# Formalizovana metodologija za separaciju trokomponentnih elektrolitičkih sistema. Parcijalna separacija sistema

# Midhat Suljkanović<sup>1</sup>, Milovan Jotanović<sup>2</sup>, Elvis Ahmetović<sup>1</sup>, Goran Tadić<sup>2</sup>, Nidret Ibrić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Tuzla, Bosna i Hercegovina <sup>2</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Bosna i Hercegovina

# Izvod

U ovom radu predstavljena je formalizovana metodologija za separaciju soli iz trokomponentnih elektrolitičkih sistema. U osnovi metodologije je multivarijantni modelirajući blok, poopštenog kristalizacionog procesa, čije opcije simuliraju granične uslove egzistencije ravnotežnih procesa i elemente kristalizacionih tehnika: hlađenje sistema preko kontaktne površine, hlađenje uz smanjenje pritiska, kristalizaciju isoljavanjem, kristalizaciju uz isparavanje vode i kombinaciju navedenih kristalizacionih tehnika. Mogućnosti kreiranog procesnog simulatora pokazane su na primjerima separacije soli iz sistema, NaCl– –Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, sa različitim sadržajem soli u polaznom sistemu.

Ključne reči: sinteza procesa kristalizacije, matematičko modelovanje i simulacija, separacija elektrolitičkih sistema.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: http://www.ache.org.rs/HI/

Sinteza procesnih struktura, hemijsko-tehnoloških sistema, predstavlja jednu od osnovnih faza u razvoju novih ili pak optimizaciji postojećih procesa. Kako je uvijek u pitanju relativno veliki broj alternativnih varijanti procesa, po kojima se fizički može realizovati zahtijevana transformacija polaznih spojeva u konačan proizvod, problemi njihovog generisanja, analize i poređenja izuzetno su aktuelni. Danas je, hemijskim inžinjerima, na raspolaganju čitav niz procesnih simulatora za sintezu mreža razmjenjivača toplote, sekvenci separacionih i reaktorskih podsistema. Osnovni separacioni procesi, čija se sinteza i analiza može provesti primjenom komercijalnih procesnih simulatora pripadaju destilacionim procesima, a istraživanja vezana za kreaciju procesnih simulatora za separaciju elektrolitičkih sistema su novijeg datuma.

U prvom publikovanom radu [1], u kome je tretirana problematika sinteze procesa kristalizacije soli iz višekomponentnih elektrolitičkih sistema, sistematizovani su procesni putevi za kristalizaciju ciljne soli iz tro- i četverokomponentnih sistema. Za procjenu elemenata materijalnog bilansa korištena je grafička metoda – pravilo poluge. Rad je, u osnovi, preglednog karaktera i njegova osnovna karakteristika je u formulisanoj tvrdnji da se proces sinteze procesnih struktura, frakcione kristalizacije soli iz višekomponentnih sistema, teško može poopštiti. Na ovu konstataciju će se pozivati, svi istraživači, čiji je objekat interesa bila kompjuterska sinteza kristalizacionih procesa. Profesor J. M. Douglas, sa Uni-

Prepiska: M. Suljkanović, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina. E-pošta: midhat.suljkanovic@untz.ba Rad primljen: 8. avgust, 2012 Rad prihvaćen: 11. oktobar, 2012 NAUČNI RAD

UDK 544.6:54:519.87:66

Hem. Ind. 67 (4) 569-583 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120808099S

verziteta *Massachusetts*, utemeljitelj opšte prihvaćenog konceptualnog pristupa projektovanju hemijsko-–procesnih sistema, je 1986 god. publicirao, u saradnji sa A.P. Rossiter-om, seriju od tri rada u kojima tretira problematiku projektovanja i optimizacije procesa sa čvrstom materijom [2–4].

U prvom radu [2], koji je posvećen hijerarhijskoj proceduri sinteze procesa sa čvstom fazom, Douglas je prezentirao novi postupak za sintezu procesnih struktura i utvrđivanje osnovnih režimskih uslova za procese sa čvrstom materijom. Po svojoj prirodi postupak je razvojni i donošenje odluka podrazumijeva prolazak kroz niz hijerarhijskih nivoa pri čemu se, na svakom nivou, procesna struktura postepeno usložnjava. U drugom radu [3] prezentiran je novi pristup optimizaciji procesne šeme sa fiksnom tehnološkom topologijom. Verifikacija metodologije izvedena je na primjeru izotermičke kristalizacije natrijum hlorida, iz njegovog binarnog rastvora, što je prezentovano u trećem radu [4]. U navedenim radovima predmet interesa nije bila kreacija procesnih struktura sa alternativnim kristalizacionim tehnikama i tek se, u prvom radu, navodi da procesi kristalizacije mogu biti realizovani: izotermskim isparavanjem vode iz rastvora, hlađenjem (preko razmjenjivačke površine i flešovanjem sistema), isoljavanjem i kao rezultat odvijanja hemijske reakcije. Luis A. Cisternas i Dale F. Rudd su 1993 godine publicirali rad vezan za projektiranje procesa frakcione kristalizacije, neorganskih soli, iz vodenih rastvora [5].

Na osnovu karakteristika fizičko-hemijske ravnoteže, za konkretne sisteme, utvrđena je procedura za identifikaciju alternativnih procesnih struktura za kristalizaciju pojedinih soli iz sistema. Razmotreni su višekomponentni sistemi iz kojih kristališu bezvodne soli, kristalohidrati i dvojne soli. Karakteristike razvijene metodologije su prezentovane na razdvajanju sistema  $Na_2SO_4$ – $Na_2CO_3$ – $H_2O$  i nju autori ograničavaju na sisteme sa sličnom faznom ravnotežom.

Važan doprinos formalizaciji sinteze kristalizacionih procesa neorganskih soli, iz vodenih rastvora, dali su Gani i saradnici [6,7]. Mogućnosti predložene metodologije, koja se temelji na korištenju računske fazne ravnoteže za određene sisteme (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O i NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O), demonstrirane su na dva granična slučaja: pri zadatom tipu kristalizacione opreme utvrđuju se zahtijevane komponente vektora polaznog sistema uz zadovoljenje ograničenja na količinu kristalnog produkta i, u drugom slučaju, za poznati vektor parametra pojnog toka utvrđuje se procesna konfiguracija, i parametri procesnih tokova, potrebni za ostvarivanje zadatog kapaciteta sistema u odnosu na kristalni produkt. Autori jednaku važnost pridaju problematici sinteze novih procesa i problematici vezanoj za reinžinjering ("process retrofit") sistema koji su u eksploataciji. Za simulaciju i optimizaciju procesnih struktura autori koriste sopstvene, predhodno razvijene, simulatore za rješavanje sistema jednačina velikog formata. U drugom radu [7] prezentirani su, predhodno razvijeni, termodinamički modeli neidealnih elektrolitičkih sistema i njihova primjena u simulaciji i optimizaciji procesa frakcione kristalizacije. Kao primjeri uzeti su sistemi NaCl-KCl--H<sub>2</sub>O i NaCl-NaNO<sub>3</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O.

U navedenim publikacijama kreacija polaznih procesnih struktura, kao i njihovo izvođenje u procesu razvoja procesa, proizilašla je iz grafički prezentirane ravnoteže u višekomponentnim elektrolitičkim sistemima. Grafičke metode koje koriste različite tipove ravnotežnih dijagrama, sastav-osobina sistema, u kombinaciji sa analitičkim metodama, predstavljaju najzastupljenije metode koje se koriste u inženjerskoj praksi projektovanja procesa produkcije mineralnih soli i tretmana višekomponentnih elektrolitičkih sistema. Ove metode izuzetno dobro vizueliziraju ukupne procese i njihova primjena je relativno jednostavna za slučaj posjedovanja znanja studiranja i identificiranja procesnih sekvenci u ravnotežnim dijagramima. Kada su u pitanju viševarijantni procesi i procesi sa unutrašnjim reciklima, tečnih i čvrstih materijala, ove metode su teško primjenjljive, a potpuno neprimjenjljive postaju za procese čija se fizička izvodljivost mora verifikovati u rezultatu simultanog rješavanja sistema jednačina materijalnog i toplotnog bilansa.

Pored navedenih metoda, za sintezu i optimizaciju procesa kristalizacije mogu se koristiti i metode koje se baziraju na matematičkom programiranju. Cisternas i saradnici [8–11] su među prvim autorima koji su predstavili metodologiju kristalizacionih procesa koja se bazira na matematičkom programiranju. Oni su razvili model mreže za procese separacije soli i njihova metodologija se može uspješno primjeniti za sintezu procesa frakcione kristalizacije uključujući i integraciju topline. Pored njih, i drugi autori [12–15] su koristili metode matematičkog programiranja za sintezu procesa kristalizacije. Njihovi modeli su formulisani kao problemi nelinearnog programiranja [13,15] ili pak miješanog cjelobrojnog nelinearnog programiranja [12,14] za slučaj kada se pored radnih uslova optimira i topologija procesa kristalizacije. Više informacija o pregledu metoda i dostignućima u području sinteze i optimizacije procesa kristalizacije je dostupno u preglednim radovima [16,17].

U realnim uslovima, separacija višekomponentnih sistema uvijek podrazumijeva, kao osnovu, primjenu jedne ili više kristalizacionih tehnika što ove procese sa stanovišta fizičke izvodljivosti procesa, u samom polazištu čini strukturno viševarijantnim. Utvrđivanje parametarski i strukturno optimizirane procesne strukture, za procese parcijalne ili potpune separacije višekomponentnih elektrolitičkih sistema, podrazumijeva predhodno utvrđivanje skupa dozvoljenih procesnih topologija nad čijim se elementima provode optimizacione procedure. Zadatak, formalizovanog, utvrđivanja fizički izvodljivih procesnih struktura za parcijalnu i potpunu separaciju hipotetičkog trokomponentnog elektrolitičkog sistema postavljen je kao neposredan cilj u prezentovanim istraživanjima.

U smislu navedenog kao objekat istraživačkog interesa, u ovom radu, uzet je hipotetski trokomponentni elektrolitički sistem AX–BX–H<sub>2</sub>O a neposredni predmet interesa predstavlja kreacija i algoritmizacija formalizirane metodologije kojom se utvrđuju i verifikuju fizički izvodljivi procesi separacije sistema.

## **TEORETSKA OSNOVA**

U realnim uslovima, na zadatak separacije trokomponentnih elektrolitičkih sistema, može se postaviti neki od slijedećih zahtjeva:

- iz sistema treba izdvojiti jednu so, npr. AX,
- iz sistema treba izdvojiti smjesu soli, (AX+BX) i
- izvodi se frakciona kristalizacija soli, AX i BX.

U teoretskom slučaju ako se nezasićenom sistemu iz okoline, pri konstantnom pritisku, dovodi toplotna energija on će, pri određenoj temperaturi, proključati i isparavanjem vode najprije će postati zasićen u odnosu na so AX, i daljim isparavanjem vode doći će do kristalizacije soli AX. Proces isparavanja vode, iz sistema, može se završiti u trenutku kad je sistem postao zasićen u odnosu i na drugu so ili pak biti nastavljen uz kristalizaciju smjese soli (AX+BX). Ako se iz sistema, koji je dostigao uslove dvojnog zasićenja za konstantan pritisak, izdvoji so AX i zaostali matični rastvor podvrgne identičnom tretmanu, ali pri nekoj drugoj vrijednosti pritiska, iz sistema će kristalisati so BX. Nakon izdvajanja soli BX, iz sistema koji je dostigao uslove dvojnog zasićenja, zaostali matični rastvor, zavisno od ograničenja postavljenih na funkcionisanje separacionog sistema, može biti vraćen na početak procesa i pomiješan sa polaznim sistemom, ili pak izveden preko granica sistema. U skladu sa prezentovanim, na konceptualnom nivou, mogu se sintetizirati slijedeće strukture procesa separacije sistema AX-BX-H<sub>2</sub>O, slika 1.

Procesna struktura, sa slike 1, a), odražava proces separacije sistema na smjesu soli i vodu i u pitanju je trivijalna struktura čija trivijalnost proizilazi iz činjenice da se isparavanjem vode iz sistema, do suha, u rezultatu ima smjesa soli u odnosu koji je identičan njihovom odnosu u polaznom sistemu. Razvoj procesne strukture, za navedeni slučaj separacije sistema, važan je stanovišta dekompozicije procesa na podsistem zasićavanja i kristalizacije i mogućnosti njihove energetske integracije [18].

U procesu sa slike 1, b), isparavanje vode praćeno je kristalizacijom samo soli AX i identitet soli koja kristališe određen je, pored izobare na kojoj se izvodi proces, odnosom sadržaja soli u polaznom sistemu. Procesne strukture sa slike 1, c) i d), predstavljaju procese parcijalne i ukupne frakcione kristalizacije i sa stanovišta konceptualnog određenja podrazumijevaju "uređivanje" para kristalizacionih podsistema u smislu utvrđivanja pritisaka i redoslijeda po kome dolazi do kristalizacije, pojedinih soli iz sistema.

## FORMULACIJA POLAZNOG ZADATKA

Za hipotetski elektrolitički sistem, AX–BX–H<sub>2</sub>O, potrebno je kreirati i algoritmizirati formaliziranu metodologiju za sintezu konceptualnih procesnih puteva za procese parcijalne i frakcione kristalizacije soli iz sistema. Na funkcionisanje procesnog sistema postavljena su ograničenja na područja pritisaka/temperatura pri kojima se izvode procesi kristalizacije pojedinih soli iz sistema.

#### Utvrđivanje polazne procesne strukture

Iz određenja polaznog zadatka sinteze proizilazi da je objekat istraživačkog interesa kreacija alternativnih procesa kristalizacije soli, iz trokomponentog elektrolitičkog sistema, i za konceptualni nivo procesa sinteze potrebno je, najprije, utvrditi polaznu procesnu strukturu koja će, u procesu sinteze, biti izvedena.

Kada se sintetitiziraju alternativne procesne strukture za procese kristalizacije soli, iz binarnih sistema, polazna struktura je trivijalna i njena trivijalnost proizilazi iz činjenice da do izdvajanja soli, iz nezasićenog polaznog sistema, mora doći ako se:

 iz sistema izdvoji voda u količini koja je veća od količine potrebne da sistem primi stanje zasićenja za posmatranu temperaturu i

- ako se sistem hladi, preko izmjenjivačke površine, na temperaturu koja je niža od temperature zasićenja, za sadržaj soli u polaznom sistemu.

Kada su u pitanju procesi kristalizacije soli, iz trokomponentnih sistema, onda se trivijalnost procesne strukture gubi budući da stanje polaznog sistema određuje kako mogućnost kristalizacije ciljne soli iz sistema a takođe i konceptualnu procesnu strukturu procesnog sistema.

Za utvrđivanje polazne procesne strukture za polazište je uzeto određenje trokomponentnog elektrolitičkog rastvora kao sistema.



Slika 1. Konceptualne procesne strukture separacije sistema  $AX-BX-H_2O$ . Figure 1. Conceptual process structures for the separation of  $AX-BX-H_2O$  system.

Naime, iz hipotetskog trokomponentnog sistema, AX–BX–H<sub>2</sub>O, moguće je izdvojiti željenu so AX, bez predhodnog izdvajanja soli BX, pri temperaturi  $t_{KR}$  samo za slučaj da je odnos sadržaja soli AX i soli BX, u polaznom sistemu veći od odgovarajućeg odnosa za sistem koji je u stanju dvojnog zasićenja pri temperaturi kristalizacije. Nadalje, ako je u polaznom sistemu sadržaj soli AX, veći od ravnotežnog sadržaja, za temperaturu kristalizacije i sadržaj soli BX (sistem je prezasićen u odnosu na so AX s obzirom na izotermu  $t_{KR}$ ), do kristalizacije soli AX dolazi samo uslijed hlađenja sistema.

Suprotno, ako sistem nije prezasićen u odnosu na ciljnu so, nad sistemom se moraju izvesti odgovarajući procesi u cilju postizanja uslova sistema potrebnih za kristalizaciju soli AX.

Ako se, sa polazišta sistemskog pristupa, sistem AX-BX-H<sub>2</sub>O posmatra kao skup međusobno povezanih elemenata (AX, BX i H<sub>2</sub>O) onda će kondicioniranje sistema, u cilju postizanja uslova potrebnih za kristalizaciju soli AX, podrazumijevati komunikaciju sistema, sa okolinom, preko materijalnih tokova koji predstavljaju, ostatne elemente sistema, vodu i so BX. Dostizanje uslova polaznog sistema, sa kojih je moguće izvesti kristalizaciju soli AX hlađenjem sistema preko izmjenjivačke površine, obezbjeđuje se:

- izdvajanjem vode iz sistema,
- uvođenjem vode u sistem,
- uvođenjem soli BX u sistem i
- određenom kombinacijom navedenih postupaka.

Za razvoj metodologije za utvrđivanje fizički izvodljivih procesa kristalizacije soli AX, iz hipotetskog trokomponentnog sistema AX–BX–H<sub>2</sub>O kao polazište uzeta je hipoteza da hlađenjem polaznog sistema, na temperaturu određenu polaznim zadatkom sinteze procesa, u kristalizatoru sa razmjenjivačkom površinom dolazi do kristalizacije ciljne soli AX.

Kako se u realnim uslovima, u cilju zadovoljena ograničenja polaznog zadatka sinteze, polazni sistem najčešće mora kondicionirati u narednom dijelu rada navedene su osnovne tehnike kondicioniranja sistema.

#### Kondicioniranje sistema uz isparavanje vode

Ako je stanje polaznog sistema, u ravnotežnom dijagramu, određeno tačkom 0 (slika 2) proizilazi da je sistem, u odnosu na radnu izotermu  $t_{KR}$ , nezasićen i da do kristalizacije ciljne soli može doći ako se sistem kondicionira uz isparavanje vode. U ovom slučaju, u procesu kondicioniranja, sistem sa okolinom komunicira preko toka izdvojene vodene pare i stanje sistema se mijenja po odsječku 0–1, na zraku koncentrisanja sistema koji prolazi kroz koordinatni početak ravnotežnog dijagrama i tačku polaznog sistema. Granična stanja kondicioniranog sistema su određena, sa donje strane, stanjem zasićenja sistema (tačka 3) i sa gornje strane tačkom 4 koja predstavlja sistem čijim se hlađenjem postižu uslovi dvojnog zasićenja sistema za radnu izotermu  $t_{KR}$ .

Hlađenjem kondicioniranog sistema, čije je stanje određeno tačkom 1 ravnotežnog dijagrama, dolazi do kristalizacije ciljne soli. Proces kristalizacije je predstavljen odsječkom 1–2, na zraku kristalizacije soli, koji prolazi kroz vrh soli AX i tačku kondicioniranog sistema 1. Stanje matičnog rastvora, koji je u ravnoteži sa nastalim kristalnim produktom, određen je tačkom 2 na radnoj izotermi.

# Kondicioniranje sistema uz uvođenje vode

Izdvajanje soli AX iz polaznog sistema, čije je stanje određeno tačkom 0 (slika 3), zahtijeva uvođenje vode u sistem u cilju njegovog dovođenja u polje kristalizacije ciljne soli. Proces kondicioniranja sistema, u ovom slučaju je, u ravnotežnom dijagramu predstavljen odsječkom 0–1 na zraku razrijeđivanja sistema vodom. Ovaj zrak je identičan zraku koncentrisanja sistema, uz isparavanje vode, ali je sa suprotnim usmjerenjem.

Fizička izvodljivost procesa kristalizacije određena je graničnim količinama vode uvedene u polazni sistem. Tako je minimalna količina vode vezana za dovođenje sistema u stanje (tačka 3) čijim hlađenjem sistem postiže stanje dvojnog zasićenja za radnu izotermu. Maksimalna količina uvedene vode vezana je za dostizanje



*Slika2. Kristalizacija soli AX uz predhodno koncentrisanje sistema isparavanjem dijela vode. Figure 2. Crystallization of AX salt with previous system concentration by partial water evaporation.* 



*Slika 3. Kristalizacija soli AX uz uvođenje vode u sistem. Figure 3. Crystallization of AX salt with the introduction of water.* 

stanja zasićenja sistema, u odnosu na so AX, na radnoj izotermi (tačka 4).

#### Kondicioniranje sistema uz uvođenje soli BX

Ako je stanje polaznog sistema određeno tačkom 0, u ravnotežnom dijagramu sa slike 4, onda se stanje sistema, pri dozasićavanju uz uvođenje čvrste soli BX, matičnog rastvora; 4 – tok izmijenjene vode sa okolinom i 5 – kristalna so BX.

Osnova koncepta analitičke metodologije, za utvrđivanje mogućih procesnih struktura za kristalizaciju soli AX, je u slijedećem: u matematičkom opisu poopštenog kristalizacionog procesa figuriše veći broj promjenjljivih od broja relacija koje povezuju te promjenjljive i svaka



*Slika 4. Kristalizacija AX isoljavanjem uz uvođenje soli BX. Figure 4. Crystallization of AX salt with the introduction of BX salt.* 

mijenja po zraku rastvaranja koji prolazi kroz vrh soli BX i tačku polaznog sistema. U ovom slučaju sistem sa okolinom komunicira preko čvrste soli BX, uvedene u sistem, i njena minimalna količina odgovara postizanju stanja zasićenja sistema (tačka 1, za radnu izotermu). Uvođenje u sistem veće količine soli BX, od minimalne, praćeno je kristalizacijom soli AX. Maksimalna količina uvedene soli BX odgovara matičnom rastvoru za stanje dvojnog zasićenja pri radnoj izotermi.

Za polazni sistem čije je stanje, u ravnotežnom dijagramu, određeno tačkom 2 postizanje konačnog stanja sistema postiže se u procesu dozasićavanja (pravac 2–3) i hlađenja sistema na radnu izotermu (pravac 3–*e*).

# Multivarijantni kristalizacioni moduo

U cilju razvoja metodologije, čiji je zadatak definisan u formulaciji problema, kristalizacioni proces izdvajanja soli AX izveden je u kristalizatoru poopštene strukture (slika 5).

Kristalizatoru su incidentni slijedeći tokovi: 1 – tok polaznog sistema; 2 – kristalni produkt AX; 3 – tok od varijanti kristalizacionog procesa, ili pak njegovih sekvenci, biće određena elementima podskupa slobodnih promjenjljivih kojima se, u cilju rješivosti matematičkog opisa, moraju dodijeliti vrijednosti. Cilj je kreirati procesni simulator koji, u svom konceptu, rješavajući višekratno matematički opis kristalizacionog procesa, za različitu strukturu skupa slobodnih promjenjljivih, daje realne procesne strukture za različite parametre polaznog sistema.



*Slika 5. Ulazno-izlazna struktura poopštenog kristalizatora. Figure 5. Inlet-outlet structure of the generalized crystallizer.* 

# Matematički opis poopštenog kristalizacionog procesa

U skladu sa ulazno-izlaznom procesnom strukturom, sa slike 5, dobija se slijedeći sistem jednačina matematičkog opisa:

Jednačina ukupnog materijalnog bilansa:

$$\overline{m}_1 + \overline{m}_5 = \overline{m}_2 + \overline{m}_3 + \overline{m}_4 \tag{1}$$

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na so koja kristališe:

$$\overline{m}_{1}c_{AX}^{(1)} = \overline{m}_{2}c_{AX}^{(KR)} + \overline{m}_{3}c_{AX}^{(3)}$$
(2)

Jednačina materijalnog bilansa u odnosu na so koja ne kristališe:

$$\bar{m}_{1}c_{BX}^{(1)} + \bar{m}_{5} = \bar{m}_{3}c_{BX}^{(3)}$$
(3)

Tok matičnog rastvora je sistem zasićen u odnosu na so AX, pri temperaturi kristalizacije  $t_{KR}$ , i sadržaji soli su povezani relacijom ravnoteže u sistemu:

 $c_{\text{AX}} = f(c_{\text{BX}}, t_{\text{KR}})$ 

odnosno za stanje matičnog rastvora dobija se:

$$c_{\rm AX}^{(3)} = f(c_{\rm BX}^{(3)}, t_{\rm KR})$$
(4)

Maksimalna vrijednost sadržaja soli BX, u matičnom rastvoru, dobija se u stanju dvojnog zasićenja sistema pri temperaturi u kristalizatoru. U opštem slučaju sadržaji soli u sistemu, za stanje dvojnog zasićenja, su funkcija temperature:

$$c_{\rm BX}^{\rm (dz)} = f(t_{\rm KR}) \tag{5}$$

Sadržaj soli u sistemu matičnog rastvora se najčešće opisuje preko varijable  $\lambda$  koja predstavlja stepen dostizanja stanja dvojnog zasićenja:

$$c_{\rm BX}^{(3)} = \lambda c_{\rm BX}^{\rm (dz)} \tag{6}$$

Stepen dostizanja dvojnog zasićenja sistema može primiti vrijednost iz intervala  $\lambda \in [\lambda_{\min}, 1)$  pri čemu je:

$$\lambda_{\min} = \frac{c_{\rm BX}^{(1)}}{c_{\rm BX}^{(dz)}} \tag{7}$$

Sadržaj bezvodne soli, u kristalnom produktu, određen je tipom kristalnog produkta i može primiti vrijednost  $c_{AX}^{(KR)} = 1$ , za bezvodnu so, dok je sadržaj soli u kristalohidratnom produktu određen relacijom:

$$c_{\rm AX}^{\rm (KR)} = \frac{M_{\rm AX}}{M_{\rm AX}^{\rm (KRH)}}$$

pri čemu su:  $M_{AX}$ ,  $M_{AX}^{(KRH)}$  – molekulske mase bezvodne i kristalohidratne soli.

U formiranom sistemu jednačina, poopštenog kristalizacionog procesa, šest relacija ((1)–(6)) povezuje slijedećih 13 varijabli:

$$\overline{m}_{i}, i = 1, 5; c_{AX}^{(1)}, c_{AX}^{(3)}, c_{AX}^{(KR)}, c_{BX}^{(1)}, c_{BX}^{(3)}, c_{BX}^{(dz)}, t_{KR}, \lambda$$

i broj stepeni slobode sistema jednačina matematičkog opisa modula je:

F = 13 - 6 = 7

Kako je varijabla  $c_{Ax}^{(KR)}$  sadržaj bezvodne soli u kristalnom produktu, parametar, i uz varijable čije vrijednosti proizilaze iz formulacije polaznog zadatka:

- parametri polaznog sistema,  $\overline{m}_{1}$ , $c_{\text{AX}}^{(1)}$ , $c_{\text{BX}}^{(1)}$  i

- temperatura pri kojoj se izvodi proces kristalizacije,  $t_{\text{KR}}$ . Proizilazi da je, u cilju svođenja matrice sistema jednačina na kvadratni oblik, potrebno dodijeliti vrijednosti za još dvije promjenjljive.

Elementi realnih kristalizacionih procesa proizilaze u rezultatu rješavanja multivarijantnog kristalizacionog modula (MKM) za partikularne slučajeve strukture dvočlanog podskupa slobodnih informacionih promjenjljivih, *S*<sub>IP</sub>. U tekstu što slijedi prikazani su elementarni koraci razvijene, formalizirane, metodologije za utvrđivanje alternativnih procesnih struktura za kristalizaciju soli soli AX iz trokomponentnog sistema.

## Metodologija za utvrđivanje procesnih struktura

Osnovi metodologije su predstavljeni kroz slijedeće elementarne korake:

Korak br. 1. Za sadržaj soli u polaznom sistemu  $c_{AX}^{(1)}, c_{BX}^{(1)}$  i temperaturu izvođenja procesa kristalizacije,  $t_{KR}$ , utvrđuju se mogućnosti kristalizacije soli AX iz sistema. U tom smislu upoređuju se vrijednosti odnosa sadržaja soli AX i BX u polaznom sistemu  $\alpha_0$  i sistemu koji je u stanju dvojnog zasićenja  $\alpha_{dz}$ , za temperaturu u kristalizatoru. Za  $\alpha_0 > \alpha_{dz}$  iz polaznog sistema se, primjenom neke kristalizacione tehnike, može separisati so AX. U suprotnom, u cilju separacije soli AX, iz sistema se prethodno mora izvesti djelimična separacija soli BX.

Korak br. 2. Utvrđuje se fizička izvodljivost procesa kristalizacije soli AX hlađenjem sistema preko razmjenjivačke površine. Procesni simulator, MKM, rješava sistem jednačina matematičkog opisa za skup slobodnih informacionih promjenjljivih u koga, pored parametara polaznog sistema, ulazi količina izdvojene vode i količina dodate soli BX. Ovim promjenjljivim se, u skladu sa posmatranim tipom kristalizacionog procesa, dodijeljuju vrijednosti nule. Podskup S<sub>IP</sub> je:

$$S_{\rm IP}^{(l)} = \{ \overline{m}_4 = 0, \, \overline{m}_5 = 0 \}$$

i on određuje prvu varijantu MKM. Skup izlaznih promjenjljivih je:

$$\overline{m}_2$$
,  $\overline{m}_3$ ,  $c_{AX}^{(3)}$ ,  $c_{BX}^{(3)}$ ,  $c_{BX}^{(dz)}$  i  $\lambda$ 

Fizička izvodljivost procesa kristalizacije određena je vrijednostima dvaju promjenjljivih:

- količinom kristalnog produkta  $\overline{m}_2$  i
- stepenom dostizanja stanja dvojnog zasićenja, λ.

Realno su, s obzirom na različite parametre polaznog sistema, slika 6, moguće slijedeće vrijednosti za uređen par promjenjljivih  $\overline{m}_2$  i  $\lambda$ .

Za polazni sistem određen tačkom 1, u ravnotežnom dijagramu sistema AX–BX–H<sub>2</sub>O, dobija se stanje matičnog rastvora, na izotermi hlađenja,  $t_{\rm KR}$ , određeno tačkom 1<sup>1</sup> i rješavanjem MKM za elemente  $S_{\rm IP}^{(l)}$  dobija se  $\bar{m}_2 > 0$  i  $\lambda < 1$ . U pitanju je fizički izvodljiv proces.

Za polazni sistem, određen tačkom 2, dobija se  $\overline{m}_2 > 0$  i  $\lambda > 1$ . Matični rastvor, čije je stanje određeno tačkom 2<sup>2</sup>, fizički ne može egzistirati za izotermu  $t_{\rm KR}$  i u cilju kristalizacije soli AX, polazni sistem se mora kondicionirati uz uvođenje vode u sistem.

Polazni sistem, određen tačkom 3, je u odnosu na izotermu kristalizacije nezasićen i u rezultatu rješenja MKM se ima  $\bar{m}_2 < 0$  i  $\lambda < \lambda_{\min}$ . U cilju kristalizacije soli AX polazni sistem se mora kondicionirati uz izdvajanje vode iz sistema.

*Korak br. 3.* Procesi kristalizacije uz kondicioniranje polaznog sistema uvođenjem vode.

Za polazni sistem čijim se hlađenjem preko izmje-

njivačke površine ima  $\overline{m}_2 > 0$  i  $\lambda < \lambda_{\min}$ , jedino mogući postupak njegovog kondicioniranja predstavlja uvođenje vode u sistem.

Sistem jednačina MKM se, u ovom slučaju, rješava za slijedeći S<sub>IP</sub>:

$$S_{\text{IP}}^{(\text{II})} = \left\{ \overline{m}_{5} = 0, c_{\text{BX}}^{(3)} \right\}$$

Promjenjljiva  $c_{BX}^{(3)}$ , za fizički izvodljiv proces kristalizacije, može primiti vrijednost iz intervala  $c_{BX}^{(3)} \in (c_{BX}^{(min)}, c_{BX}^{(max)})$ , pri čemu minimalna vrijednost odgovara slučaju dovođenja polaznog sistema u stanje zasićenja, u odnosu na so AX, uvođenjem vode u sistem, slika 7.

Minimalna vrijednost promjenjljive  $c_{BX}^{(3)}$  proizilazi u rezultatu rješavanja sistema jednačina MKM za slijedeću strukturu S<sub>IP</sub>:

$$S_{IP}^{(III)} = \{ \overline{m}_2 = 0, \overline{m}_5 = 0 \}$$

*Korak br. 4.* Procesi kristalizacije uz kondicioniranje sistema uvođenjem soli BX.

Zavisno od parametara polaznog sistema fizička izvodljivost kristalizacionog procesa može podrazumijevati uvođenje čvste soli BX, do postizanja stanja zasićenja sistema po soli AX, na nekoj izotermi t<sub>zas</sub>, ili je pak



Slika 6. Procesi hlađenja sistema, različitih parametara, preko razmjenjivačke površine. Figure 6. Processes of system cooling with different initial parameters through heat exchanger surface.



*Slika 7. Utvrđivanje granica fizičke egzistencije procesa uz uvođenje vode. Figure 7. Determination of feasible process bounds with water introduction.* 

fizička izvodljivost procesa moguća samo uz nezasićen kondicionirani sistem (slika 8).

Tako je, za polazni sistem čije je stanje u ravnotežnom dijagramu određeno tačkom 1, fizički izvodljiv kristalizacioni proces uz kondicioniranje sistema uvođenjem čvrste soli BX do postizanja zasićenja sistema pri izotermi  $t_{zas}$  (tačka 2). Ako je pak, polazni sistem, određen tačkom 1<sup>1</sup> onda se, hlađenjem do zasićenog sistema ( tačka 2<sup>1</sup>) na izotermu  $t_{KR}$ , fizički ne može izvesti proces kristalizacije soli AX. Fizička izvodljivost procesa, u ovom slučaju, moguća je samo iz sistema koji je djelomično zasićen i maksimalna količina uvedene soli u sistem određena je tačkom 2<sup>2</sup> kondicioniranog sistema. U ovom slučaju MKM se rješava za  $S_{\mu}^{(III)}$ .

Fizički izvodljivim procesima kristalizacije, uz kondicioniranje sistema uvođenjem čvrste soli BX, odgovara tačno određen interval promjene stanja matičnog rastvora. Ako se stanje matičnog rastvora opisuje sa sadržajem soli BX i pripadajućom izotermom  $t_{KR}$  onda je donja granica intervala, sadržaja soli BX, određena sadržajem soli koji se ima za matični rastvor sistema dobijen hlađenjem polaznog sistema bez njegovog kondicioniranja. Utvrđivanje maksimalne vrijednosti sadržaja soli BX, u matičnom rastvoru, proizilazi iz procedure koja podrazumijeva slijedeće:

1. Utvrđuje se varijanta procesa dozasićavanja koja obezbjeđuje fizičku izvodljivost kristalizacionog procesa kroz slijedeće korake:

a. Rješavanjem sistema jednačina MKM, za slijedeću opciju S<sub>IP</sub>:

 $S_{IP}^{(III)} = \{\overline{m}_2 = 0, \overline{m}_4 = 0\}$ 

utvrđuju se parametri zasićenog sistema, pri zadatoj izotermi  $t_{zas}$ , dobijenog uvođenjem soli BX.

b. Za dobijene parametre zasićenog sistema, u prethodnom koraku, rješava se MKM, za  $S_{IP}^{(I)}$ , čiji rezultati jednoznačno određuju varijantu procesa dozasićavanja polaznog sistema (tačka 2 na slici 8).

2. Ako se polazni sistem kondicionira do stanja zasićenja onda je dozvoljeni interval promjene vrijednosti sadržaja soli BX, u matičnom rastvoru, dat kao  $c_{\text{BX}}^{(\text{max})} > c_{\text{BX}}^{(3)} > c_{\text{BX}}^{(\text{min})}$  a u suprotnom maksimalna vrijednost sadržaja soli BX, u matičnom rastvoru, odgovara njenom sadržaju u stanju dvojnog zasićenja sistema.

*Korak br. 5.* Kondicioniranje sistema uz isparavanje dijela prisutne vode.

Za utvrđivanje elemenata procesa kristalizacije, uz kondicioniranje sistema isparavanjem dijela prisutne vode, rješava se MKM za slijedeću varijantu  $S_{IP}$ :

$$S_{IP}^{(IV)} = \{ \overline{m}_5 = 0, c_{BX}^{(3)} \}$$

Kao i za proces kondicioniranja sistema, dozasićavanjem sa čvrstom soli BX, i u ovom slučaju je interval vrijednosti sadržaja soli BX, u matičnom rastvoru, za koga je fizički izvodljiv proces kristalizacije soli AX, je funkcija sadržaja soli u polaznom sistemu (slika 9).

Za polazni sistem koji je, na izotermi kristalizacije  $t_{\rm KR}$ , nezasićen (tačka 1 na dijagramu sa slike 9) minimalna vrijednost  $c_{\rm BX}^{(3)}$  određena je kao ravnotežni sastav koji odgovara zasićenom sistemu dobijenom izdvajanjem vode, iz polaznog sistema, za izotermu u kristalizatoru, tačka 2. Za utvrđivanje vrijednosti navedene promjenjljive rješava se MKM za elemente  $S_{\rm IP}^{(10)}$ .

Ako je polazni sistem određen tačkom  $1^{1}$ , onda je minimalan sadržaj soli BX određen kao sadržaj u matičnom rastvoru iz koga je kristalisala so AX, hlađenjem polaznog sistema preko izmjenjivačke površine, pri izotermi  $t_{\rm KR}$ . U ovom slučaju se ima opcija MKM za elemente  $S_{\rm IP}^{(0)}$ . Donja granica promjene vrijednosti  $c_{\rm BX}^{(3)}$ 



*Slika 8. Procesi kristalizacije soli AX uz uvođenje soli BX u sistem. Figure 8. Crystallization processes of AX salt with introduction of BX salt.* 



*Slika 9. Utvrđivanje granica fizičke izvodljivosti procesa isparavanjem dijela prisutne vode. Figure 9. Determination of feasible process bounds with partial water evaporation.* 

određena je sadržajem soli, u uslovima dvojnog zasićenja, pri izotermi kristalizacije.

Nakon utvrđivanja elemenata globalnog materijalnog bilansa, kristalizacionog procesa, slijedi postupak utvrđivanja procesne strukture. Konačno stanje sistema može se postići u acikličnoj odnosno cikličnoj procesnoj strukturi slika 10 i zahtijevana struktura je u potpunosti određena stanjem polaznog sistema.



*Slika 10. Procesna struktura sa isparavanjem vode. Figure 10. Process structure with water evaporation.* 

Za polazni sistem određen tačkom 1, u ravnotežnom dijagramu sa slike 9, proces se može izvesti u acikličnoj strukturi uz ograničenje da sistem postiže stanje zasićenja, isparavanjem vode, na izotermi t<sub>zas</sub>.

Za polazni sistem čije je stanje određeno tačkom 1<sup>1</sup>, zahtijevano konačno stanje sistema se može postići samo u cikličnoj procesnoj strukturi u kojoj je pojni tok koncentratora nastao miješanjem polaznog sistema i dijela toka matičnog rastvora, tačka 4 u dijagramu sa slike 9.

Procedura utvrđivanja zahtijevane procesne strukture podrazumijeva slijedeće: - Rješava se MKM za elemente  $S_{\rm IP}^{(\rm IV)}$  i u rezultatu se dobijaju vrijednosti kapaciteta sistema u odnosu na matični rastvor  $\overline{m}_3$ , kristalni produkt  $\overline{m}_2$  i izdvojenu vodu  $\overline{m}_4 = 0$ .

 Rješava se sistem jednačina kristalizacionog modula koji predstavlja podsistem kristalizator-separator.
 MKM se rješava za elemente S<sub>IP</sub>:

$$S_{IP}^{(VI)} = \{ \overline{m}_2, \overline{m}_3 \}$$

U rezultatu se dobijaju parametri pojnog toka kristalizatora i protok recirkulacionog toka matičnog rastvora. Kako je, na stanje pojnog toka kristalizatora, postavljeno ograničenje da je u pitanju zasićen sistem, pri nekoj temperaturi/pritisku, onda dobijena vrijednost protoka recirkulacionog toka odgovara minimalnoj vrijednosti  $\overline{m}_{\rm REC}^{\rm (min)}$  za koju je izvodljiv proces u cikličnoj procesnoj strukturi.

Proces u cikličnoj strukturi funkcioniše sa nezasićenim sistemom, kao pojnim tokom kristalizatora, pri protocima recirkulacionog toka  $\overline{m}_{\text{REC}} > \overline{m}_{\text{REC}}^{(\min)}$ .

Ako se u rezultatu rješenja sistema jednačina kristalizacionog modula dobije negativna vrijednost za protok recirkulacionog toka onda je fizički izvodljiv proces u acikličnoj procesnoj strukturi i sa nezasićenim sistemom kao pojnim tokom kristalizatora.

Korak br. 6. Kondicioniranje sistema kombinacijom procesa koncentrisanja uz isparavanje vode i uvođenja čvste soli BX.

Procesna struktura kristalizacionog procesa predstavljena je na slici 11; I – kondicioniranje sistema uz izdvajanje vode; II – kondicioniranje sistema uz dozasićavanje sa soli BX; III – kristalizator hlađen preko razmjenjivačke površine i IV – centrifuga.

Utvrđivanje parametara kristalizacionog sistema izvodi se u skladu sa slijedećom procedurom:

- Utvrđuje se minimalni sadržaj soli BX, slika 12, u matičnom rastvoru kristalizatora, sekvencijskim rješavanjem MKM za elemente  $S_{\rm IP}$ :  $S_{\rm IP}^{(\rm III)}$ ,  $S_{\rm IP}^{(\rm I)}$ .

- U iterativnoj proceduri, za dodijeljenu početnu vrijednost protoku toka izdvojene vode  $\overline{m}_4$ , rješavaju se sistemi jednačina MKM, za izdvojene podsisteme (slika 13), u skladu sa slijedećom sekvencom: MKM<sub>I</sub>, MKM<sub>II</sub>, MKM<sub>II</sub>.



Slika 11. Procesna struktura sa kombinovanim kondicioniranjem sistema. Figure 11. Process structure with combined system conditioning.

Elementi kristalizacionog procesa se dobijaju uz ograničenje na postizanje zasićenja, pojnog toka kristalizatora, pri temperaturi zasićenja,  $t_{zas}$ .

# PRIMJENA RAZVIJENE METODOLOGIJE

## Primjer 1

U jednom termoenergetskom sistemu, u podsistemu za pripremu vode, pri regeneraciji jonoizmjenjivačkih masa generiše se otpadni tok za koga se aproksimativno može uzeti da predstavlja sistem NaCl– –Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. Primjenom prezentovane metodologije utvrditi fizički izvodljive procese izdvajanja natrijum sulfata iz sistema. Na funkcionisanje sistema postavlja se ograničenje vezano za minimalnu temperaturu u procesu od 0 °C i maksimalni pritisak, pri kome se koncentriše sistem, od 1 bar.

Sistem NaCl–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O ima dvije određujuće karakteristike koje ga diferenciraju od većine trokomponentnih sistema. Pri temperaturama većim od 17,9 °C iz sistema kristališe bezvodna so a pri temperaturama manjim od 17,9 °C u čvrstu fazu prelazi kristalohidrat sa deset molekula vode. U temperaturnom intervalu (32,4–110 °C) rastvorljivost natrijum-sulfata se smanjuje sa povećanjem temperature.

Na osnovu tabelarnih podataka, o ravnoteži u sistemu NaCl–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O [19], izvršena je aproksimacija politerme sistema, za sisteme zasićene u odnosu na natrijum-sulfat, za područja u kojima je u čvstoj fazi bezvodna so odnosno kristalohidrat. U području kristalizacije bezvodnog natrijum-sulfata sadržaj natrijum-sulfata u sistemu, u zavisnosti od sadržaja natrijum-hlorida aproksimiran je polinomalnom relacijom trećeg reda:

$$c_{\mathrm{Na}_2\mathrm{SO}_4} = \sum_{i=0}^3 a_i c_{\mathrm{NaCI}}^i$$

Parametri  $a_i$ , u polinomalnoj zavisnosti, su linearna funkcija temperature i dati su u tabeli 1.

U području ravnotežnog dijagrama, iz koga natrijum-sulfat kristališe kao dekahidrat, sadržaj natrijum--sulfata u sistemu, u zavisnosti od sadržaja natrijum--hlorida aproksimiran je polinomom drugog stepena:

$$c_{Na_2SO_4} = a_0 + a_1 c_{NaCl} + a_2 c_{NaCl}^2$$



*Slika 12. Proces kristalizacije uz kombinovano kondicioniranje polaznog sistema. Figure 12. Crystallization process with combined initial system conditioning.* 

Parametri  $a_0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  su funkcija temperature i takođe su aproksimirani polinomom drugog stepena:

$$a_i = \sum_{i=0}^2 b_i t^i$$

Vrijednosti parametara  $b_i$ , i = 0,2 date su u tabeli 2.



*Slika 13. Podsistemi dekompoziranog procesnog sistema. Figure 13. Subsystems of decomposed process system.* 

Tabela 1. Parametri u relaciji:

 $c_{Na_2SO_4} = \sum_{i=0}^{3} a_i c_{NaCi}^i$ 

sistema NaCl–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O; temperaturni interval: 40–120  $^{\circ}$ C Table 1. Parameters in equation:

 $c_{Na_2SO_4} = \sum_{i=0}^{n} a_i c_{NaCl}^i$ <br/>for the NaCl-Na SO -

for the NaCl–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system; temperature range: 40–120  $^{\circ}$ C

Parametar	Relacija
<i>a</i> <sub>0</sub>	$0,3394-4,2695 \times 10^{-4} t$
<i>a</i> <sub>1</sub>	$-1,3247-1,2528\times10^{-4}t$
<i>a</i> <sub>2</sub>	$-0,8391+1,1851\times10^{-3}t$
<i>a</i> <sub>3</sub>	$6,3205+1,8698\times10^{-2}t$

Tabela 2. Vrijednosti parametara b<sub>i</sub> u relaciji za ravnotežu u sistemu

Table 2. Value of parameters b<sub>i</sub> in the equilibrium equation

Doromotor a	Parametar <i>b</i> <sub>i</sub>			
Parametar u <sub>i</sub>	b <sub>0</sub>	$b_1$	b <sub>2</sub>	
с <sub>NaCl</sub> <15%				
<i>a</i> <sub>0</sub>	4,2425×10 <sup>-2</sup>	2,370834×10 <sup>-3</sup>	1,68166×10 <sup>-4</sup>	
<i>a</i> <sub>1</sub>	-0,3715	-0,5615	1,63×10 <sup>-3</sup>	
<i>a</i> <sub>2</sub>	1,15	0,2980	0,012333	
		c <sub>NaCl</sub> >15%		
<i>a</i> <sub>0</sub>	3,0769×10 <sup>-2</sup>	4,2329×10 <sup>-4</sup>	2,935572×10 <sup>-4</sup>	
<i>a</i> <sub>1</sub>	-0,204	1,2939×10 <sup>-2</sup>	-1,891576×10 <sup>-3</sup>	
<i>a</i> <sub>2</sub>	0,525628	4,07816×10 <sup>-2</sup>	5,785697×10 <sup>-3</sup>	

Sadržaj soli u sistemu, za uslove dvojnog zasićenja sistema, u zavisnosti od temperature opisan je relacijama:

- Za temperaturni režim 0–17,9 °C:

$$c_{\text{NaCl}}^{(e)} = 0,24544 + 2,03641 \times 10^{-3} t - 1,87513 \times 10^{-4} t^{2}$$

$$c_{\text{Na}_{5}\text{SO}_{4}}^{(e)} = 1,32106 \times 10^{-2} + 1,88382 \times 10^{-4} t +$$

+1,85176 $\times$ 10<sup>-4</sup> $t^{2}$ 

- Za temperaturni režim 45–150 °C:

$$c_k = \sum_{i=0}^{3} a_i t$$
,  $k = \text{NaCl}, \text{Na}_2 \text{SO}_4$ ;  $i = 0,3$ 

i odgovarajući parametri u polinomalnoj relaciji dati su u tabeli 3.

Tabela 3. Parametri u relaciji za ravnotežu u uslovima dvojnog zasićenja

Table 3. Parameters in equation for equilibrium of dualsaturation conditions

Parametar -	Sadržaj soli		
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
<i>a</i> <sub>0</sub>	21,0896	8,53	
<i>a</i> <sub>1</sub>	7,1378×10 <sup>-2</sup>	9,238×10 <sup>-2</sup>	
<i>a</i> <sub>2</sub>	2,975×10 <sup>-4</sup>	6,4293×10 <sup>-4</sup>	
<i>a</i> <sub>3</sub>	7,0785×10 <sup>-7</sup>	1,231×10 <sup>-6</sup>	

Sadržaji soli, u navedenim relacijama, figurišu u masenim udjelima.

Za parametre polaznog sistema: maseni protok 12000 kg/h, sadržaj NaCl 1,3 mas.%, sadržaj natrijumsulfata 2,5 % i uz ograničenja na temperaturu procesa kristalizacije od 5 °C i pritisak pri kome se izvodi koncentrisanje sistema, uz isparavanje vode, od 0,7 bar imaju se slijedeći rezultati:

- Hlađenjem sistema preko razmjenjivačke površine, na zadatu temperaturu u kristalizatoru, dobija se količina kristalnog produkta manja od nule ( $\overline{m}_2 < 0$ ) što upućuje na potrebu kondicioniranja sistema.

- Isparavanjem vode do sadržaja soli u sistemu od  $c_{\rm NaCl} = 1,88\%$  i  $c_{\rm Na_2SO_4} = 3,59\%$  dobija se zasićenje sistema, u odnosu na natrijum sulfat, pri temperaturi od 5 °C. Navedeni sadržaj NaCl predstavlja donju granicu intervala, mogućih sadržaja NaCl u matičnom rastvoru kristalizatora.

- Dovođenjem sistema, u stanje zasićenja, isparavanjem vode pri pritisku 0,7 bar i hlađenjem zasićenog sistema na temperaturu u kristalizatoru dobija se matični rastvor sa sadržajem NaCl od 14,95%.

 Kako je sadržaj NaCl, u matičnom rastvoru manji od maksimalno mogućeg (uslovi dvojnog zasićenja) to proizilazi da se ima, u acikličnoj procesnoj strukturi, fizički izvodljiv proces kristalizacije.

Parametri procesnog sistema predstavljeni su na slici 14.



Slika 14. Aciklična procesna struktura uz isparavanje vode. Figure 14. Noncyclic process structure with water evaporation.

Kako je u acikličnoj procesnoj strukturi ostvarena relativno mala vrijednost stepena dostizanja dvojnog zasićenja to, u narednom koraku, procesni simulator utvrđuje elemente cikličnog procesa za zadati stepen dostizanja dvojnog zasićenja sistema.

Za proces, u kome je matični rastvor postigao uslove dvojnog zasićenja, imaju se elementi procesa prikazani na slici 15.

Za proces u kome se priprema polaznog sistema izvodi kombinacijom procesa koncentrisanja, uz isparavanje vode, i dozasićavanja uz uvođenje čvstog NaCl donju granicu intervala, dozvoljenih sadržaja NaCl u matičnom rastvoru kristalizatora, određuju parametri zasićenog sistema postignutog uz isparavanje vode. U posmatranom slučaju uzeto je da se zasićavanje sistema, uz isparavanje vode, a i uz uvođenje čvrstog NaCl izvodi pri izotermi 45 °C. Ovoj izotermi odgovara sadržaj NaCl, u matičnom rastvoru, od 16,3%. Elementi procesnog sistema za sadržaj NaCl, u matičnom rastvoru kristalizatora, predstavljeni su slici 16.

#### Primjer 2

U jednom realnom procesu produkcije NaCl, u kome je sirovina rastvor nastao podzemnim rastvaranjem sonog ležišta, kao otpadni tok se javlja sistem NaCl–-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O slijedećeg sastava: 24,0 mas.% NaCl i 5,2 mas.% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Iz sistema je, uz identične zahtjeve kao u primjeru 1, moguće izdvojiti natrijum sulfat dekahidrat u procesu čiju su elementi predtavljeni na slici 17.

Hlađenjem sistema, preko razmjenjivačke površine, dobija se količina kristalnog produkta veća od nula ( $\overline{m}_2 > 0$ ) i sadržaj NaCl u matičnom rastvoru od 26,03% koji je veći od, za fizički izvodljiv proces, maksimalno mogućeg (25,09% za sistem u stanju dvojnog zasićenja). Jedini mogući način kondicioniranja polaznog sistema je uz uvođenje vode u sistem. Tako sistem postaje zasi-



*Slika 15. Ciklična procesna struktura uz isparavanje vode. Figure 15. Cyclic process structure with water evaporation.* 



Slika 16. Struktura sa koncentrisanjem uz isparavanje vode i dozasićavanje sa NaCl. Figure 16. Structure with concentration by water evaporation and additional saturation with NaCl.



Slika 17. Struktura sa uvođenjem vode u sistem. Figure 17. Structure with water introduction into system.

ćen, u odnosu na Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 5 °C, uz uvođenje 18087 kg/h vode pri čemu se ima donja granična vrijednost sadržaja NaCl, u zasićenom sistemu, od 9,715%. Elementi procesa sa slike 17 simulirani su za sadržaj NaCl u matičnom rastvoru kristalizatora od 23,0%.

# ZAKLJUČAK

Razvijena je formalizirana metodologija sistemske analize, za kristalizaciju soli AX iz hipotetskog elektrolitičkog sistema AX–BX–H<sub>2</sub>O, koja podrazumijeva utvrđivanje procesnih varijanti komunikacijom sistema sa okolinom preko izmijenjene vode i kristalne soli BX. Kreirani procesni simulator čiju osnovu predstavlja multivarijanti kristalizacioni moduo, pored utvrđivanja konceptualnih procesnih struktura, određuje i intervale promjene vrijednosti, ključnih tehnoloških parametara, u kojima fizički egzistiraju utvrđeni procesi. Ovim je izgrađena pouzdana osnova za parametarsku i strukturnu optimizaciju industrijskih kristalizacionih procesa što i predstavlja logičan nastavak budućih istraživanja. Primjenom razvijenog procesnog simulatora za utvrđivanje procesnih struktura kristalizacije kristalohidratnog natrijum-sulfata, iz dvaju realnih sistema NaCl– –Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, utvrđeno je da procesnu strukturu, pored karakteristika ravnoteže, determinira i sadržaj soli u polaznom sistemu.

# LITERATURA

 B. Fitch, How to Design Fractional Crystallization Processes, Ind. Eng. Chem. 62(6) (1970) 6–33.

- [2] A.P. Rossiter, J.M. Douglas, Design and Optimization of Solids Processes: Part 1 – A Hierarchical Decision Procedure for Synthesis of Solids Systems, Chem. Eng. Res. Des. 67 (1986) 175–183.
- [3] A.P. Rossiter, J.M. Douglas, Design and Optimization of Solids Processes: Part 2: Optimisation of Crystallizer, Centrifuge and Dryer Systems, Chem. Eng. Res. Des. 64 (1986) 184–190.
- [4] A.P. Rossiter, Design and Optimization of Solids Processes: Part 3: Optimisation of Crystalline Salt Plant Using a Novel Procedure, Chem. Eng. Res. Des. 64 (1986) 191– -195.
- [5] L.A. Cisternas, D.F. Rudd, Process Design for Fractional Crystallization from Solution, Ind. Eng. Chem. Res. 32(9) (1993) 1993–2005.
- [6] K. Thomsen, R. Gani, P. Rasmunssen, Synthesis and Analysis of Processes with Electrolyte Mixtures, Comput. Chem. Eng. 19 (1995) 527–532.
- [7] K. Thomsen, R. Gani, P. Rasmunssen, Simulation and Optimization of Fractional Crystallization Processes, Chem. Eng. Sci 53(8) (1998) 1551–1564.
- [8] L.A. Cisternas, R.E. Swaney, Separation System Synthesis for Fractional Crystallization from Solution Using a Network Flow Model, Ind. Eng. Chem. Res. **37** (1998) 2761– -2769.
- [9] L.A. Cisternas, Optimal Design of Crystallization-Based Separation Schemes, AIChE J. 45(7) (1999) 1477–1487.
- [10] L.A. Cisternas, C.P. Guerrero, R.E. Swaney, Separation System Synthesis of Fractional Crystallization Processes with Heat Integration, Comp. Chem. Engng. 25 (2001) 595–602.

- [11] L.A. Cisternas, J. Cueto, R.E. Swaney, Flowsheet Synthesis of Fractional Crystallization Processes with Cake Washing, Comp. Chem. Engng. 28 (2004) 613–625.
- [12] C. Méndez, J. Myers, S. Roberts, J. Logdson, A. Vaia, I. E. Grossmann, MINLP model for synthesis of paraxylene separation processes based on crystallization technology, in: L. Puigjaner (Ed.), European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE)-15, Elsevier, 2005.
- [13] R. Isopescu, L. Filipescu. Optimization of the Crystallization Based Separation Flowcharts. 15th International Symposium on Industrial Crystallization, Napoli, Italy, 2002, pp. 849–854.
- [14] R.M. Lima, I.E. Grossmann, Optimal Synthesis of *p*-Xylene Separation Processes Based on Crystallization Technology, AIChE J. 55(2) (2008) 354–373.
- [15] L.M. Nader, Design of Optimal Process Flowsheet for Fractional Crystallization Separation Process, Iran. J. Chem. Chem. Eng. 28(2) (2009) 63–73.
- [16] J.C. Person, Literature Survey for fractional Crystallization Study, CH2M HILL Hanford Group, Inc., Richland, WA, 2004.
- [17] L.A. Cisternas, Vásquez, R.E. Swaney, On the Design of Crystallization-Based Separation Processes: Review and Extension, AIChE J. 52(5) (2006) 1754–1769.
- [18] M. Suljkanović, E. Ahmetović, Verifikacija struktura za utilizovanje otpadnih višekomponentnih elektrolitičkih sistema, Hem. ind. 62(1) (2008) 4-12.
- [19] Справочник по растворимости солевых систем, Том I--1, Химия, 1973.

# SUMMARY

# FORMALIZED METHODOLOGY FOR THE SEPARATION OF THREE COMPONENT ELECTROLYTIC SYSTEMS. PARTIAL SEPARATION OF THE SYSTEM

Midhat Suljkanović<sup>1</sup>, Milovan Jotanović<sup>2</sup>, Elvis Ahmetović<sup>1</sup>, Goran Tadić<sup>2</sup>, Nidret Ibrić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uiversity of Tuzla, Faculty of Technology, Tuzla, Bosnia and Herzegovina <sup>2</sup>University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik, Bosnia and Herzegovina

## (Scientific paper)

This work presents a formalized methodology for salt separation from threecomponent electrolytic systems. The methodology is based on the multi-variant modelling block of a generalized crystallization process, with options for simulating the boundary conditions of feasible equilibrium processes and the elements of crystallization techniques. The following techniques are considered: cooling crystallization, adiabatic evaporative-cooling crystallization, salt-out crystallization, isothermal crystallization, and a combination of the mentioned techniques. The multi-variant options of the crystallization module are based on different variable sets with assigned values for solving mathematical models of generalized crystallization processes. The first level of the methodology begins with the determination of salt crystallization paths from a hypothetical electrolytic AX-BX--H<sub>2</sub>O system, following by an examination of salt-cooling crystallization possibilities. The second level determines feasible processes by the communication of a feed-system with the environment through a stream of evaporated water, or introduced water with introduced crystallized BX salt. The third level determines the value intervals of the variables for feasible processes. The methodological logic and possibilities for the created process simulator are demonstrated on examples of sodium sulphate separation from the NaCl-Na2SO4-H2O system, using different salt concentrations within the feed system.

Keywords: Synthesis of crystallization process • Mathematical modelling and simulation • Separation of electrolytic systems