerziteta u Tuzli, Tuzla,
Bosna i Hercegovina

NAUČNI RAD

54.02:66-932.1:544.63:548.0

VERIFIKACIJA STRUKTURA ZA UTILIZOVANJE OTPADNIH VIŠEKOMPONENTNIH ELEKTROLITIČKIH SISTEMA

U početnim fazama sinteze procesnih struktura, za procese utilizovanja višekomponentnih mineraliziranih otpadnih tokova, potrebno je utvrditi fizičku provedivost procesa. Zadaci su vezani za utvrđivanje režimskih parametara, za zadatu procesnu strukturu, ili se pak utvrđuje procesna struktura za poznate režimske parametre.

U ovom radu je prezentirana metodologija koja, na konceptualnoj ravni, utvrđuje fizičku provedivost procesa kristalizacije soli iz trokomponentnog otpadnog toka.

Kreirana metodologija je demonstrirana na primjeru tretmana sistema NaCl–KCl–H_2O koji se javlja kao otpadni tok u procesu prerade sekundarnog aluminijuma.

Produkcija iz mnogih procesa, hemijske i procesne industrije, praćena je generisanjem mineralizovanih otpadnih tokova. To su, u pravilu, razrijeđeni višekomponentni elektrolitički sistemi koji se, najčešće, utiliziraju u procesima koncentrisanja i kristalizacije. Ovi procesi se, sa stanovišta ravnoteže u višekomponentnim elektrolitičkim sistemima, mogu realizovati u viševarijantnnim topološkim strukturama. Navedenu viševarijantnost, koja je uslovljena ograničenjima materijalnih bilansa i fazne ravnoteže, dodatno multiplicira potreba za energetskom integracijom unutar procesa. Naime, zbog velikog udjela vode, utilizacija ovih tokova predstavlja energetski intenzivne procese i kreacija energetski integrisanih procesnih struktura predstavlja izazovne istraživačke zadatake [1].

Iz navedenog proizlazi i osnovni cilj istraživanja koji se može formulisati kao kreacija metodologije za verifikaciju procesnih struktura za, fizički provedive, procese koncentrisanja i kristalizacije iz višekomponentnih elektrolitičkih sistema.

FORMULACIJA PROBLEMA

Mineralizovani otpadni tok, koji predstavlja hipotetički trokomponentni sistem AX–BX–H_2O, treba utilizovati u procesima koncentrisanja i kristalizacije. Na raspolaganju su slijedeći tipovi procesnih jedinica: izotermski koncentrator, izotermski kristalizator, kristalizator hlađen preko kontaktne površine i vakuum kristalizator. Proces se provodi u temperaturnom režimu koji se može ostvariti sa uobičajenim industrijskim energentima. Potrebno je, na konceptualnom nivou, utvrditi moguće procesne putanje utilizovanja otpadnog toka i kreirati metodologiju koja verifikuje fizičku provedivost procesa.

RJEŠAVANJE PROBLEMA

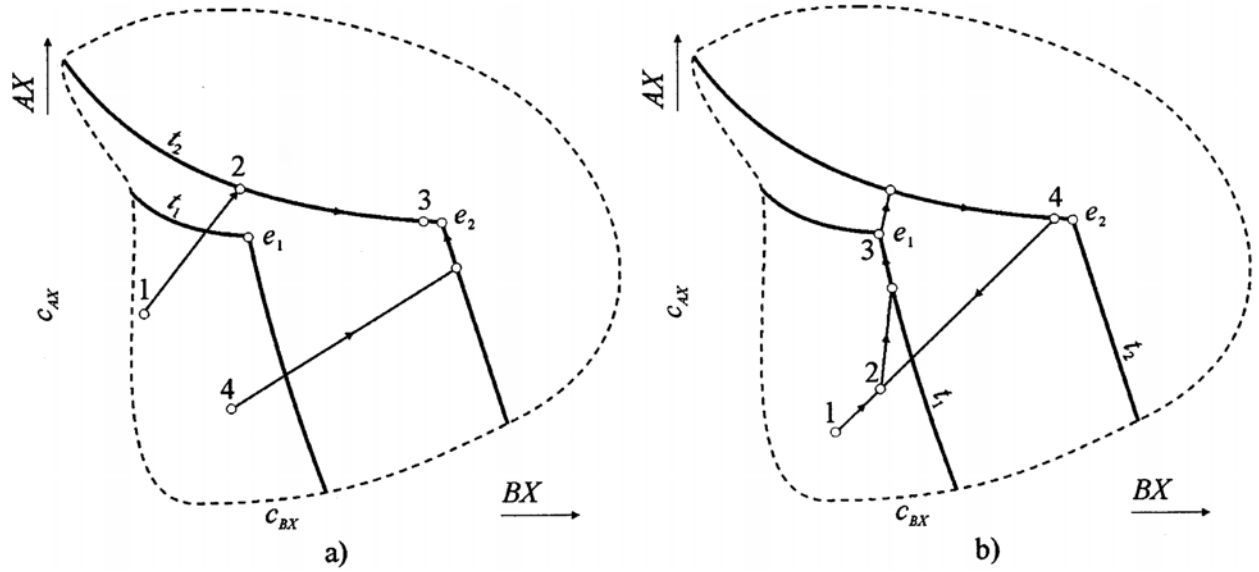
Procesi utiliziranja mineralnih materija iz višekomponentnih sistema, su viševarijantni ravnotežni procesi. Njihovu viševarijantnost, pored prirode ravnoteže, determiniraju i mogući tipovi nastalog kristalnog proizvoda. Tako se, iz hipotetičkog trokomponentnog sistema AX–BX–H_2O, mogu generisati slijedeći kristalni prozvodi:

a) smjesa soli AX i soli BX,
b) so AX i smjesa soli AX i BX,
c) so BX i smjesa soli AX i BX i
d) frakciono separirane soli AX i BX.

Proces utiliziranja, kao sekvencu uređenih elementarnih dionica, određuje vektor parametara polaznog sistema i vrsta kristalnog produkta koga treba producirati. Tako se za pojni tok, čije je stanje u ravnotežnom dijagramu sistema AX–BX–H_2O (slika 1a) određeno tačkom 1, isparavanje vode, na izotermi t_2, manifestuje: koncentriranjem sistema do stanja zasićenja (putanja 1–2), kristalizacijom soli AX iz sistema, za sadržaje soli BX $c_{BX}^{(2)} < c_{BX} < c_{BX}^{(e_2)}$ (putanja 2–3), i kristalizacijom smješe soli kad stanje matičnog rastvora dospije u eutoničku tačku e_2. Za polazni sistem, predstavljen tačkom 4, ima se analogna procesna sekvenca uz razliku što, za ovaj sastav polaznog sistema, sistem postaje zasićen u odnosu na so BX u prisutnosti soli AX.

Jedan od mogućih procesa frakcione kristalizacije soli, predstavljen je na slici 1b. Pojni tok, određen tačkom 1 u ravnotežnom dijagramu, miješa se, prije izotermskog isparavanja vode, sa tokom recirkulacionog rastvora (tačka 4). Isparavanjem vode iz miješanog rastvora (tačka 2), na izotermi t_1, dolazi najprije do koncentrisanja sistema a zatim i do kristalizacije soli BX. Matični rastvor (tačka 3), ostao nakon separacije kristala soli BX, iz toka suspenzije, podvrgava

Adresa autora: M. Suljkanović, Tehnološki fakultet, Univerziteta u Tuzli, 7500 Tuzla, Univerzitetska br. 8, Bosna i Hercegovina
E–mail: midhat.suljkanovic@untz.ba
Rad primljen: Jul 16, 2007.
Rad prihvaćen: Novembar 6, 2007.



Slika 1. Procesi koncentrisanja i kristalizacije, iz sistema AX–BX–H_2O, u ravnotežnom dijagramu.
Figure 1. Concentration and crystallization processes, from the AX–BX–H_2O system, in equilibrium diagram.

se analognom tretmanu na izotermi t_2. U ovom slučaju isparavanje vode je praćeno kristalizacijom soli AX. Nakon separacije soli AX matični rastvor se, kao recirkulacioni tok, vraća na početak procesa i miješa sa svježim tokom.

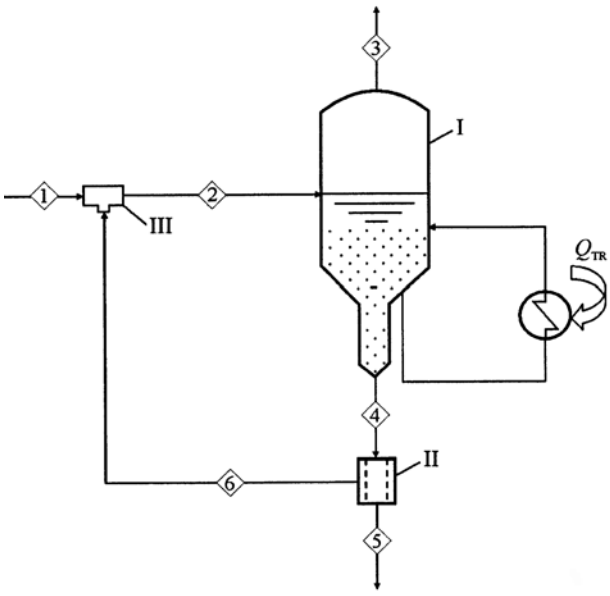
RAZVOJ PROCESNE SUPERSTRUKTURE

U skladu sa formulacijom problema, i teoretskim mogućnostima kristalizacije soli, jednu od varijanti utilizovanja mineralizovanog otpadnog toka predstavlja isparavanje vode uz kristalizaciju smješe soli. Ova istina determinira trivijalnu procesnu strukturu (slika 2) kao ishodište za kreaciju procesne superstrukture.

Svježi tok 1 se, ispred procesne jedinice, miješa sa tokom fugata 6 i kao miješani tok 2 poji izotermski isparivač–kristalizator. Transferom, preko ogrijevne površine, toplinskog toka iz okoline Q_{TR} dolazi do isparavanja vode i kristalizacije soli. Voda se, kao tok sekundarne pare 3, izvodi iz sistema a tok produkcione suspenzije kristala 4 poji centrifugu u kojoj se separira na kristalni produkt 5 i tok fugata 6.

Fizička provedivost procesa koncentrisanja i kristalizacije, u trivijalnoj strukturi, moguća je za slučaj kristalizacije u izotermskim uslovima. Zahtjev za izvođenje kristalizacije drugim tehnikama, neminovno derivira trivijalnu strukturu u smislu uvođenja još jedne procesne jedinice. Navedeno, a i istina da se radi o tretmanu razrijeđenih vodenih rastvora koji je praćen velikim energetskim troškovima, upućuje na deriviranje procesne strukture u smislu dekompozicije ukupnog procesa na dva podsistema:

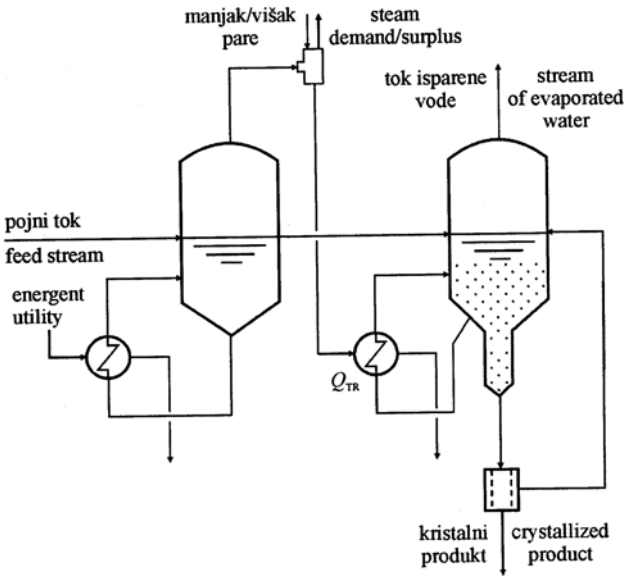
1. podsistem u kome se vrši koncentrisanje polaznog sistema,



Slika 2. Trivijalna procesna struktura.
I – isparivač–kristalizator; II – centrifuga; III – mješač.
Figure 2. Trivial process structure.
I – evaporator–crystallizer; II – centrifuge; III – mixer.

2. podsistem u kome se izvodi proces kristalizacije.

Dekompozicaja procesa, na navedene podsisteme, olakšava razvoj energetski povoljnih procesnih struktura kako za slučajeve separatnog studiranja podsistema tako i slučajeve međusobne energetske integracije podsistema. Dalji razvoj procesne strukture izveden je u smislu organizacije procesa koncentrisanja, u jednom stepenu, i kristalizacije smjese soli također u jednom stepenu. U skladu sa navedenim proizilazi najjednostavnija procesna struktura (slika 3)



Slika 3. Aciklična procesna struktura.
Figure 3. Noncyclic process structure.

u kojoj su fizički razdvojeni procesi koncentrisanja i kristalizacije.

Acikličnu procesnu strukturu omogućava izvođenje procesa kristalizacije u izotermskim uslovima. Distribucija isparene vode, između podsistema koncentrisanja i kristalizacije, određena je varijablom koja predstavlja stepen dostizanja zasićenja rastvora u podsistemu koncentrisanja a. Navedena varijabla može primiti vrijednosti iz intervala $a \in (0,1)$ i pri $a = 0$ proces se realizuje, u trivijalnoj procesnoj strukturi, a pri $a = 1$ koncentrisani rastvor, na izlazu iz podsistema koncentrisanja, je u stanju zasićenja.

Na vrijednosti temperatura ključanja rastvora u podsistemima koncentrisanja $t_K^{(I)}$ i kristalizacije $t_K^{(II)}$, u realnim uslovima se postavljaju ograničenja:

$$t_K^{(I)} < t_{K,\max}^{(I)}, \; t_K^{(II)} > t_{K,\min}^{(II)} \text{ i } i_K^{(I)} > t_K^{(II)}$$

te za zadatu temperaturu ključanja rastvora, u podsistemu kristalizacije $t_K^{(II)}$, i uz $a = 1$ proces u acikličnoj strukturi može egzistirati pri jedinstvenoj vrijednosti temperature ključanja rastvora, u podsistemu koncentrisanja, $t_K^{(I)}$. Za slučaj zadovoljenja ograničenja:

$$t_K^{(I)} < t_{K,\max}^{(I)} \text{ i } i_K^{(I)} > t_K^{(II)}$$

ima se totalno integrirana aciklična procesna struktura a u suprotnom realizacija procesa u acikličnoj strukturi zahtijeva:

– uvođenje u sistem dodatne količine energije, odnosno

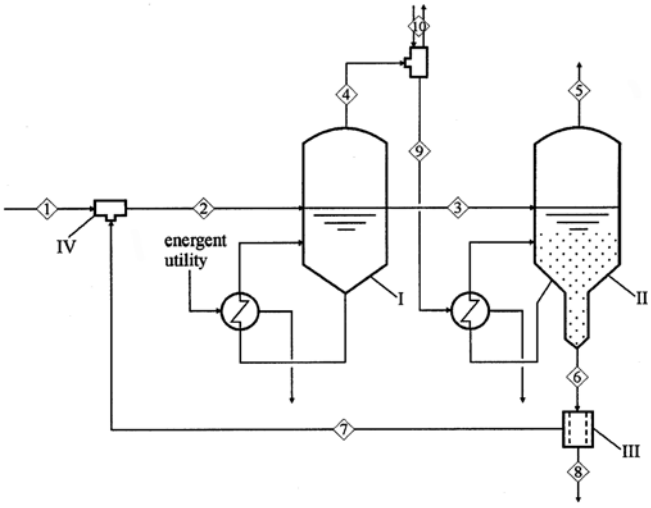
– u sistemu se pojavljuje suvišna energija.

Ako se, na dalji razvoj procesne strukture, postavi ograničenje o totalnoj energetskoj integrisanosti podsistema onda se proces u acikličnoj procesnoj strukturi može realizovati samo u slučaju pojavljivanja suvišne energije u sistemu. Naime, u ovom slučaju se za zadati temperaturni režim, totalna integriranost podsistema postiže pri $a < 1$.

Totalna energetska integriranost podsistema, za slučaj kad egzistencija procesa u acikličnoj strukturi zahtijeva uvođenje dodatne energije, može se realizovati samo promjenom strukture sistema. Naime, u ovom slučaju je potrebno derivirati acikličnu strukturu u strukturu u kojoj će doći do distribucije isparene vode, između podsistema, uz zadovoljenje ograničenja $a = 1$. Ovo je moguće realizirati uvođenjem u strukturu recirkulacionog toka, matičnog rastvora, odnosno transferom aciklične u cikličnu strukturu. Uvođenjem recirkulacionog toka uspostavljena je procesna superstruktura (slika 4) u kojoj se, pored totalne energetske integracije podsistema koncentrisanja i podsistema izotermske kristalizacije, kristalizacija može ostvariti adijabatskim hlađenjem odnosno hlađenjem rastvora preko kontaktne površine.

Za superstrukturu sa slike 4 specijalni slučajevi provođenja procesa koncentrisanja i kristalizacije su: procesi u acikličnoj procesnoj strukturi sa i bez zasićenja rastvora u podsistemu koncentrisanja i procesi u cikličnoj strukturi sa izotermskim, adijabatskim i kristalizatorom hlađenim preko kontaktne površine.

Fizička provedivost i elementi bilansa procesa, za svaki od navedenih specijalnih slučajeva, dobijaju



Slika 4. Procesna superstruktura.
I – isparivač; II – kristalizator; III – centrifuga; IV – mješač. 1 – pojni tok sistema; 2, 3 – pojni tokovi isparivača i kristalizatora; 4, 5 – tokovi generisanih sekundarnih para; 6 – tok produkcione suspenzije kristala; 7 – recirkulacioni tok; 8 – kristalni produkt; 9 – tok miješane pare, 10 – tok pare koja se uvodi/izvodi iz sistema.
Figure 4. Process superstructure.
I – evaporator; II – crystallizer; III – centrifuge; IV – mixer. 1 – feed stream; 2, 3 – feed streams of evaporator and crystallizer; 4, 5 – streams of generated secondary vapor; 6 – stream of suspension of crystals; 7 – recirculation stream; 8 – crystallized product; 9 – stream of mixed vapor, 10 – stream of incoming/outgoing steam.

se na osnovu rješenja sistema jednačina matematičkog modela procesne superstrukture za različite varijante strukture skupa poznatih promjenjivih. Strukturu skupa poznatih promjenjivih određuje varijanta procesne strukture i uopšteno skup poznatih promjenjivih $\overline{S}_{SIP}$ predstavlja uniju dvaju podskupova:

$$\overline{S}_{SIP} = \overline{S}_1 \cup \overline{S}_2$$

pri čemu su elementi podskupa $\overline{S}_1$ promjenjive koje su identične za sve varijante procesnih struktura a struktura podskupa $\overline{S}_2$ određuje varijantu procesne strukture.

Podskup $\overline{S}_1$ je: $\overline{S}_1 = \left\{ \dot{m}_1, c_{AX}^{(I)}, c_{BX}^{(I)}, t_1, t_K^{(II)}, \varpi \right\}$

pri čemu je:

$\dot{m}_1$– protok pojnog toka,

$c_{AX}^{(I)}$ i $c_{BX}^{(I)}$ – sadržaj soli u pojnom toku,

t_1 – temperatura toka,

$t_K^{(II)}$ – temperatura u podsistemu kristalizacije,

ϖ – sadržaj vlage u toku kristalnog produkta.

Slijedeće su varijante podskupa $\overline{S}_2$:

$$1.\ \overline{S}_2^{(I)} = \left\{ t_K^{(I)},\ \dot{m}_7 = 0 \right\}$$

u pitanju je aciklična procesna struktura koja egzistira za $\dot{m}_{10} \neq 0$.

$$2.\ \overline{S}_2^{(II)} = \left\{ t_K^{(I)},\ \dot{m}_7 = 0,\ \dot{m}_{10} = 0 \right\}$$

u pitanju je aciklična struktura u kojoj nije zadovoljeno ograničenje o zasićenju toka na izlazu iz podsistema koncentrisanja, $a < 1$.

$$3.\ \overline{S}_2^{(III)} = \left\{ \dot{m}_7 = 0,\ \dot{m}_{10} = 0 \right\}$$

u pitanju je aciklična procesna struktura u kojoj je zadovoljeno ograničenje $a = 1$ pri temperaturi u podsistemu isparavanja $t_K^{(I)}$.

$$4.\ \overline{S}_2^{(IV)} = \left\{ t_K^{(I)},\ \dot{m}_{10} = 0 \right\}$$

u pitanju je ciklična struktura sa energetski potpuno integriranim podsistemima izotermskog koncentrisanja i izotermske kristalizacije; zadovoljeno je ograničenje $a = 1$.

$$5.\ \overline{S}_2^{(V)} = \left\{ t_K^{(I)},\ \dot{m}_9 = 0 \right\}$$

podsistem kristalizacije predstavlja kristalizator u kome se rastvor hladi u adijabatskim uslovima; zadovoljeno je ograničenje $a = 1$.

$$6.\ \overline{S}_2^{(VI)} = \left\{ t_K^{(I)},\ \dot{m}_5 = 0,\ \dot{m}_9 = 0 \right\}$$

podsistem kristalizacije je komponovan kao kristalizator hlađen preko kontaktne površine. Zadovoljeno je ograničenje $a = 1$.

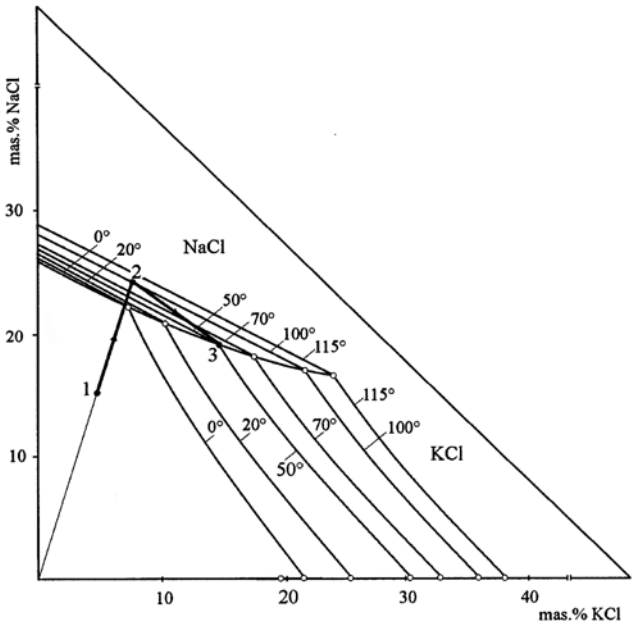
Mogućnosti razvijenog procesnog simulatora pokazane su na primjeru verifikacije i utvrđivanja elemenata bilansa za, fizički provedive, procese utiliziranja smješe soli iz sistema NaCl–KCl–H_2O.

DETALJNO PROUČAVANJE PRIMJERA UTILIZIRANJA SISTEMA NaCl–KCl–H_2O

U procesu taljenja sekundarnog aluminijuma, kao čvrsti otpad, nastaje mineralizirana šljaka koja potiče od taline soli koja ima funkciju zaštitnog sloja. Šljaka se prije odlaganja na deponije mora demineralizovati. Demineralizovanje se izvodi ekstrakcijom soli iz šljake, sa toplom vodom, pri čemu nastaje ekstrakt za koga se može uzeti da predstavlja sistem NaCl–KCl–H_2O. Ukupna mineralizacija sistema je oko 20 mas.% sa udjelom natrijum hlorida 13–18 mas.%. Jedan od mogućih postupaka utiliziranja otpadnog toka je izdvajanje smješe soli i njihovo ponovno vraćanje u proces.

Sistem NaCl–KCl–H_2O opšte je poznat budući da predstavlja sistem iz koga se vrši industrijska produkcija kalijum hlorida. Ravnoteža u ovom sistemu je izuzetno dobro istražena i podaci o ravnoteži su dostupni u priručnoj literaturi [2].

Otpadni tok je, u ravnotežnom dijagramu sistema (slika 5), predstavljen tačkom 1 i nezasićen je, s obzirom na izotermu 50 °C u odnosu na obje soli. Koncentrisanjem sistema, uz isparavanje vode, npr. na temperaturi 100 °C, sistem postaje zasićen u odnosu na natrijum hlorid (tačka 2). Kristalizacija smjese soli se izvodi u izotermskim, adijabatskim ili pak u uslovima hlađenja rastvora preko kontaktne površine. Proces se završava u tački 3 koja predstavlja stanje eutničkog rastvora za izotermu 50 °C.



Slika 5. Ravnotežni dijagram sistema NaCl–KCl–H_2O.
Figure 5. Equilibrium diagram of the NaCl–KCl–H_2O system.

Struktura sistema jednačina matematičkog modela, za procesni sistem čiji je reprezent procesna struktura sa slike 4 predstavljena je u narednom dijelu rada.

Sistem jednačina matematičkog modela procesne superstrukture

Procesna jedinica – mikser

Jednačina totalnog materijalnog bilansa:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_7 = \dot{m}_2$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na NaCl:

$$\dot{m}_1 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(1)} + \dot{m}_7 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(7)} = \dot{m}_2 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(2)}$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na KCl:

$$\dot{m}_1 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(1)} + \dot{m}_7 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(7)} = \dot{m}_2 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(2)}$$

pri čemu je:

$\dot{m}_1$ – maseni protok i–tog procesnog toka

$c_{\mathrm{KCl}}^{(1)}$ i $c_{\mathrm{NaCl}}^{(1)}$ – sadržaj kalijum odnosno natrijum hlorida u i–tom procesnom toku. Tok 7 predstavlja matični rastvor eutoničnog sastava za temperaturu u kristalizatoru $t_K^{(\mathrm{II})}$. Obradom tabelarnih ravnotežnih podataka dobijene su slijedeće analitičke relacije koje povezuju eutoničke sadržaje KCl, odnosno NaCl, i temperaturu:

$$c_{\mathrm{NaCl}}^{(7)} = 0{,}222369 - 7{,}513353 \cdot 10^{-4} \cdot t_K^{(\mathrm{II})} + 2{,}090906 \cdot 10^{-6} \cdot t_K^{(\mathrm{II})^2}$$

$$c_{\mathrm{KCl}}^{(7)} = 7{,}374322 \cdot 10^{-2} + 1{,}513749 \cdot 10^{-3} \cdot t_K^{(\mathrm{II})} - 7{,}619848 \cdot 10^{-7} \cdot t_K^{(\mathrm{II})^2}$$

Jednačina toplinskog bilansa miksera:

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{h}_1 + \dot{m}_7 \cdot \hat{h}_7 = \dot{m}_2 \cdot \hat{h}_2$$

pri čemu je:

$\hat{h}_1$ – specifična entalpija i–tog procesnog toka.

Funkcionalna zavisnost toplinskog kapaciteta, elektrolitskog sistema, od sadržaja soli u sistemu i temperature formirana je na osnovu metodologije [3] i ovdje se samo daje kao uopšteni funkcionalni zapis:

$$\bar{c}_{\mathrm{p}} = f\,(c_{\mathrm{NaCl}}, c_{\mathrm{KCl}}, t)$$

Specifične entalpije procesnih tokova se utvrđuju u odnosu na referentne uslove:

- temperatura $t_{REF} = 0\,^{\circ}\mathrm{C}$ i voda u tečnom stanju.

Procesna jedinica – isparivač

Proces u isparivaču se izvodi, u izotermskim uslovima, na temperaturi $t_K^{(\mathrm{I})}$ sa ili bez dostizanja ravnotežnog stanja.

Jednačina totalnog materijalnog bilansa:

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_3 + \dot{m}_4$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na NaCl:

$$\dot{m}_2 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(2)} = \dot{m}_3 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(3)}$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na KCl:

$$\dot{m}_2 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(2)} = \dot{m}_3 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(3)}$$

Ravnoteža u sistemu, koji je zasićen u odnosu na natrijum hlorid u prisutnosti kalijum hlorida, je opisana slijedećom relacijom:

$$c_{\mathrm{NaCl}}^{(3)} = a + b \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(3)}$$

Parametri a i b su linearne funkcije temperature:

$$a = 0{,}253203 + 2{,}7768 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

odnosno

$$b = -0{,}58868 + 6{,}242139 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

Jednačina toplotnog bilansa je:

$$h_2 + Q_{TR}^{(isp)} = h_3 + H_4$$

odnosno

$$\dot{m}_2 \cdot \hat{h}_2 + Q_{TR}^{(isp)} = \dot{m}_3 \cdot \hat{h}_3 + \dot{m}_4 \cdot \hat{H}_4$$

pri čemu je:

$Q_{TR}^{(isp)}$ – toplotni tok transferisan preko ogrijevne površine isparivača.

Sekundarna para, generisana u procesu isparavanja vode iz elektrolitičkog sistema, predstavlja pregrijanu paru [4]. Kako je u pitanju simulacija procesa, na konceptualnom nivou, a i zbog relativno malih vrijednosti temperatura pregrijanja specifična entalpija pare se uzima za zasićenu paru na temperaturi u isparivaču:

$$\hat{H}_4 = f\left(t_K^{(1)}\right)$$

Toplotni bilans procesne jedinice u odnosu na ogrijevni medij:

$$\dot{m}_2 \cdot \Delta\hat{H}_v = Q_{TR}^{(isp)}$$

Toplota kondenzacije ogrijevne pare je funkcija njenog pritiska:

$$\Delta\hat{H}_v = f\,(p_{pare})$$

Razdvajač/mješač toka sekundarne pare

Jednačina materijalnog bilansa:

$$\dot{m}_4 = \dot{m}_9 + \dot{m}_{10}$$

Procesna jedinica – kristalizator

Jednačina totalnog materijalnog bilansa vakuum kristalizatora je:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_5 + \dot{m}_6$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na NaCl je:

$$\dot{m}_3 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(3)} = \dot{m}_6 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(6)}$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na KCl je:

$$\dot{m}_3 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(3)} = \dot{m}_6 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(6)}$$

Sadržaj NaCl u toku produkcione suspenzije je:

$$c_{\mathrm{NaCl}}^{(6)} = \varepsilon_{\mathrm{NaCl}} + (1 - \varepsilon_{\mathrm{NaCl}} - \varepsilon_{\mathrm{KCl}}) \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(7)}$$

Sadržaj KCl u toku produkcione suspenzije je:

$$c_{\mathrm{KCl}}^{(6)} = \varepsilon_{\mathrm{KCl}} + (1 - \varepsilon_{\mathrm{NaCl}} - \varepsilon_{\mathrm{KCl}}) \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(7)}$$

Udio kristala NaCl u toku suspenzije je:

$$\varepsilon_{\mathrm{NaCl}} = \frac{\dot{m}_{KR}^{(\mathrm{NaCl})}}{\dot{m}_6}$$

Udio kristala KCl u toku suspenzije je:

$$\varepsilon_{\mathrm{KCl}} = \frac{\dot{m}_{KR}^{(\mathrm{KCl})}}{\dot{m}_6}$$

Udio smješe kristala u toku produkcione suspenzije je:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{NaCl}} + \varepsilon_{\mathrm{KCl}}$$

Specifična entalpija toka produkcione suspenzije je:

$$\hat{h}_6 = (1 - \varepsilon_{\mathrm{NaCl}} - \varepsilon_{\mathrm{KCl}}) \cdot \hat{h}_7 +$$

$$+ \varepsilon_{\mathrm{NaCl}} \cdot \bar{c}_p^{(\mathrm{NaCl})} \cdot t_{KR} + \varepsilon_{\mathrm{KCl}} \cdot \bar{c}_p^{(\mathrm{KCl})} \cdot t_{KR}$$

Jednačina toplotnog bilansa kristalizatora je:

$$\dot{m}_3 \cdot \hat{h}_3 + \dot{m}_{KR}^{(\mathrm{NaCl})} \cdot q_{KR}^{(\mathrm{NaCl})} + \dot{m}_{KR}^{(\mathrm{KCl})} \cdot q_{KR}^{(\mathrm{KCl})} + Q_{TR}^{(kr)} =$$

$$= \dot{m}_5 \cdot \hat{H}_5 + \dot{m}_6 \cdot \hat{h}_6$$

Za specifične toplote kristalizacije NaCl, odnosno KCl i toplotne kapacitete kristalnog NaCl odnosno KCl uzeto je da su parametri:

$$\hat{q}_{kr}^{(\mathrm{NaCl})} = 86 \text{ kJ/kg}\,; \quad \hat{q}_{kr}^{(\mathrm{KCl})} = 235 \text{ kJ/kg}$$

$$\bar{c}_p^{(\mathrm{NaCl})} = 0{,}88 \text{ kJ (kgK)}\,; \quad \bar{c}_p^{(\mathrm{KCl})} = 0{,}69 \text{ kJ (kgK)}$$

Toplotni tok transferisan preko ogrijevne površine kristalizatora:

$$Q_{TR}^{(isp)} = \dot{m}_9 \cdot \Delta \hat{H}_v^{(4)}$$

Procesna jedinica – centrifuga

Jednačina totalnog materijalnog bilansa:

$$\dot{m}_6 = \dot{m}_7 + \dot{m}_8$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na KCl:

$$\dot{m}_6 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(6)} = \dot{m}_8 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(8)} + \dot{m}_7 \cdot c_{\mathrm{KCl}}^{(7)}$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na NaCl:

$$\dot{m}_6 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(6)} = \dot{m}_8 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(8)} + \dot{m}_7 \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(7)}$$

Sadržaj kristala NaCl u suhom kristalnom produktu:

$$\lambda = \frac{c_{\mathrm{NaCl}}^{(1)}}{c_{\mathrm{NaCl}}^{(1)} + c_{\mathrm{KCl}}^{(1)}}$$

Sadržaj NaCl u kristalnom produktu:

$$c_{\mathrm{NaCl}}^{(8)} = (1 - \varpi) \cdot \lambda + \varpi \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(7)}$$

Sadržaj KCl u kristalnom produktu:

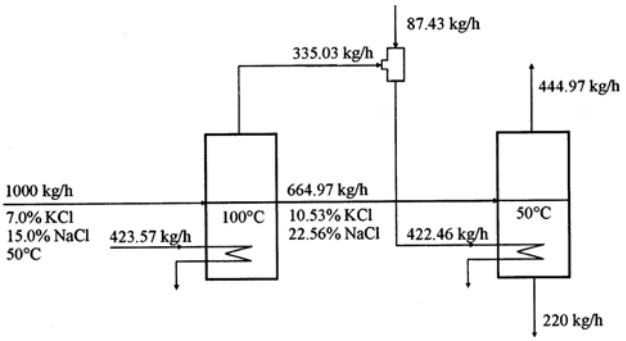
$$c_{\mathrm{KCl}}^{(8)} = (1 - \varpi) \cdot (1 - \lambda) + \varpi \cdot c_{\mathrm{NaCl}}^{(7)}$$

Procesni simulator, za verifikaciju procesnih struktura fizički provedivih procesa, kreiran je na osnovu algoritamskog softvera u čijoj je osnovi prezentirani matematički model. Zahtijevana viševerijantnost ostvarena je preko različitih varijanti strukture skupa poznatih promjenljivih. Korišten je pristup matematičkog modeliranja procesa koji podrazumijeva metod simulatanog rješavanja sistema jednačina cjelokupnog procesnog sistema [5].

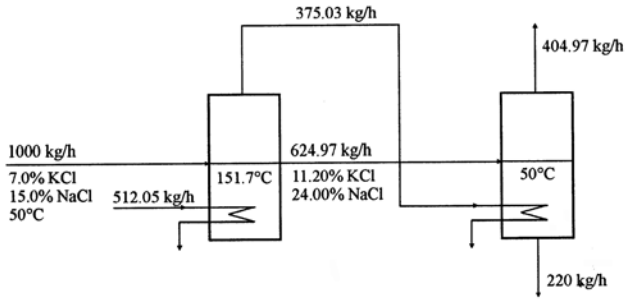
Mogućnosti kreiranog procesnog simulatora predstavljene su na utvrđivanju varijanti provedivosti procesa za dva sastava pojnog toka. Sadržaji kalijum i natrijum hlorida odgovaraju vrijednostima koje su karakteristične za produkovani otpadni tok a istovremeno omogućavaju i da se pokaže totalna viševerijantnost procesnog simulatora.

Primjer 1. Pojni tok, sa parametrima, sadržaj kalijum hlorida $c_{\mathrm{KCl}}^{(\mathrm{I})} = 0{,}07$, sadržaj natrijum hlorida $c_{\mathrm{NaCl}}^{(\mathrm{I})} = 0{,}15$, temperatura t_1 = 50 °C, podvrgava se izotermskom tretmanu pri temperaturi $t_K^{(\mathrm{I})}$ = 100 °C, u podsistemu koncentrisanja, i temperaturi $t_K^{(\mathrm{II})}$ = 50 °C u podsistemu kristalizacije. Sistem napušta apsolutna suha smjesa kristala (ϖ = 0) kalijum i natrijum hlorida. Rezultati simuliranja, za protok pojnog toka $\dot{m}_1$ = 1000 kg/h, predstavljeni su na slici 6a.

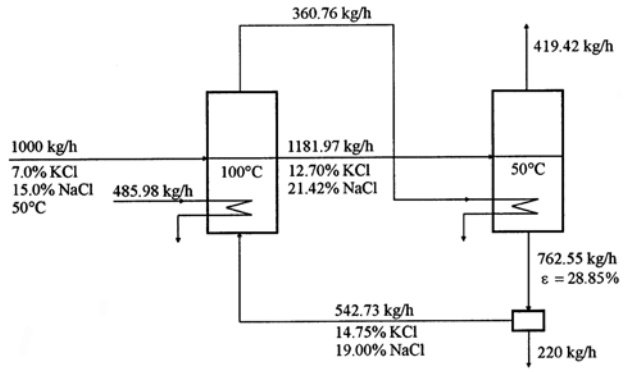
Iz prezentiranih rezultata proizilazi da, za zadati temperaturni režim, realizacija procesa u acikličnoj strukturi zahtijeva uvođenje u sistem dodatne količine energije. Proces u acikličnoj strukturi može se realizovati, bez dodatnog uvođenja pare, pri jedinstvenoj vrijednosti temperature ključanja rastvora u isparivaču. U ovom slučaju je temperatura ključanja rastvora, u podsistemu koncentrisanja, izlazna promjenljiva matematičkog modela. Tako se acikličnost strukture obezbijeđuje pri temperaturi ključanja rastvora, u isparivaču, od $t_K^{(\mathrm{I})}$ = 151,7 °C (slika 6b).



Slika 6a. Rezultati procesnog simulatora za varijantu 1.
Figure 6a. Results of process simulator for variant 1.



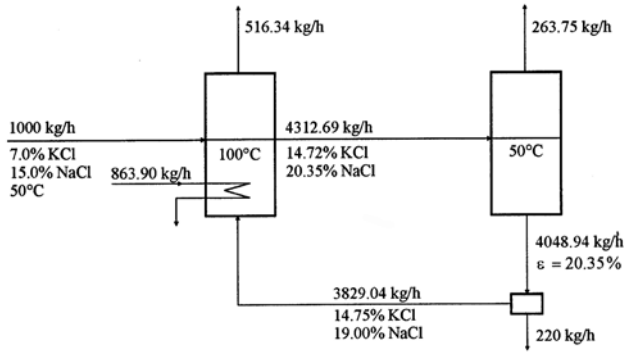
Slika 6b. Rezultati procesnog simulatora za varijantu 2.
Figure 6b. Results of process simulator for variant 2.



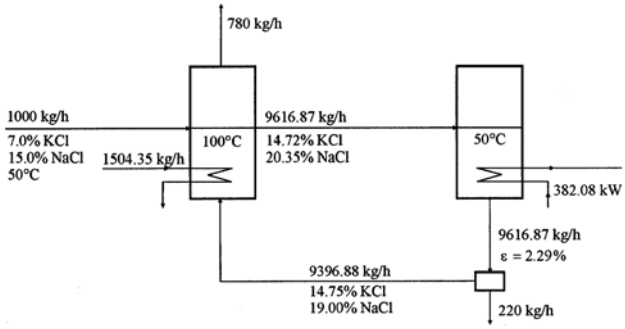
Slika 6c. Rezultati procesnog simulatora za varijantu 3.
Figure 6c. Results of process simulator for variant 3.

Totalna integrisanost procesa se ostvaruje i u cikličnoj strukturi. U ovoj varijanti procesnog simulatora protok recirkulacionog toka $\dot{m}_7$ pripada skupu izlaznih promjenjivih sistema jednačina matematičkog modela. Rezultati simuliranja procesa u cikličnoj strukturi predstavljeni su na slici 6c.

U svim, do sada, prezentiranim varijantama proces kristalizacije je realiziran u uslovima izotermskog isparavanja vode. Ciklična struktura procesa se može realizirati i izvođenjem kristalizacije soli uslijed hlađenja koncentrisanog rastvora koje je praćeno i isparavanjem vode. U ovom slučaju podsistem kris-



Slika 6d. Rezultati procesnog simulatora za varijantu 4.
Figure 6d. Results of process simulator for variant 4.



Slika 6e. Rezultati procesnog simulatora za varijantu 5.
Figure 6e. Results of process simulator for variant 5.

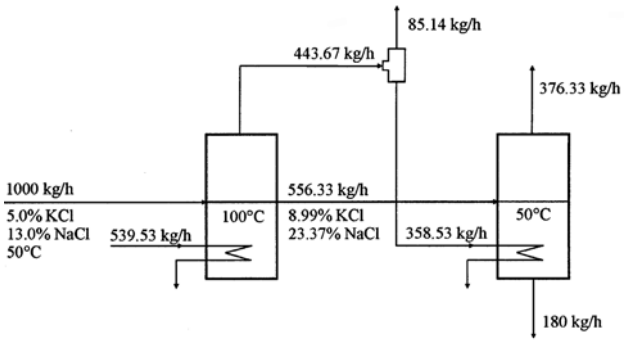
talizacije se eksploatiše u adijabatskim uslovima pa je vrijednost transferiranog toplinskog toka, preko ogrijevne površine kristalizatora, $Q_{TR}^{(kr)} = 0$. Za ovu varijantu procesne strukture rezultati simulacije bilansa su predstavljeni na slici 6d.

Ako se proces kristalizacije realizira hlađenjem rastvora preko kontaktne površine onda se ima varijanta, procesnog simulatora, u kojoj je protoku toka isparene vode, u podsistemu kristalizacije, dodjeljena vrijednost $\dot{m}_5 = 0$. Rezultati ove varijante su predstavljeni na slici 6e.

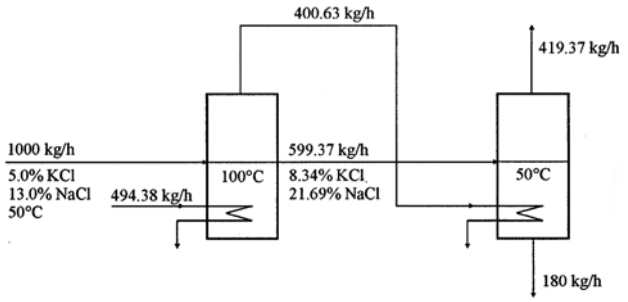
Za slučaj kristalizacije hlađenjem, preko kontaktne površine, iz sistema se u okolinu transferira toplinski tok $Q_{TR}^{(kr)}$. Različite vrijednosti protoka recirkulacionog toka, za različite tipove kristalizatora, uslovljavaju i različite vrijednosti sadržaja kristala u produkcionom toku suspenzije ε (28,85 – 2,29 mas.%).

Primjer 2. U ovom slučaju, za razliku od predhodnog, imaju se sadržaji soli u pojnom toku: kalijum hlorid $c_{KCl}^{(I)} = 0{,}05$ i natrijum hlorid $c_{NaCl}^{(I)} = 0{,}13$. Realizaciju procesa, u acikličnoj strukturi, ne prati totalna integracija podsistema preko toka, sekundarne pare, generisanog u podsistemu koncentrisanja (slika 7a). U podsistemu koncentrisanja se javlja suvišni tok sekundarene pare sa protokom 85,14 kg/h.

Totalna integrisanost podsistema, u acikličnoj strukturi, moguća je za slučaj da nije zadovoljeno



Slika 7a. Rezultati procesnog simulatora za varijantu 6.
Figure 7a. Results of process simulator for variant 6.



Slika 7b. Rezultati procesnog simulatora za varijantu 7.
Figure 7b. Results of process simulator for variant 7.

ograničenje o zasićenju rastvora u podsistemu koncentrisanja. Rezultati u ovoj varijanti procesnog simulatora, u čijem matematičkom modelu ne figurišu relacije koje opisuju ravnotežu u sistemu, predstavljeni su na slici 7b.

ZAKLJUČCI

Kreirana je superstruktura za proces utilizovanja višekomponentnog elektrolitičkog sistema. Strukturu procesa predstavljaju energetski integrisani podsistemi koncentrisanja i kristalizacije. Različitim varijantama skupa poznatih promjenljivih, za koje se riješava sistem jednačina matematičkog modela superstrukture, određuje se fizička provedivost procesa i vrijednosti osnovnih bilansnih veličina. Algoritamski softver, kreiranog procesnog simulatora, podrazumijeva simultano rješavanje bilansnih relacija za ukupni proces.

Za primjer elektrolitičkog sistema, koji je otpadni tok iz procesa taljenja sekundarnog aluminijuma, utvrđene su fizički provedive varijante procesa i pokazana osjetljivost strukture procesa na sadržaj soli u polaznom sistemu.

Primjena procesnog simulatora, za trokomponentne sisteme različite od sistema NaCl–KCl–H_2O, podrazumijeva supstituciju podsistema realcija koje opisuju ravnotežu i toplotni kapacitet sistema.

Razvoj procesnog simulatora koji podrazumijeva podsisteme koncentrisanja i kristalizacije, realizovane kao kaskade procesnih jedinica, kao i simulatora za procese frakcione separacije soli iz sistema su logični zadaci koji treba da budu derivirani iz ovoga rada.

LITERATURA

[1] K. Thomsen, P. Rasmusse, R. Gani, Simulation and optimization of fractional crystallization processes, Chem. Eng. Sci. **53** 889 (1998) 1551–1564.

[2] Spravochnik po rastvorimosti solevih sistem II–1, Khimiya, Leningradskoe otdelenie, Leningrad, 1975.

[3] I.D. Zaytsev, A.F. Zozulya, G.G. Asyeyev, Mashinny raschet fiziko–khimicheskih parametrov neorganicheskih veshchestv, Khimiya, Moskva, 1983.

[4] R.H. Perry, D.W. Green, Perry's Chemical Engineers Handbook–7th edition, McGraw–Hill, 1997.

[5] A.W. Westerberg, H.P. Hutchison, R.L. Motard, P. Winter, Process Flowsheeting, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.

SUMMARY

VERIFICATION OF STRUCTURES FOR UTILIZATION OF WASTE MULTICOMPONENT ELECTROLYTIC SYSTEMS

(Scientific paper)

Midhat Suljkanović, Elvis Ahmetović
Faculty of Technology, University of Tuzla, Tuzla, Bosnia and Herzegovina

Determination of process structure of thermal utilization of mineral matters from waste streams, is a multi–variant problem. These processes are energy–intensive and it is very important to determine the process structures for realization of the required processes in the starting phases of process development. The structure of the process system, beside the system equilibrium, depends on vector parameters of the feed stream.
In this work a newly developed methodology for determination of process variants of thermal utilization of mineral salts from a hypothetical three–component AX–BX–H_2O system is presented. The methodology is created on starting synthesis problem for which a set of types of process units for realization process and type of desired crystal product is determined.
The methodology includes process decomposition in two subsystems: concentration (saturation) subsystem and crystallization subsystem. Concentration of feed stream is realized in isothermal conditions of water evaporation and crystallization process using various techniques: isothermal water evaporation, cooling of solution in vacuum and cooling of solution through contact surface.
Determination of physical feasible processes is performed by simulation of the process superstructure in which each particular process structure is a special case of the created process superstructure. Realization of mentioned activity is provided by creating algorithms and programming software (process simulator) in which the equation system of the superstructure mathematical model is solved for various variants of set of specified variables. The created methodology and possibilities of the created process simulator are presented in the illustrative case study of waste stream utilization of the NaCl–KCl–H_2O system.
In addition to this, for conditions of total heat integration of subsystems is demonstrated that a small change of salt concentration of feed stream can require transfer non–cyclic in cyclic process structure.

Key words: Synthesis • Methodology • Process simulator • Verification • Concentration and crystallization • NaCl–KCl–H_2O system •

Ključne riječi: Sinteza • Metodologija • Procesni simulator • Verifikacija • Koncentrisanje i kristalizacija • NaCl–KCl–H_2O sistem •