

Određivanje interakcijskih parametara u vodenim dvofaznim sustavima

Bauer, Leonard

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:450763>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Leonard Bauer

ODREĐIVANJE INTERAKCIJSKIH PARAMETARA U VODENIM DVOFAZNYM SUSTAVIMA
DETERMINATION OF INTERACTION PARAMETERS IN AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEMS

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Marko Rogošić

Prof. dr. sc. Bruno Zelić

Doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

U radu je prikazan postupak modeliranja ravnoteže u vodenom dvofaznom sustavu voda – polietilenglikol – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pri atmosferskom tlaku i temperaturi 25 °C. Na temelju literaturnih podataka istražena je primjenjivost modela koeficijenta aktivnosti NRTL modificiranog prema Wu i suradnicima, modificiranog Pitzerovog virijalnog modela te empirijskog modela dobivenog kombiniranjem Merchukove jednadžbe za opis binodalne krivulje s Othmer-Tobiasovim izrazom za nagib veznih linija. Posebna pažnja usmjerena je na odabir i primjenu optimizacijskih algoritama – rješenje genetskog algoritma korišteno je kao inicijacija za egzaktne optimizacijske algoritme: algoritam po Nelder-Meadu, odnosno po Levenberg-Marquardt.

Uz postojanje odstupanja modela od eksperimentalnih podataka, modificirani Pitzerov virijalni model pokazao se prikladnijim za opis ravnoteže kapljevina-kapljevina od modificiranog modela NRTL. Modificirani Pitzerov virijalni model pokazao se prikladniji i prilikom predviđanja ravnoteže sustava ovisno o molekulskoj masi polimera. Empirijski model eksperimentalne podatke opisuje točnije od teorijskih modela, ali za razliku od njih nema mogućnost predviđanja faznog ponašanja u uvjetima koji se razlikuju od onih pri kojima su prikupljeni eksperimentalni podaci.

KLJUČNE RIJEČI:

ravnoteža kapljevina-kapljevina, vodeni dvofazni sustav, genetski algoritam, polietilenglikol, modificirani model NRTL, modificirani Pitzerov model, model po Merchuk-Othmer-Tobiasu

SUMMARY

This thesis presents the procedure of modelling liquid-liquid equilibrium in the aqueous two-phase system water – polyethylene glycol – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at atmospheric pressure and temperature of 25 °C. Based on literature data, the applicability of NRTL activity coefficient model modified by Wu and collaborators, modified Pitzer virial model and empirical model formed by combining Merchuk expression for binodal curve and Othmer-Tobias tie line correlation were tested. Special attention was paid to choosing and applying optimisation algorithms – the solution of genetic algorithm was used as an initiation for exact optimisation algorithms of Nelder-Mead's and Levenberg-Marquardt.

Considering the difference between calculated and experimental data, modified Pitzer virial model appeared to be more suitable for describing liquid-liquid equilibrium than modified NRTL model. Modified Pitzer virial model also appeared to be more suitable for predicting the equilibrium of the systems dependence on polymer molecular weight. Empirical model describes the experimental data more accurately than theoretical models but lacks the ability to predict the phase behaviour in conditions different than the ones used in the experiments.

KEY WORDS:

liquid-liquid equilibria, aqueous two-phase systems, genetic algorithm, polyethylene glycol, modified NRTL model, modified Pitzer model, Merchuk-Othmer-Tobias model

Zahvale

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Marku Rogošiću na pruženoj prilici za suradnju tijekom izrade diplomskog rada. Mnoštvom korisnih savjeta omogućio mi je da se uhvatim u koštac s temom i strpljivo me vodio prema rezultatima. Nadam se da sam svojim trudom opravdao ukazano povjerenje.

Zahvaljujem svojim prijateljima, bez kojih se je nemoguće prisjetiti studentskih danima koje vrlo rado pamtim.

Na neiscrpoj potpori, razumijevanju i neupitnoj sposobnosti slušanja svih monologa na temu diplomskog rada, zahvaljujem se Ani.

Zahvaljujem obitelji što su mi omogućili stjecanje fakultetskog obrazovanja i što su mi, unatoč svim odricanjima i kompromisima, pružali neizmjernu potporu.

Hvala vam!

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| SAŽETAK..... | 2 |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Vodeni dvofazni sustavi..... | 2 |
| 2.1.1. Polietilenglikol | 3 |
| 2.1.2. Ravnotežni dijagram..... | 4 |
| 2.2. Termodinamički opis vodenih i dvofaznih sustava..... | 6 |
| 2.2.1. Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina..... | 6 |
| 2.3. Modeliranje neidealnosti vodenih dvofaznih sustava..... | 12 |
| 2.3.1. Modificirani model NRTL | 14 |
| 2.3.2. Modificirana Pitzerova virijalna jednačba | 22 |
| 2.3.3. Podaci za proračun koeficijenta aktivnosti..... | 26 |
| 3. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA..... | 28 |
| 3.1. Određivanje parametara modela za sustav voda (1) – PEG (2)..... | 30 |
| 3.2. Određivanje parametara modela za sustav voda (1) – AMS (3)..... | 32 |
| 3.3. Određivanje parametara modela za sustav PEG (2) – AMS (3)..... | 33 |
| 3.4. Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina za sustav voda(1) – PEG(2) – AMS(3)..... | 35 |
| 3.5. Opis ravnoteže kapljevina-kapljevina empirijskim modelom | 38 |
| 3.6. OPTIMIZACIJSKI ALGORITMI..... | 40 |
| 3.6.1. Genetski algoritam | 40 |
| 3.6.2. Egzaktne metode optimiranja | 41 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 43 |
| 4.1. Određivanje parametara za sustav voda (1) – PEG (2)..... | 44 |
| 4.2. Određivanje parametara za sustav voda (1) – AMS (3)..... | 47 |
| 4.3. Određivanje parametara za sustav PEG (2) – AMS (3)..... | 48 |
| 4.4. Primjena optimizacijskih algoritama | 49 |
| 4.5. Primjenjivost modela koeficijenta aktivnosti | 54 |
| 4.5.1. Predviđanje ravnoteže sustava s polimerom različite molekulske mase..... | 56 |
| 4.6. Primjenjivost empirijskog modela | 60 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 64 |
| 6. POPIS SIMBOLA | 66 |
| 7. LITERATURA..... | 69 |
| 8. ŽIVOTOPIS..... | 72 |

1. UVOD

Ekstrakcija pomoću vodenih dvofaznih sustava (engl. *aqueous two-phase system*, ATPS) separacijska je metoda koja se primjenjuje u različitim područjima, a posebice u biotehnologiji. Pojam vodeni dvofazni sustav odnosi se na djelomično mješljive smjese vode i dvaju polimera, odnosno vode, polimera i soli. ATPS-i polietilenglikola i anorganskih soli pokazali su se vrlo djelotvornima u procesima separacije bioloških tvari i separacijama metalnih iona, anorganskih soli i sulfidnih minerala.^{1, 2, 3} Brzo uspostavljanje ravnoteže, jednostavno provođenje procesa, povoljna cijena, velika selektivnost i učinkovitost koja se postiže čak i laganim miješanjem vrlo su povoljna svojstva za separaciju nestabilnih i osjetljivih biomolekula.⁴

Za dizajn i provođenje procesa ekstrakcije nužno je dobro poznavanje fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina. Potreba za prikladnim termodinamičkim modelima koji bi omogućili jeftiniji, brži i učinkovitiji razvoj i optimiranje procesa potakla je znanstvena istraživanja ovih sustava. Na temelju postojećih modela, njihovom prilagodbom, proširenjem i međusobnim kombiniranjem za opis različitih međudjelovanja razvijeni su termodinamički modeli, najprije za sustave tipa polimer – polimer, a potom i za sustave tipa polimer – sol. Ipak, univerzalno uspješan model koji bi u potpunosti mogao predvidjeti termodinamičko vladanje ovog fizikalnog sustava još nije osmišljen. S fizikalnog gledišta, vodeni dvofazni sustavi sastoje se od malih i od vrlo velikih molekula, od neutralnih i električki nabijenih čestica, a polimerne molekule različite molekulske mase različito se raspodjeljuju među ravnotežnim fazama.

U ovom radu ispitat će se primjenjivost modificiranog modela NRTL⁵ i modificiranog Pitzerova modela⁶ za opis fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina na jednom od najistraživanijih vodenih dvofaznih sustava tipa polimer – sol, sustava voda – polietilenglikol – amonijev sulfat.^{7, 8, 9, 10} S ciljem da se postigne što bolji opis eksperimentalnih podataka prilikom regresije parametara posebna pozornost usmjerena je na odabir i način primjene optimizacijskih algoritama.

2. TEORIJSKI DIO

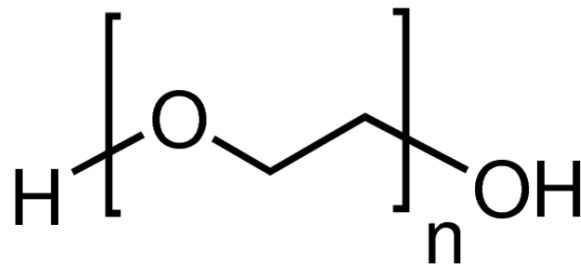
2.1. Vodeni dvofazni sustavi

Općenito, za pripremu vodenih dvofaznih sustava potrebna su dva polimera ili polimer i sol. Do razdvajanja faza dolazi kada se granične koncentracije polimera prekorače. Obje faze većinom sadrže vodu (obično 70 –90 mas. % vode)⁷ i bogatije su na jednom polimeru. Granične koncentracije ovise o vrsti i molekulskoj masi polimera, te o pH, ionskoj jakosti i temperaturi otopine. Niska cijena, netoksičnost, nezapaljivost i jednostavnost rukovanja neki su od zahtjeva koje polimer mora ispunjavati kako bi se mogao koristiti u biotehnologiji. Najistraženiji od ATPS-a je sustav voda – PEG – dekstran u kojem je donja faza bogata dekstranom hidrofilnija i gušća, a gornju, hidrofobniju i fazu manje gustoće tvori pretežno otopina polietilenglikola u vodi. Umjesto dekstrana mogu se upotrebljavati anorganske soli poput $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, K_3PO_4 , Na_3CO_3 ili Na_2SO_4 .

Vodeni dvofazni sustavi pružaju mogućnost brze separacije biološkog materijala uz malu mogućnost njegove denaturacije. Separacija se u takvim sustavima odvija pod blagim uvjetima zbog niske međufazne napetosti koja dozvoljava male veličine kapljica i veliku međufaznu površinu. Stoga je razdvajanje vrlo brzo, a učinkovitost se postiže čak i laganim miješanjem. Istražen je velik broj separacija od kojih je daleko najvažnija separacija enzima iz staničnog materijala. Separacija se može postići u roku od nekoliko minuta, čime se minimizira štetan utjecaj endogenih proteaza. ATPS-i su također uspješno korišteni za separaciju različitih tipova staničnih membrana i organela, pročišćavanje enzima i ekstraktivnu biokonverziju.^{1, 2} ATPS-i s PEG-om i anorganskim solima pokazali su se kao vrlo učinkoviti ne samo u procesima separacije biomaterijala već i metalnih iona, anorganskih soli i sulfidnih minerala.³

2.1.1. Polietilenglikol

Polietilenglikol (PEG) je polimer koji se dobiva polimerizacijom etilen-oksida s vodom, monoetilen-glikolom ili dietilen-glikolom uz alkalnu katalizu. Jednostavne je kemijske strukture $\text{HO}[\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O}]_n\text{H}$, gdje je n broj monomernih jedinica etilen-oksida.



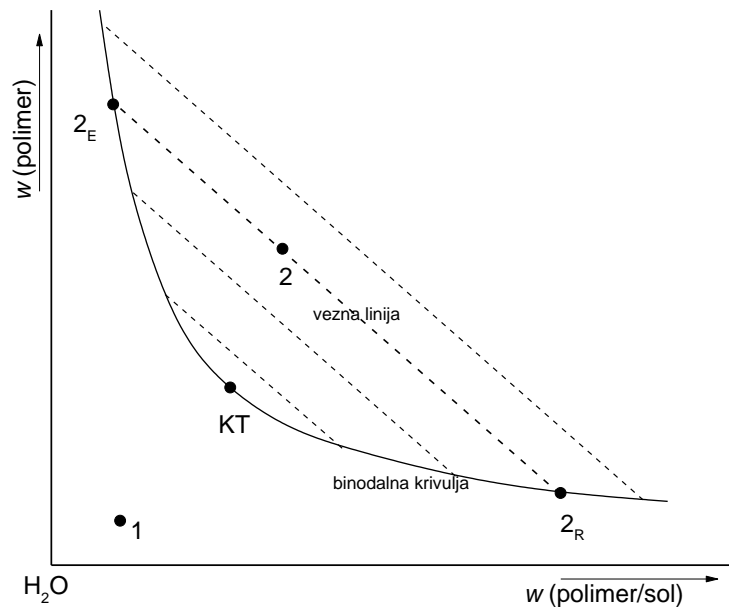
Slika 1 Kemijska struktura polietilenglikola

Bijele je boje, a ovisno o molekularnoj masi može biti u kapljevitom ili krutom agregatnom stanju. Ukoliko je molekularna masa manja od 700, PEG je najčešće mliječno bjelkasta higroskopna kapljevina s karakterističnim mirisom. Između 700 i 900 agregatno stanje je polučvrsto, a iznad 1000 riječ je o bijelim voštanim pahuljicama ili prašcima. Polietilenglikoli su odlično topljivi u vodi i u raznim organskim otapalima, što ih čini odličnim reakcijskim medijem. Nisu topljivi u eteru niti u alifatskim ugljikovodicima.¹¹

PEG se smatra sigurnom tvari, nije korozivan niti lako hlapiv. Vodene otopine PEG-a su biokompatibilne i koriste se kao medij za čuvanje organa i istraživanje tkiva. Koristi se u restauraciji i očuvanju artefakata koji su bili izloženi djelovanju vode. Česta je baza za pripremu laksativa. Uz dodatak elektrolita, koristi se za ispiranje crijeva prije operacije ili kolonoskopije. Koristi se i kao polarna stacionarna faza u plinskoj kromatografiji. Često je disperzivno sredstvo u pastama za zube. U industriji se koristi tijekom separacijskih procesa kako bi smanjio pjenjenje. Koristi se i kao vezivo u pripremi tehničke keramike.

2.1.2. Ravnotežni dijagram

Za sustave vodenih dvofaznih sustava uobičajen je prikaz ravnotežnog dijagrama na pravokutnom trokutu (slika 2). Koncentracija polimera ili soli prikazuje se na apscisi, a koncentracija drugog polimera na ordinati. Voda i polimer, odnosno voda i sol potpuno su mješljivi, dok su polimer i polimer, odnosno polimer i sol djelomično mješljivi.



Slika 2 Shematski prikaz ravnotežnog dijagrama vodenog dvofaznog sustava

U dijagramu je ucrtana binodalna krivulja koja razdvaja homogeno i heterogeno područje i povezuje sve moguće ravnotežne sastave. U homogenom području trokomponentna smjesa termodinamički stabilna (točka 1). Smjesa početne koncentracije označena točkom 2 nalazi se u heterogenom području i razdvaja se na dvije termodinamički stabilne faze, ekstraktnu 2_E i rafinatnu 2_R pri čemu pri stalnom tlaku i temperaturi dolazi do smanjenja ukupne Gibbsove energije sustava na minimalnu vrijednost.

Sastavi dviju ravnotežnih faza nalaze se na binodalnoj krivulji i povezani su veznom linijom – dužinom koja ih povezuje i prolazi kroz točku ukupnog sastava. Svaki dvofazni sustav čiji se sastav nalazi na istoj veznoj liniji uvijek se razdvaja na ekstrakt i rafinat istog sastava, ali je omjer količina ekstraktne i rafinatne faze

različit. Omjer količina ekstraktne i rafinatne faze prema pravilu poluge obrnuto je razmjernom omjeru duljina dužina 22_E i 22_R .

Povećanjem udjela vode u sustavu – s pomicanjem točke ukupnog sastava 2 prema vrhu trokuta koji označava čistu vodu – smanjuje se razlika sastava dviju ravnotežnih faza. Istovremeno se mijenja duljina, a najčešće i nagib veznih linija. Kritična točka (točka KT) jest točka u kojoj dvije ravnotežne faze poprimaju isti sastav, tj. dolazi do prelaska sustava u jednofazno homogeno područje.

2.2. Termodinamički opis vodenih i dvofaznih sustava

Termodinamički opis fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina (engl. *liquid-liquid equilibrium*, LLE) u vodenim dvofaznim sustavima zasniva se na jednakosti kemijskih potencijala svake od komponenata sustava u svim prisutnim fazama, kao osnovnom uvjetu fazne ravnoteže.

U narednom odjeljku prikazat će se fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevina-kapljevina koje su temelj termodinamičkih modela za opis stanja sustava i neidealnosti kapljevinih faza u ravnoteži.¹²

2.2.1. Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina

Uvjeti prikladni za termodinamičku analizu fazne ravnoteže sustava izvode se razmatranjem višefaznog izoliranog sustava kao fizikalnog modela. Dvofazni izolirani sustav stalnog volumena sastoji se od dvije faze (I i II) za koje vrijedi aditivnost količine tvari pojedinih komponenata (n_i), unutrašnje energije (U), volumena (V) i entropije (S):

$$\begin{aligned}n_i &= n_i^I + n_i^{II} \\U &= U^I + U^{II} \\V &= V^I + V^{II} \\S &= S^I + S^{II}\end{aligned}\tag{1}$$

U izoliranom sustavu stalnog volumena promjena količine tvari i energije jednaka je nuli jer sustav ne izmjenjuje tvar i energiju s okolinom, pa vrijedi:

$$\begin{aligned}dn_i &= dn_i^I + dn_i^{II} = 0 \\dU &= dU^I + dU^{II} = 0 \\dV &= dV^I + dV^{II} = 0\end{aligned}\tag{2}$$

Promjena entropije pojedine faze u promatranom sustavu može se definirati kao funkcija promjene unutrašnje energije, volumena i količine tvari:

$$\begin{aligned}
dS^I &= \left(\frac{\partial S^I}{\partial U^I} \right)_{n_i^I, V^I} dU^I + \left(\frac{\partial S^I}{\partial V^I} \right)_{n_i^I, U^I} dV^I + \sum_i \left(\frac{\partial S^I}{\partial n_i^I} \right)_{U^I, V^I, n_{j \neq i}^I} dn_i^I = \\
&= \frac{1}{T^I} dU^I + \frac{p^I}{T^I} dV^I - \frac{\mu_i^I}{T^I} dn_i^I \\
dS^{II} &= \left(\frac{\partial S^{II}}{\partial U^{II}} \right)_{n_i^{II}, V^{II}} dU^{II} + \left(\frac{\partial S^{II}}{\partial V^{II}} \right)_{n_i^{II}, U^{II}} dV^{II} + \sum_i \left(\frac{\partial S^{II}}{\partial n_i^{II}} \right)_{U^{II}, V^{II}, n_{j \neq i}^{II}} dn_i^{II} = \\
&= \frac{1}{T^{II}} dU^{II} + \frac{p^{II}}{T^{II}} dV^{II} - \frac{\mu_i^{II}}{T^{II}} dn_i^{II}
\end{aligned} \tag{3}$$

Diferencijalni se kvocijenti u jednadžbama (3) zamjenjuju odgovarajućim omjerima temperature (T), tlaka (p) i kemijskog potencijala (μ_i) koji dolaze iz opće termodinamike.

Ukupna promjena entropije suma je promjena entropije u pojedinim fazama:

$$\begin{aligned}
dS &= dS^I + dS^{II} = \frac{1}{T^I} dU^I + \frac{1}{T^{II}} dU^{II} + \frac{p^I}{T^I} dV^I + \frac{p^{II}}{T^{II}} dV^{II} - \sum_i \frac{\mu_i^I}{T^I} dn_i^I - \sum_i \frac{\mu_i^{II}}{T^{II}} dn_i^{II} = \\
&= \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}} \right) dU^I + \left(\frac{p^I}{T^I} - \frac{p^{II}}{T^{II}} \right) dV^I - \sum_i \left(\frac{\mu_i^I}{T^I} - \frac{\mu_i^{II}}{T^{II}} \right) dn_i^I
\end{aligned} \tag{4}$$

Termodinamičku ravnotežu izoliranog sustava definira maksimum njegove entropije:

$$S = \max \Rightarrow dS = 0 \tag{5}$$

Iz prethodne dvije jednadžbe proizlazi da se uvjet maksimuma entropije može raščlaniti na ekvivalentne uvjete jednakosti temperature, tlaka i kemijskih potencijala pojedinih komponenata u prisutnim fazama koji se po volji lako proširuju na velik broj prisutnih faza:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S^I}{\partial U^I} \right)_{n_i^I, V^I} = 0 &\Rightarrow \frac{1}{T^I} = \frac{1}{T^{II}} \Rightarrow T^I = T^{II} \\
\left(\frac{\partial S^I}{\partial V^I} \right)_{n_i^I, U^I} = 0 &\Rightarrow \frac{p^I}{T^I} = \frac{p^{II}}{T^{II}} \Rightarrow p^I = p^{II} \\
\left(\frac{\partial S^I}{\partial n_i^I} \right)_{U^I, V^I, n_{j \neq i}^I} = 0 &\Rightarrow \frac{\mu_i^I}{T^I} = \frac{\mu_i^{II}}{T^{II}} \Rightarrow \mu_i^I = \mu_i^{II}
\end{aligned} \tag{6}$$

Pri uvjetima konstantne temperature i tlaka faznu ravnotežu određuje jednakost kemijskih potencijala pojedinih komponenata u svim prisutnim fazama. Jednadžbe (3) sadržavaju definiciju kemijskog potencijala preko entropije izoliranog sustava. U zatvorenim sustavima pri uvjetima stalne temperature i tlaka, kemijski potencijal se definira preko slobodne entalpije, odnosno Gibbsove energije:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (7)$$

U idealnim se (kapljevitim) otopinama kemijski potencijal povezuje s molarnim udjelom (x) komponente i preko izraza:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \quad (8)$$

U neidealnim otopinama umjesto molarnog udjela koristi se aktivnost (a) komponente i :

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (9)$$

Aktivnost se povezuje s molarnim udjelom preko jednadžbe:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (10)$$

Veličina γ naziva se koeficijent aktivnosti i opisuje svu neidealnost promatrane kapljevite faze.

U sustavima koji se sastoje od dviju kapljevitih faza u međusobnoj ravnoteži, najprikladnije je za obje kapljevite faze izabrati istu vrijednost standardnog kemijskog potencijala (μ_i^\ominus). Izjednačavanjem izraza za kemijski potencijal (9) u fazama dolazi do osnovnih jednadžbi ravnoteže kapljevina-kapljevina:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (11)$$

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (12)$$

U vodenim dvofaznim sustavima tipa voda (1) – polimer (2) – sol (3) prethodne jednadžbe vrijede za nenabijene komponente. Kemijski potencijal elektrolita definira se izrazom:

$$\mu_{ca} = \mu_{ca}^{\otimes} + \nu RT \ln a_{ca} \quad (13)$$

ν je suma stehiometrijskih koeficijenata kationa, ν_c i aniona, ν_a . Srednja ionska aktivnost, a_{ca} povezuje se sa sastavom preko izraza:

$$a_{ca} = x_{ca} \gamma_{ca} \quad (14)$$

x_{ca} i γ_{ca} su srednji ionski molarni udio i srednji ionski koeficijent aktivnosti. Standardni kemijski potencijal elektrolita, μ_{ca}^{\otimes} , jednak je za obje kapljevite faze pa se analogno izrazima (11) i (12) može pisati:

$$a_{ca}^I = a_{ca}^{II} \quad (15)$$

$$x_{ca}^I \gamma_{ca}^I = x_{ca}^{II} \gamma_{ca}^{II} \quad (16)$$

Srednji ionski molarni udio i srednji ionski koeficijent aktivnosti definiraju se izrazima:

$$x_{ca} = (x_c^{\nu_c} x_a^{\nu_a})^{1/\nu} \quad (17)$$

$$\gamma_{ca} = (\gamma_c^{\nu_c} \gamma_a^{\nu_a})^{1/\nu} \quad (18)$$

U slučaju da je elektrolit u otopini potpuno disociran, sustav voda (1) – polimer (2) – sol (3) treba promatrati kao četverokomponentni sustav voda (1) – polimer (2) – kation (3) – anion (4). Ukupna jednadžba ravnoteže za elektrolit može se pisati kao:

$$(x_c^I \gamma_c^I)^{\nu_c / \nu} (x_a^I \gamma_a^I)^{\nu_a / \nu} = (x_c^{II} \gamma_c^{II})^{\nu_c / \nu} (x_a^{II} \gamma_a^{II})^{\nu_a / \nu} \quad (19)$$

Uz uvjete jednakosti temperature, tlaka i kemijskih potencijala u stanju ravnoteže moraju biti zadovoljene i bilance tvari i naboja. Molarni udjeli komponenata u četverokomponentnom sustavu izračunavaju se iz ukupnog sastava trokomponentnog sustava, z , korištenjem stehiometrijskih koeficijenata prema izrazima:

$$\begin{aligned}
 x_i &= \frac{z_i}{z_1 + z_2 + v z_3} & i &= \{1,2\} \\
 x_c &= \frac{v_c z_3}{z_1 + z_2 + v z_3} \\
 x_a &= \frac{v_a z_3}{z_1 + z_2 + v z_3}
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Ukupna bilanca tvari u sustavu izražava se prema:

$$\sum_{i=1}^3 n_i^F = \sum_{i=1}^3 n_i^I + \sum_{i=1}^3 n_i^{II},
 \tag{21}$$

a bilanca pojedinih komponenata s:

$$n_i^F = n_i^I + n_i^{II}
 \tag{22}$$

$$z_i^F n^F = z_i^I n^I + z_i^{II} n^{II}
 \tag{23}$$

Ukupne bilance tvari u pojedinim fazama opisane su izrazima:

$$\sum_{i=1}^3 z_i^I = 1
 \tag{24}$$

$$\sum_{i=1}^3 z_i^{II} = 1
 \tag{25}$$

U prethodnim je izrazima s n označena množina tvari, a F u gornjem indeksu označava ukupni sastav sustava.

Udio kapljevite faze I u sustavu, ψ , definira se kao:

$$\psi = \frac{n^I}{n^F}
 \tag{26}$$

Bilanca tvari po komponentama može se prevesti u oblik:

$$z_i^F = z_i^I \psi + z_i^{II} (1 - \psi)
 \tag{27}$$

Bilanca naboja zahtijeva elektroneutralnost svake faze zasebno i otopine u cjelini:

$$\frac{x_c^I}{x_a^I} = \frac{v_a}{v_c}
 \tag{28}$$

$$\frac{X_c^{II}}{X_a^{II}} = \frac{v_a}{v_c} \quad (29)$$

$$\frac{X_c^F}{X_a^F} = \frac{v_a}{v_c} \quad (30)$$

Budući da aktivnosti pojedinih komponenata u dvjema fazama moraju biti međusobno jednake, rješavanje fazne ravnoteže u sustavu voda (1) – polimer (2) – sol (3) može se svesti na traženje minimuma funkcije:

$$F = \sum_{i=1}^3 \left[\left(1 - \frac{\ln a_i^I}{\ln a_i^{II}} \right)^2 + \left(1 - \frac{\ln a_i^{II}}{\ln a_i^I} \right)^2 \right] \quad (31)$$

gdje je a_i^I vektor definiran s:

$$a_i^I = \left\{ \begin{array}{l} \frac{z_1^I}{z_1^I + z_2^I + v(1 - z_1^I - z_2^I)} \gamma_1^I \\ \frac{z_2^I}{z_1^I + z_2^I + v(1 - z_1^I - z_2^I)} \gamma_2^I \\ \left(\frac{v_c(1 - z_1^I - z_2^I)}{z_1^I + z_2^I + v(1 - z_1^I - z_2^I)} \gamma_c^I \right)^{v_c/v} \left(\frac{v_a(1 - z_1^I - z_2^I)}{z_1^I + z_2^I + v(1 - z_1^I - z_2^I)} \gamma_a^I \right)^{v_a/v} \end{array} \right\} \quad (32)$$

Analogni se izraz može postaviti i za a_i^{II} , s tim da su sastavi faza međusobno povezani bilancom tvari po komponentama (jednadžba 27). Pokazuje se, dakle, da je F za zadani ukupni sastav trokomponentnog sustava, z_i^F , funkcija triju varijabli: z_1^I , z_2^I i ψ .

Umjesto funkcije F prikazane izrazom (31) rješavanje problema fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina može se provoditi traženjem globalnog minimuma Gibbsove energije sustava ili korištenjem jednakosti koeficijenta raspodjele komponente, K_γ u fazama:

$$K_{\gamma,i} = \frac{X_i^{II}}{X_i^I} = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} \quad (33)$$

2.3. Modeliranje neidealnosti vodenih dvofaznih sustava

Upotreba vodenih dvofaznih sustava kod procesa ekstrakcije rezultirala je potrebom za dobrim poznavanjem ponašanja fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina i intenzivirala je istraživanja u području termodinamičkog opisa neidealnosti dvofaznih sustava. Potreba za prikladnim termodinamičkim modelima koji bi omogućili jeftiniji, brži i učinkovitiji razvoj i optimiranje procesa potakla je proširivanje i poboljšavanje postojećih te razvijanje novih modela koeficijenta aktivnosti. Modeli se u literaturi obično dijele na dvije skupine: modele koji se temelje na osmotskom virijalnom razvoju te modele koji se zasnivaju na rešetkastom modelu kapljevina.

Osmotski virijalni model opisuje osmotski tlak otapala u otopini i postigao je određene uspjehe u opisivanju ponašanja vodenih dvofaznih sustava s dvjema polimernim vrstama. Proširenjem osnovnog oblika Pitzerova modela¹³ (1973) dobiven je modificirani Pitzerov model. Model se zasniva na konceptu virijalnih koeficijenata za segmentne interakcije⁶. Autori navode da je parametre modela moguće izračunati na temelju eksperimentalnih podataka za binarne i ternarne ravnoteže para-kapljevina, a da pri tome model s velikom točnosti predviđa ravnotežu kapljevina-kapljevina za vodene dvofazne sustave s polietilenglikolom različitih molarnih masa i s različitim anorganskim solima.

Najpoznatiji modeli zasnovani na rešetkastom modelu kapljevina su Flory-Hugginsova teorija^{14, 15}, te modeli UNIQUAC¹⁶ i UNIFAC¹⁷. Iako su svi modeli prošireni za proračun fazne ravnoteže u vodenim dvofaznim sustavima tipa voda (1) – polimer (2) – sol (3), nijedan od njih na zadovoljavajući način ne predviđa ovisnost parametara fazne ravnoteže o molekulskoj masi polimera. Problem se u pravilu rješava korištenjem različitih interakcijskih parametara za istovrsne polimere homolognog niza. U slučaju modela UNIFAC teško je na korektan način definirati strukturne grupe u sustavima s anorganskim solima jer sol u dvjema fazama može imati različiti stupanj disocijacije. S obzirom na neuspjeh spomenutih modela pri termodinamičkom opisu fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina u vodenim dvofaznim sustavima, postoji snažna potreba za daljnjim razvojem modela.

Zadovoljavajući opis fazne ravnoteže može se postići primjenom empirijskih matematičkih modela bez termodinamičkog opisa sustava i bez korištenja modela koeficijenta aktivnosti. Domet takvih modela ograničen je samo za reprodukciju eksperimentalnih podataka pri istovjetnim uvjetima i ne može poslužiti za predviđanje ponašanja sustava u uvjetima za koje eksperimentalni podaci ne postoje.

2.3.1. Modificirani model NRTL

Jedan od najuspješnijih i najpraktičnijih modela za opisivanje fazne ravnoteže u neelektrolitnim i elektrolitnim niskomolekulskim sustavima je model NRTL (engl. *non random two liquid*).

Američki termodinamičar John M. Prausnitz i njegov doktorand Henry Renon¹⁸ dali su svoj model koeficijenta aktivnosti kojem je osnovni fizički model kapljevine stanični. Model NRTL temelji se na pretpostavci da se kapljevine sastoji od niza molekulskih ćelija, pri čemu raspodjela prisutnih molekulskih vrsta unutar pojedinačnih ćelija i u sustavu kao cjelini nije slučajna; raspodjela unutar pojedinih ćelija i u sustavu kao cjelini određena je energijom međudjelovanja i parametrom neslučajnosti. Parametar neslučajnosti dopušta odstupanja od slučajne raspodjele uslijed formalno nespecificiranih razloga. Razlozi mogu biti npr. razlika u veličini ili obliku čestica, ali i nastajanje molekulskih asocijata uslijed jakih orijentiranih međudjelovanja. Svi parametri modela NRTL su korelativni, tj. određuju se iz eksperimenata i vrijede za promatrani sustav u ograničenom području temperatura i tlakova. Parametri određeni u binarnim sustavima u načelu se mogu prenijeti u višekomponentne bez potrebe za dopunskim eksperimentiranjem. Na osnovi podataka u velikom broju sustava uočene su određene pravilnosti u iznosu parametara α_{12} stoga se on često ne korelira s eksperimentalnim podacima, posebice ne u višekomponentnim sustavima, nego mu se vrijednost fiksira.

Model je s uspjehom primijenjen za elektrolitne sustave (Chen i sur.¹⁹, Chen i Evans²⁰). Wu i suradnici²¹ modificirali su model NRTL s ciljem termodinamičkog opisa binarnih polimernih otopina te ga zatim^{5, 10} proširili i za opis višekomponentnih sustava koji uz polimer i otapalo mogu sadržavati i sol, odnosno električki nabijene čestice – ione. Modificirani model prvenstveno je namijenjen proračunu fazne ravnoteže kapljevine-kapljevine u vodenim dvofaznim sustavima tipa voda (1) – polimer (2) – polimer (3) i voda (1) – polimer (2) – sol (3). Vrijednosti prilagodljivih interakcijskih parametara za parove komponenata voda (1) – polimer (2) i voda (1) – sol (3) koreliraju se na osnovi eksperimentalnih podataka za binarne

(aktivnosti vode, osmotskih koeficijenata vode, koeficijenata aktivnosti elektrolita). Interakcijski parametri za parove polimer (2) – polimer (3), odnosno polimer (2) – sol (3) određuju se na osnovi podataka za ravnotežu kapljevina-kapljevina ili pak aktivnost vode u ternarnim sustavima. Parametri modela procijenjeni za polimer jedne molekulske mase primjenjuju se za predviđanje ravnoteže kapljevina-kapljevina u sustavima s istovrsnim polimerom drukčijih veličina molekula – parametri modela načelno su neovisni o duljini polimernog lanca.

Eksces Gibbsova energija sustava razmatra se kao suma triju doprinosa:

$$G^E = G^{E,LR} + G^{E,comb} + G^{E,SR} \quad (34)$$

Diferenciranjem G^E po množini komponenata dobije se izraz za koeficijent aktivnosti komponente u sustavu:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (35)$$

Prvi član na desnoj strani prethodne jednadžbe odnosi se na elektrostatska međudjelovanja dugog doseg (engl. *long range*, LR), tj. ionska međudjelovanja u sustavu. Eksces kombinatorni entropijski doprinos (engl. *combinatorial*, comb) posljedica je dugolančane prirode polimernih molekula. Međudjelovanja kratkog doseg (engl. *short range*, SR) opisuju interakcije između svih prisutnih tvari: iona, niskomolekulskog otapala i polimera. Bitno je napomenuti da se kao nositelj međudjelovanja ne uzima polimerna molekula u cjelini, nego segment polimerne molekule što je u skladu s težnjom da parametri modela budu neovisni o veličini polimerne molekule, odnosno da se modelom uvaži termodinamička sličnost molekula polimera koje se razlikuju samo po duljini polimernog lanca.

2.3.1.1. Elektrostatska međudjelovanja

Između nekoliko modela koji se u literaturi koriste za opis elektrostatskih međudjelovanja, Wu i suradnici⁵ odabrali su prošireni Debye-Hückelov izraz prema Fowleru i Guggenheimu²²:

$$\frac{G^{E,LR}}{RT} = -\frac{N_A \kappa}{3D} \sum n_i Z_i^2 e^2 f(\kappa a) \quad (36)$$

gdje je N_A Avogadrova konstanta, D dielektrična konstanta otopine, n_i množina iona, Z_i nabojni broj iona i , e naboj elektrona. κ je najbliža udaljenost između dva iona, tj. inverzna Debyeova duljina, a $f(\kappa a)$ jest funkcija od κa , definirana s:

$$\kappa^2 = \left(\frac{N_A 4\pi e^2 d}{DkT} \right) \sum_i Z_i^2 c_i \quad (37)$$

$$f(\kappa a) = 3(\kappa a)^{-3} \left[\ln(1 + \kappa a) - \kappa a + (\kappa a)^2 / 2 \right] \quad (38)$$

k označava Boltzmannovu konstantu, d je gustoća smjese, a c_i molalitet iona i :

$$c_i = \frac{n_i}{m_{otapala}} \quad (39)$$

Uz pretpostavku da su parcijalni molarni volumeni otapala jednaki molarnim volumenima čistih otapala, te da je parcijalni molarni volumen soli, odnosno iona zanemariv, gustoća smjese izračunava se prema:

$$d = \sum_j \phi_j' d_j \quad (40)$$

$$\phi_j' = \frac{x_j V_j}{\sum_{k \neq \text{ion}} x_k V_k} \quad (41)$$

ϕ_j' predstavlja volumni udio pojedinih otapala u njihovoj smjesi, dakle bez soli.

Dielektrična konstanta smjese računa se prema pravilu miješanja²³:

$$D = \sum_j \phi_j' D_j \quad (42)$$

Diferenciranjem jednadžbe (36) po množinama komponenata dobivaju se izrazi za koeficijente aktivnosti iona (43) i neutralnih komponenata (44):

$$\ln \gamma_i^{\text{LR}} = -Z_i^2 A I^{1/2} / (1 + b I^{1/2}) \quad (43)$$

$$\ln \gamma_m^{\text{LR}} = \frac{2A v_m d}{b^3} \left[1 + b I^{1/2} - (1 + b I^{1/2})^{-1} - 2 \ln(1 + b I^{1/2}) \right] \quad (44)$$

Oznaka i primjenjuje se za nabijene čestice (ione), a m za neutralne komponente sustava. v_m je molarni volumen tvari m , a I ionska jakost otopine:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 c_i \quad (45)$$

A i b su Debye-Hückelove konstante i računaju se prema izrazima:

$$A^2 = \frac{2\pi N_A e^6 d}{(DkT)^3} \quad (46)$$

$$b^2 = \frac{8\pi N_A a^2 e^2 d}{DkT} \quad (47)$$

2.3.1.2. Kombinatorni doprinos

Kombinatorni doprinos, $G^{E,comb}$, osniva se na izrazu kojeg su Wu i suradnici⁵ razvili za binarne polimerne smjese, na temelju modela Freeda²⁴ i suradnika. Model polimernih otopina Freeda i suradnika matematički je egzaktno rješenje Flory-Hugginsova rešetkastog modela^{14,15} u obliku razvoja u red potencija. Wu i suradnici⁵ su, radi jednostavnosti i praktičnosti, zadržali samo prvi korekcijski član reda. Nakon proširenja izraza na višekomponentne smjese dobivaju:

$$\frac{G^{E,comb}}{n_r RT} = \sum_j \frac{\phi_j}{r_j} \ln \frac{\phi_j}{x_j} + 0,5 \sum_j \sum_k \beta_{jk} \phi_j \phi_k \quad (48)$$

$$\beta_{jk} = \alpha_{jk} \left(\frac{1}{r_j} - \frac{1}{r_k} \right)^2 \quad (49)$$

Prvi član na desnoj strani jednadžbe (48) odgovara Flory-Hugginsovu modelu i predstavlja doprinos eksces entropiji povezan sa statističkim rasporedom segmenata u rešetki. Drugi je član korekcija Flory-Hugginsova modela povezana s razlikama u veličini komponenata, odnosno utjecajem lančane prirode segmenata polimera na raspored molekula/segmenata u otopini. r_j i x_j su brojnost segmenata i molarni udio komponente j . Za jednostavne ione i niskomolekulska otapala r iznosi 1. α_{jk} ($= \alpha_{kj}$) je parametar neslučajnosti, svojstven izvornom modelu NRTL, a ϕ_j i n_r su segmentni udio, odnosno ukupna množina segmenata u sustavu.

$$\phi_j = n_j r_j / n_r \quad (50)$$

$$n_r = \sum n_i r_i \quad (51)$$

Odgovarajućim diferenciranjem jednadžbe (49) dolazi se do izraza za koeficijent aktivnosti:

$$\ln \gamma_j^{comb} = \ln \frac{\phi_j}{x_j} + 1 - \frac{\phi_j}{x_j} + r_j \left[\sum_k \beta_{kj} \phi_k (1 - \phi_j) - 0,5 \sum_{k \neq j} \sum_{l \neq j} \beta_{kl} \phi_k \phi_l \right] \quad (52)$$

2.3.1.3. Međudjelovanja kratkog doseg

U osnovi izraza za doprinos interakcija kratkog doseg, $G^{E,SR}$, jest model NRTL. Chen i suradnici^{19, 20} modificirali su model NRTL za primjenu na otopine elektrolita, ugradivši u model pretpostavke o lokalnoj elektroneutralnosti i odbijanju iona istovrsnog naboja. Naime, smatra se da oko središnje molekule vlada takav raspored aniona i kationa koji daje ukupan lokalni naboj jednak nuli, a da u neposrednoj okolini središnjeg iona zbog jakih odbojnih elektrostatskih sila nema drugih iona istog nabojnog predznaka. Izraz koji koriste Wu i suradnici⁵:

$$\begin{aligned} \frac{G^{E,SR}}{n_q RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} + \\ & + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \end{aligned} \quad (53)$$

sličan je modelu Chena i Evansa²⁰ s razlikom što je sastav, umjesto preko molarnih udjela molekula, izražen preko segmentnih udjela jer se polimer promatra kao hipotetska komponenta izgrađena od segmenata. U prethodnom izrazu m , c i a označavaju neutralne vrste, katione, odnosno anione. G i τ su energijski (interakcijski) parametri modela:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (54)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) / RT \quad (55)$$

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki}) \quad (56)$$

$$\tau_{ji,ki} = (g_{ji} - g_{ki}) / RT \quad (57)$$

g je interakcijska energija dvaju segmenata.

U jednadžbi (53) X_j je hipotetski efektivni udio segmenta:

$$X_j = \theta_j C_j \quad (58)$$

Ion se smatra nabijenim segmentom, stoga ako j označava ion, tada je $C_j = Z_j$, inače je $C_j = 1$.

$$\theta_j = n_j q_j / n_q \quad (59)$$

$$n_q = \sum n_k q_k \quad (60)$$

$$q_j = r_j [1 - 2\alpha_{1j}(1 - 1/r_j)] \quad (61)$$

θ_j je efektivni udio segmenta, q_j je efektivna brojnost segmenata polimera j , a n_q označava ukupnu efektivnu brojnost segmenata svih vrsta u sustavu. U jednadžbi (61) parametar neslučajnosti, α_{1j} , povezan je s najmanjim otapalom u sustavu (za ATPS je to voda) koje je u jednadžbama označeno brojem 1.

Izrazi za koeficijente aktivnosti, dobiveni diferenciranjem jednadžbe (53), glase:

- za neutralne tvari:

$$\begin{aligned} \frac{1}{q_m} \ln \gamma_m^{SR} = & \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_m G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) \\ & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{mc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \\ & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ma,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \quad (62)$$

- za katione:

$$\frac{1}{Z_c} \ln \gamma_c^{SR} = \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) \quad (63)$$

$$+ \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right)$$

- za anione:

$$\frac{1}{Z_a} \ln \gamma_a^{SR} = \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} + \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) \quad (64)$$

$$+ \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right)$$

2.3.1.4. Normalizacija koeficijenta aktivnosti

Izrazi za koeficijente aktivnosti, γ_i^{LR} , za doprinos elektrostatskih međudjelovanja, napisani su za standardno stanje beskonačno razrijeđene otopine s obzirom na elektrolit. Doprinos međudjelovanja kratkog doseg, γ_i^{comb} , i kombinatorni doprinos, γ_i^{SR} , standardizirani su s obzirom za čiste tvari. Da bi se uskladili pojedini doprinosi, γ_i^{comb} i γ_i^{SR} normaliziraju se na standardno stanje beskonačno razrijeđenih iona i polimera u vodi, odnosno ukupni koeficijent aktivnosti računa se prema:

$$\ln \gamma_j^* = \ln \gamma_j - \ln \gamma_j^{ref} \quad (65)$$

gdje je γ_j^{ref} koeficijent aktivnosti komponente j u stanju beskonačnog razrjeđenja, tj. za $x_1 = 1$ i $x_{j \neq 1} = 0$.

2.3.2. Modificirana Pitzerova virijalna jednadžba

Prilikom termodinamičkog opisivanja elektrolitnih sustava potrebno je uzeti u obzir dvije vrste međudjelovanja: elektrostatska međudjelovanja nabijenih čestica te međudjelovanja između nenabijenih čestica, najčešće opisivanjem međudjelovanja kratkog doseg. Stoga se elektrolitni sustavi često opisuju kao neelektrolitni sustavi uz dodatni dio koji opisuje ionska međudjelovanja.⁵

Pitzerov virijalni model¹³ jedan je od najuspješnijih i najpraktičnijih modela za čiste otopine elektrolita za koncentracije do 6 mol/kg otapala. Model objedinjuje tradicionalnu Debye-Hückelovu teoriju kojom se u obzir uzima izravni učinak elektrostatskih sila i teoriju integralne jednadžbe kojom su opisane interakcije kratkog doseg te neizravni doprinos električnog polja nabijenih čestica. Ukoliko se model razmotri uz izostavljanje međudjelovanja nabijenih čestica, teorija integralne jednadžbe svest će model na uobičajenu virijalnu jednadžbu. Stoga je Pitzerov virijalni model primjenjiv za opis neelektrolitnih i elektrolitnih sustava, a načelno se može koristiti i za opis elektrolitnih sustava s miješanim otapalom (u vodenim dvofaznim sustavima polimer se, uz vodu, može promatrati kao sekundarno otapalo).

Wu i suradnici^{6, 25} primijenili su Pitzerov model za opis vodenih dvofaznih sustava uz dvije modifikacije. Kako modificirani Debye-Hückelov izraz u Pitzerovu modelu nije prikladan za računanje koeficijenata aktivnosti otapala u elektrolitnim sustavima s miješanim otapalom²⁶, taj je član zamijenjen izrazom Fowlera i Guggenheima²². Kako bi se u obzir uzela termodinamička sličnost molekula polimera različitih duljina lanca, u modificiranom Pitzerovu modelu međudjelovanja molekula polimera promatraju se kroz međudjelovanja polimernih segmenata.²⁷

Izraz za eksces Gibbsovu energiju sustava sastoji se od dva doprinosa:

$$G^E = G^{E,LR} + G^{E,SR} \quad (66)$$

Doprinosa elektrostatskih međudjelovanja računa se jednako kao i za modificirani model NRTL kao što je opisano u odjeljku 2.2.3.1.:

$$\frac{G^{E,LR}}{RT} = -\frac{N_A k}{3D} \sum n_i Z_i^2 e^2 f(ka) \quad (67)$$

Međudjelovanja kratkog doseg opisuju se virijalnom jednadžbom:

$$\frac{G^{E,SR}}{RT} = \frac{1}{m_1} \sum_{i \neq 1} \sum_{j \neq 1} \lambda_{ij} r_i r_j n_i n_j + \frac{1}{m_1^2} \sum_{i \neq 1} \sum_{j \neq 1} \sum_{k \neq 1} \mu_{ijk} r_i r_j r_k n_i n_j n_k \quad (68)$$

Indeksom 1 označena je voda, m_1 je masa vode, n_i množina, a r_i brojnost segmenata komponente i . λ_{ij} i μ_{ijk} simetrične su matrice drugog i trećeg virijalnog koeficijenta koje se odnose na interakcije kratkog doseg između iona, između polimernih segmenata te između iona i polimernih segmenata. Pretpostavke slične onima iz izvornog Pitzerova modela i dalje se koriste pri određivanju virijalnih koeficijenata, no koeficijenti međudjelovanja segmenata smatraju se neovisnim od ionske jakosti otopine, a vrijednosti koeficijenata međudjelovanja iona razlikuju se u odnosu na Pitzerov model.

Izrazi za koeficijente aktivnosti dobivaju se diferenciranjem eksces Gibbsove energije po množinama pojedinih tvari. Koeficijent aktivnosti prikazuje se kao zbroj dvaju doprinosa:

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^{LR} + \ln \gamma_j^{SR} \quad (69)$$

Izrazi za γ_j^{LR} , doprinosa elektrostatskih međudjelovanja koeficijentu aktivnosti iona i neutralnih vrsta jednaki su onima koji su navedeni u odjeljku 2.2.3.1., jednadžbe (43 – 44).

Općenite jednadžbe za doprinos međudjelovanja kratkog doseg bez obzira na brojnost različitih polimera i soli u sustavu navode Li i suradnici²⁵, a za sustav voda(1) – polimer(2) – sol(3) izrazi se svode na²⁵:

$$\ln \gamma_1^{SR} = -M_1 \left[B_{22} r_2^2 c_2^2 + \left(B_{23} + \frac{m_1}{m_{otapala}} I B_{23}' \right) r_2 c_2 c_3 + 2v_c v_a \left(B_{33} + \frac{m_1}{m_{otapala}} I B_{33}' \right) c_3^2 \right] + 2C_{222} r_2^3 c_2^3 + 2C_{223} r_2^2 c_2^2 c_3 + 2C_{233} r_2 c_2 c_3^2 + 2(v_c v_a)^{3/2} C_{333}^\phi c_3^3 \quad (70)$$

$$\ln \gamma_2^{SR} = 2B_{22} r_2^2 c_2 + B_{23} r_2 c_3 - M_2 \frac{m_1}{m_{otapala}} I (B_{23}' r_2 c_2 c_3 + 2v_c v_a B_{33}' c_3^2) + 3C_{222} r_2^3 c_2^3 + 2C_{223} r_2^2 c_2^2 c_3 + C_{233} r_2 c_2^2 c_3^2 \quad (71)$$

$$\ln \gamma_3^{SR} = \ln \gamma_{\pm}^{SR} = \frac{1}{\nu} [B_{23} r_2 c_2 + 4v_c v_a B_{33} c_3 + I (B_{23}' r_2 c_2 + 2v_c v_a B_{33}' c_3)] + C_{223} r_2^2 c_2^2 + 2C_{233} r_2 c_2 c_3 + 2(v_c v_a)^{3/2} C_{333}^\gamma c_3^2 \quad (72)$$

Molalitet komponente, c_i , računa se prema:

$$c_i = \frac{n_i}{m_1} \quad (73)$$

Za razliku od definicije molaliteta u izrazima za doprinos interakcija dugog doseg, molalitet u izrazima za međudjelovanja kratkog doseg, jednadžba (73), u ukupnu masu otapala ne ubraja masu polimera. U skladu s izrazom (73) računa se i ionska jakost otopine za međudjelovanja kratkog doseg, prema prije navedenoj jednadžbi (45).

Brojnost segmenata polimera, r_2 , jednaka je stupnju polimerizacije. ν je zbroj stehiometrijskih koeficijenata kationa, ν_c , i aniona, ν_a . Sljedeće relacije povezuju parametre u izrazima za koeficijente aktivnosti i drugi i treći virijalni koeficijent iz jednadžbe za eksces Gibbsovu energiju:

$$B_{22} = \lambda_{22} \quad (74)$$

$$C_{222} = \mu_{222} \quad (75)$$

$$B_{33} = \lambda_{ca} + \frac{\nu_c}{2\nu_a} \lambda_{cc} + \frac{\nu_a}{2\nu_c} \lambda_{aa} \quad (76)$$

$$C_{333}^{\phi} = \frac{3}{(v_a v_c)^{1/2}} (\mu_{cca} v_c + \mu_{caa} v_a) \quad (77)$$

$$C_{333}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{333}^{\phi} \quad (78)$$

$$B_{23} = 2(\lambda_{2c} v_c + \lambda_{2a} v_a) \quad (79)$$

$$C_{223} = 3(\mu_{22c} v_c + \mu_{22a} v_a) \quad (80)$$

$$C_{223} = 3(\mu_{2cc} v_c^2 + 2\mu_{2ca} v_c v_a + \mu_{2cc} v_a^2) \quad (81)$$

B'_{23} i B'_{33} su derivacije B_{23} i B_{33} po ionskoj jakosti, I .

Slijedeći Pitzerov model, za univalentne soli, ukupni drugi virijalni koeficijenti mogu se izraziti kao:

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_{2,ij}^2 I} [1 - (1 + \alpha_{2,ij} I^{1/2}) \exp(-\alpha_{2,ij} I^{1/2})] \quad (82)$$

$\beta_{ij}^{(0)}$, $\beta_{ij}^{(1)}$ i α imaju slično značenje kao u Pitzerovu modelu.

Pokazalo se da uspješnost korelacije eksperimentalnih podataka ne ovisi bitno o vrijednosti parametra α pa je bilo koja vrijednost bliska onoj koju navodi Pitzer¹³ prihvatljiva. Odabrano je $\alpha_{2,23} = \alpha_{2,33} = 2,0$.

2.3.3. Podaci za proračun koeficijenta aktivnosti

Proračun koeficijenta aktivnosti prema modificiranom modelu NRTL⁵, odnosno modificiranom Pitzerovom virijalnom modelu^{6, 25} zahtijeva poznavanje određenih podataka za čiste tvari.

Molarni volumen polietilenglikola računa se koristeći činjenicu da je van der Waalsov volumen ponavljajuće jedinice u molekuli PEG-a približno jednak dvostrukoj vrijednosti van der Waalsova volumena molekule vode^{5, 10}:

$$v_2 = (2n_p + 1)v_1 \quad (83)$$

v_1 je molarni volumen vode, a stupanj polimerizacije PEG-a, n_p , računa se korištenjem izraza:

$$n_p = \frac{M_2 - M_1}{0,04405} \quad (84)$$

U nazivniku je molarna masa ponavljajuće jedinice molekule polietilenglikola. Za molarnu masu polimera, M_2 , uzima se prosječna molarna masa molekule.

U modificiranom modelu NRTL brojnost segmenata, r_j , za vodu i ione iznosi 1, a za polimer se računa prema jednadžbi (85). Kada se radi o modificiranom Pitzerovom modelu, brojnost segmenata jednaka je stupnju polimerizacije. Gustoća neutralnih tvari, d_j , računa se iz poznate molarne mase i volumena.

$$r_j = \frac{V_j}{v_1} \quad (85)$$

$$d_j = \frac{M_j}{V_j} \quad (86)$$

Tablica 1. Podaci za sustav voda (1) – PEG1000 (2) – amonijev sulfat (3)

| Veličina | Jedinica | voda | PEG1000 | NH₄⁺ | (SO₄)²⁻ |
|----------------------|----------------------|-------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| <i>M</i> | g/mol | 18,015 | 1000 | 18,039 | 96,062 |
| <i>v</i> | cm ³ /mol | 18,05 | 822,81 | – | – |
| <i>d</i> | g/cm ³ | 0,998 | 1,215 | – | – |
| <i>n_p</i> | – | – | – | – | – |
| <i>r</i> | – | 1 | 45,59 | 1 | 1 |
| <i>D</i> | – | 78,3 | 2,21 | – | – |

Za vrijednost najbliže udaljenosti između dva iona odabrano je $a = 0,4$ nm.

Pretpostavljeno je da amonijev sulfat disocira u potpunosti:



Nabojni broj i stehiometrijski koeficijent kationa i aniona iznose:

$$Z_c = 1 \quad Z_a = -2$$

$$\nu_c = 2 \quad \nu_a = 1$$

3. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA

Koeficijenti aktivnosti kapljevina iskazuju se kao funkcije sastava kapljevine i parametara pojedinog matematičkog modela. Parametri modela određuju se na osnovi eksperimentalnih podataka kroz cijelo koncentracijsko područje korištenjem prikladnih numeričkih postupaka.²⁸ Uspješnost modela pri opisu fizičkih pojava ovisi prvenstveno o tome koliko je pretpostavljena funkcijska međuovisnost veličina sustava u skladu s realnim fizikalnim zakonitostima. Model koji ispunjava taj uvjet sposoban je predvidjeti ponašanje sustava u uvjetima za koje eksperimentalni podaci nisu poznati. Takvi univerzalni modeli u pravom smislu, najčešće su iznimka, osobito kada se radi o složenim sustavima. Većina realnih termodinamičkih modela uspješna je za ograničenu klasu kemijskih spojeva – komponenti sustava i vrijednosti parametara stanja sustava.

Za inženjersku je praksu vrlo važna mogućnost njihova izračunavanja na osnovi prikladnih matematičkih modela. Pri procjeni parametara pretpostavljenog modela matematičkom se analizom određuju konstante funkcije, tako da funkcija uz najmanje odstupanje prolazi točkama mjerenja, tj. da matematički model dobro opisuje sustav pri različitim uvjetima.

Prvo se definira funkcija cilja, *OF* (engl. *Objective Function*), kao zbroj kvadrata odstupanja izmjerenih podataka od podataka izračunatih prema modelu. Zatim se parametri modela izračunavaju izabranom regresijskom metodom, traženjem minimuma funkcije cilja.

Općenito se funkcija cilja definira sa

$$OF = \sum_{i=1}^{nDa} \left[(Q1_{\text{eksp},i} - Q1_{\text{model},i})^2 + (Q2_{\text{eksp},i} - Q2_{\text{model},i})^2 + \dots \right] \quad (88)$$

gdje je *nDa* brojnost skupova izmjerenih podataka (npr. $x_{1,i}$, $y_{1,i}$, p_i , T_i), $Q1$, $Q2$, ... su veličine čiji se iznosi uspoređuju. Mogu se iskazati jednostavno (npr. koeficijent aktivnosti izračunat direktno iz rezultata mjerenja i na osnovi modela, tada su odstupanja iskazana s $\gamma_{\text{eksp},i} - \gamma_{\text{model},i}$) ili složenije (kao relativni iznos ili kao složenija funkcija).

U odjeljcima 3.1. – 3.3. prikazat će se postupak regresije parametara razmatranih modela koeficijenta aktivnosti, modificiranog modela NRTL (u nastavku skraćeno samo model NRTL) i modificiranog Pitzerovog virijalnog modela (u nastavku Pitzerov model). U odjeljku 3.4. opisan će se pristup rješavanju problema fazne ravnoteže kapljevin-kapljevin na temelju parametara modela koeficijenta aktivnosti određenih regresijom.

U odjeljku 3.5. prikazat će se postupak regresije parametara za empirijski model dobiven kombiniranjem Merchukove jednadžbe za opis binodalne krivulje s Othmer-Tobiasovim izrazom za nagib veznih linija. U odjeljku 3.6. objasnit će se teorijska podloga korištenih optimizacijskih algoritama i zašto se pretpostavlja da će baš ta kombinacija algoritama dati zadovoljavajuće rezultate prilikom regresije parametara i opisivanja ravnoteže kapljevin-kapljevin promatranog vodenog dvofaznog sustava.

3.1. Određivanje parametara modela za sustav voda (1) – PEG (2)

Prilagodljivi parametri modela koeficijenta aktivnosti za par voda (1) – PEG (2) određeni su na osnovi eksperimentalnih podataka o aktivnosti vode u smjesama vode i PEG-a. Korišteni su eksperimentalni podaci za vodene otopine PEG-a različitih srednjih molekulskih masa jer se želi odrediti vrijednosti parametara neovisne o molekulskoj masi polimera. Stoga su parametri načelo primjenjivi i za molekulske mase PEG-a za koje eksperimentalni podaci ne postoje. U skladu s osnovnim pretpostavkama modela, očekuje se da će izračunate optimalne vrijednosti parametara za binarni podsustav biti primjenjive i za opis ternarnog sustava.

Parametri se optimiraju na osnovi literaturnih podataka za vodene otopine PEG1000, PEG4000 i PEG8000^{29, 30} (tablica 2), a podaci za vodene otopine PEG400, PEG3350 i PEG1000³¹ (tablica 3) koriste se za provjeru neovisnosti dobivenih parametara o molekulskoj masi polimera.

Tablica 2 Sustav voda (1) – PEG (2) pri T = 25 °C. Aktivnost vode u ovisnosti o masenom udjelu PEG-a (literaturni podaci prema Lin i sur.²⁹ i Ochs i sur.³⁰)

| voda(1) – PEG1000(2) | | voda(1) – PEG4000(2) | | voda(1) – PEG6400(2) | |
|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| w(2) / % | a(1) | w(2) / % | a(1) | w(2) / % | a(1) |
| 18,20 | 0,9925 | 24,42 | 0,9912 | 18,85 | 0,9959 |
| 24,30 | 0,9863 | 28,92 | 0,9872 | 26,01 | 0,9905 |
| 33,84 | 0,9711 | 33,72 | 0,9796 | 28,86 | 0,9874 |
| 13,44 | 0,9962 | 15,93 | 0,9965 | 31,13 | 0,9845 |
| 19,58 | 0,9924 | 22,77 | 0,9927 | 21,70 | 0,9946 |
| 32,96 | 0,9723 | 29,89 | 0,9850 | 26,67 | 0,9903 |
| 39,98 | 0,9547 | 39,99 | 0,9660 | 34,14 | 0,9797 |
| 21,46 | 0,9895 | 26,21 | 0,9895 | 36,60 | 0,9750 |
| 23,62 | 0,9873 | 28,19 | 0,9873 | 18,93 | 0,9960 |
| 27,48 | 0,9824 | 31,88 | 0,9824 | 26,22 | 0,9908 |
| 32,84 | 0,9739 | 36,74 | 0,9739 | 31,03 | 0,9850 |
| 43,57 | 0,9431 | 46,48 | 0,9431 | 35,94 | 0,9769 |

Tablica 3 Sustav voda (1) – PEG (2) pri $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aktivnost vode u ovisnosti o masenom udjelu PEG-a ((literaturni podaci prema Ninni i sur.³¹))

| voda(1) – PEG400(2) | | voda(1) – PEG3350(2) | | voda(1) – PEG10000(2) | |
|----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| w(2) / % | a(1) | w(2) / % | a(1) | w(2) / % | a(1) |
| 0,0499 | 0,998 | 0,0497 | 1,000 | 0,0497 | 0,999 |
| 0,0999 | 0,995 | 0,0993 | 0,998 | 0,0993 | 0,998 |
| 0,1495 | 0,991 | 0,1489 | 0,997 | 0,1490 | 0,996 |
| 0,1997 | 0,986 | 0,1988 | 0,993 | 0,1986 | 0,996 |
| 0,2993 | 0,968 | 0,2980 | 0,985 | 0,2980 | 0,985 |
| 0,4026 | 0,943 | 0,3972 | 0,965 | 0,3974 | 0,970 |
| 0,4989 | 0,901 | 0,4964 | 0,930 | 0,4967 | 0,932 |

Za svaki par komponenata $i - j$ model NRTL ima tri prilagodljiva parametra: parametar neslučajnosti raspodjele α_{ij} i dva parametra međudjelovanja, τ_{ij} i τ_{ji} . Parametri međudjelovanja načelno nemaju ograničenja u vidu fizikalno smislenih vrijednosti, dok parametar neslučajnosti raspodjele poprima fizikalno smislene vrijednosti u intervalu $[0, 1]$ pa je na taj interval ograničena i potraga za optimalnom vrijednošću. Prilagodljivi parametri modificiranog Pitzerovog virijalnog modela za sustav voda(1) – PEG(2) su drugi i treći virijalni koeficijent, B_{22} i C_{222} .

Vrijednosti parametara određuju se minimiziranjem funkcije odstupanja eksperimentalnih (exp) i računskih (calc) aktivnosti vode:

$$OF_{12} = \frac{1}{np} \sum_{i=1}^{np} (a_{1,i}^{\text{calc}} - a_{1,i}^{\text{exp}})^2 \quad (89)$$

np označava brojnost eksperimentalnih podataka.

3.2. Određivanje parametara modela za sustav voda (1) – AMS (3)

Prilagodljivi parametri modela koeficijenta aktivnosti za sustav voda(1) – amonijev sulfat(3) određeni su na osnovi eksperimentalnih podataka o koeficijentu aktivnosti soli o molalitetu soli u vodenoj otopini³² (tablica 4).

Za opis ovog sustava potrebno je odrediti tri prilagodljiva parametra modela NRTL (parametar neslučajnosti raspodjele α_{13} i parametre međudjelovanja, τ_{13} i τ_{31}). Modificirani Pitzerov virijalni model, u odnosu na sustav voda(1) – PEG(2) koji ima dva parametra, sada ima tri prilagodljiva parametra ($\beta_{33}^{(0)}$, $\beta_{33}^{(1)}$ i C_{333}^{ϕ}).

Tablica 4 Sustav voda (1) – AMS (3). Koeficijent aktivnosti AMS-a o molalitetu AMS-a (literaturni podaci Robinson, 1955³²)

| sol(3) | |
|---|--|
| $c_{\text{exp}}(3) /$ mol (3) / kg otopine | $\gamma_{\text{exp}}(3)$ |
| 0,1 | 0,423 |
| 0,2 | 0,343 |
| 0,3 | 0,300 |
| 0,4 | 0,270 |
| 0,5 | 0,248 |
| 0,6 | 0,231 |
| 0,7 | 0,218 |
| 0,8 | 0,206 |
| 0,9 | 0,198 |
| 1,0 | 0,189 |
| 1,2 | 0,175 |
| 1,4 | 0,165 |
| 1,6 | 0,156 |
| 1,8 | 0,149 |
| 2,0 | 0,144 |
| 2,5 | 0,132 |
| 3,0 | 0,125 |
| 3,5 | 0,119 |
| 4,0 | 0,116 |

Vrijednosti parametara određuju se minimiziranjem funkcije odstupanja eksperimentalnih (exp) i računskih (calc) koeficijenta aktivnosti soli:

$$OF_{13} = \frac{1}{np} \sum_{i=1}^{np} (\gamma_{3,i}^{\text{calc}} - \gamma_{3,i}^{\text{exp}})^2 \quad (90)$$

3.3. Određivanje parametara modela za sustav PEG (2) – AMS (3)

Budući da zbog djelomične mješljivosti smjese PEG (2) – amonijev sulfat(3) nema prikladnih eksperimentalnih podataka po cijelom području sastava smjese, za regresiju se koriste eksperimentalni podaci za ternarni sustav koji sadrži i vodu. Vrijednosti parametara za par komponenata PEG(2) – AMS(3) zbog toga nije moguće odrediti neovisno o vrijednostima parametara za sustave voda(1) – PEG(2) i voda(1) – AMS(3).

Vrijednosti parametara određene su na osnovi literaturnih podataka o ravnoteži kapljevin-kapljevin za sustav voda(1) – PEG1000(2) – AMS(3)⁸ (tablica 5.)

Tablica 5 Sustav voda (1) – PEG 1000 (2) – AMS (3) pri $T = 25$ °C. Ravnoteža kapljevin-kapljevin (literaturni podaci Voros i sur.⁸)

| gornja faza | | donja faza | |
|-------------|----------|------------|----------|
| PEG1000(2) | sol(3) | PEG1000(2) | sol(3) |
| w(2) / % | w(3) / % | w(2) / % | w(3) / % |
| 51,87 | 2,17 | 0,00 | 31,87 |
| 48,65 | 2,61 | 0,00 | 30,82 |
| 44,67 | 3,20 | 0,35 | 28,26 |
| 40,33 | 3,93 | 0,70 | 25,65 |
| 35,32 | 4,94 | 1,54 | 22,95 |
| 31,08 | 6,05 | 2,84 | 20,78 |
| 26,14 | 7,61 | 4,39 | 18,75 |
| 23,22 | 8,70 | 6,39 | 17,42 |

U slučaju modela NRTL, potrebno je odrediti vrijednosti parametra neslučajnosti raspodjele α_{23} te parametre međudjelovanja, τ_{23} i τ_{32} . Prilagodljivi parametri za par PEG(2) – AMS(3) u modificiranom Pitzerovom modelu jesu $\beta_{23}^{(0)}$, $\beta_{23}^{(1)}$, C_{223} , i C_{233} . Traže se vrijednosti parametara za koje je odstupanje računskih (calc) i eksperimentalnih (exp) podataka, izraženo funkcijom cilja, najmanje:

$$OF_{123} = \frac{1}{npnk} \sum_{i=1}^{np} \sum_{j=1}^{nk} \left(\frac{a_j^I - a_j^{II}}{a_j^I + a_j^{II}} \right)^2 \quad (91)$$

nk označava brojnost komponenata, a np brojnost eksperimentalno određenih veznih linija. I i II su oznake ravnotežnih faza.

Podaci o ravnotežnim sastavima za vodeni dvofazni sustav voda (1) – PEG1540 (2) – AMS (3) i voda (1) – PEG2000 (2) – AMS (3) (Gao i sur.⁷) korišteni su za provjeru sposobnosti modela da uz isti skup parametara opisuje ponašanje sustava s istim polimerom različitih molekulskih masa.

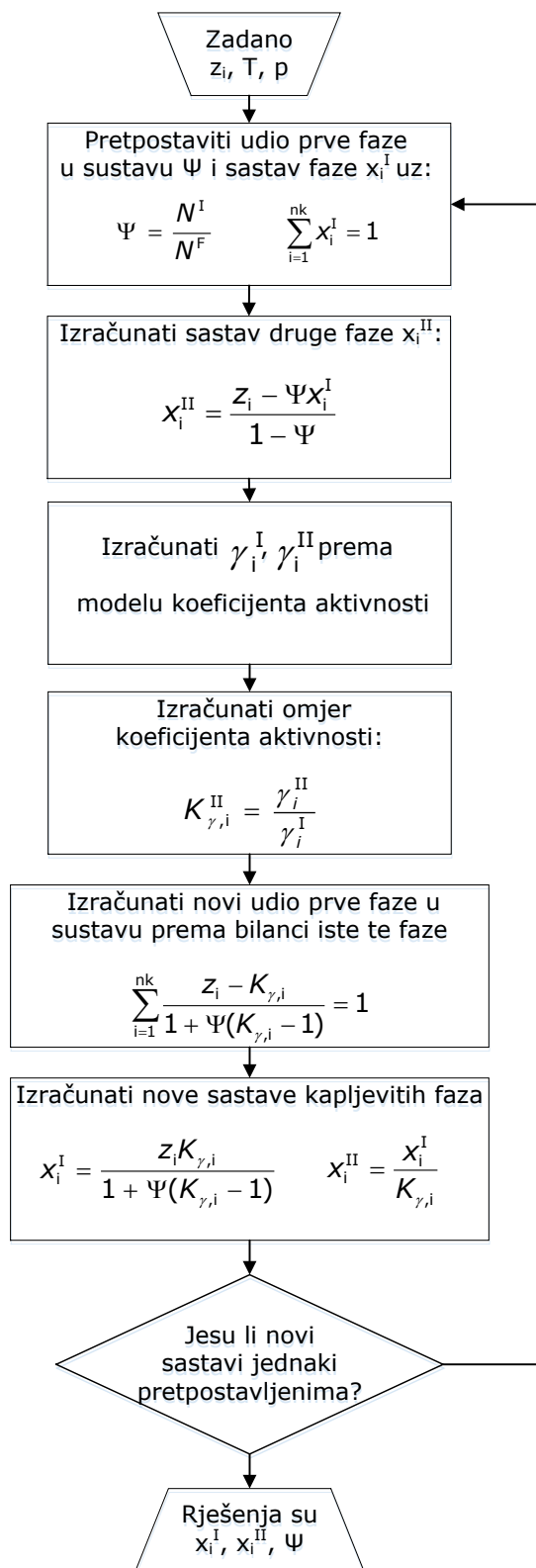
*Tablica 6 Sustav voda (1) – PEG 1540 (2) – AMS (3) pri T = 25 °C.
Ravnoteža kapljevina-kapljevina (literaturni podaci Gao i sur.⁷)*

| gornja faza | | donja faza | |
|-------------|----------|------------|----------|
| PEG1540(2) | sol(3) | PEG1540(2) | sol(3) |
| w(2) / % | w(3) / % | w(2) / % | w(3) / % |
| 32,68 | 4,940 | 1,759 | 19,61 |
| 31,17 | 5,263 | 2,075 | 19,02 |
| 31,24 | 5,184 | 2,411 | 18,41 |
| 29,40 | 5,621 | 2,981 | 17,59 |
| 26,99 | 6,215 | 3,552 | 16,94 |
| 26,38 | 6,393 | 3,782 | 16,59 |
| 23,11 | 7,384 | 4,353 | 15,29 |
| 20,29 | 8,470 | 6,326 | 14,53 |

*Tablica 7 Sustav voda (1) – PEG 2000 (2) – AMS (3) pri T = 25 °C.
Ravnoteža kapljevina-kapljevina (literaturni podaci Gao i sur.⁷)*

| gornja faza | | donja faza | |
|-------------|----------|------------|----------|
| PEG2000(2) | sol(3) | PEG2000(2) | sol(3) |
| w(2) / % | w(3) / % | w(2) / % | w(3) / % |
| 34,71 | 4,203 | 0,6002 | 20,41 |
| 32,20 | 4,735 | 0,6613 | 19,78 |
| 31,35 | 4,901 | 1,262 | 18,60 |
| 29,48 | 5,318 | 1,468 | 18,07 |
| 27,92 | 5,702 | 1,849 | 17,50 |
| 25,95 | 6,175 | 2,356 | 16,69 |
| 24,20 | 6,652 | 3,462 | 15,68 |
| 22,78 | 7,209 | 4,309 | 15,22 |
| 18,57 | 8,519 | 6,565 | 13,64 |

3.4. Određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina za sustav voda(1) – PEG(2) – AMS(3)



Slika 3 Shematski prikaz dijagrama toka za proračun ravnotežnog sastava pomoću modela koeficijenta aktivnosti korištenjem parametara modela određenih u ovom radu

Kao što je navedeno u poglavlju 2.2.1., pristup rješavanju problema fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina polazi od jednakosti kemijskih potencijala u kapljevitim fazama, a u ovome radu proračun se temelji na izvedenici jednadžbe u jednakost koeficijenta raspodjele komponente u fazama, K_γ , koji pri stalnoj temperaturi i stalnom tlaku po pretpostavci ima stalnu vrijednost.

$$K_{\gamma,i} = x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (92)$$

Postupak određivanja ravnotežnih sastava, koji je shematski prikazan na slici 3, može se opisati sljedećim koracima:

1. Ulazni podaci su temperatura T , tlak p , odgovarajuće konstante modela koje opisuju ovisnost koeficijenta aktivnosti o sastavu kapljevine te vektor ukupnog sastava, z_i .
2. Pretpostavlja se x_2^I , x_3^I i ukupni udio kapljevite faze I u sustavu, Ψ .
3. Iz bilance tvari po komponentama izračuna se vektor sastava kapljevite faze II, x_i^{II}

$$x_i^{II} = \frac{z_i - x_i^I \Psi}{1 - \Psi} \quad (93)$$

4. Algoritam pretpostavlja x_2^I , x_3^I i ukupni udio kapljevite faze u sustavu, Ψ .
5. Izračunaju se vektori koeficijenta aktivnosti u objema fazama γ_i^I i γ_i^{II} prema odabranom modelu koeficijenta aktivnosti, modificiranim modelom koeficijenta aktivnosti NRTL, odnosno modificiranim Pitzerovim virijalnim modelom, koristeći parametre određene u ovome radu. Izračuna se i omjer koeficijenta aktivnost $K_{\gamma,i}$

$$K_{\gamma,i} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \quad (94)$$

6. Izračuna se novi iznos ukupnog udjela kapljevite faze I u sustavu.

$$\Psi^{(n+1)} = \Psi^{(n)} - \frac{\Omega(\Psi^{(n)})}{\Omega'(\Psi^{(n)})} \quad (95)$$

gdje su

$$\Omega(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + (K_{\gamma,i})\Psi} \quad (96)$$

$$\Omega' = \frac{d\Omega}{d\Psi} = - \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i(K_{\gamma,i} - 1)}{[1 + (K_{\gamma,i} - 1)\Psi]^2} \quad (97)$$

7. Izračuna se odstupanje dviju uzastopno izračunatih vrijednosti Ψ

$$\Delta\Psi = |\Psi^{(n+1)} - \Psi^{(n)}| \quad (98)$$

8. Izračunavaju se novi vektori sastava obiju kapljevitih faza prema izrazima:

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{1 + (K_{\gamma,i} - 1)\Psi} \quad (99)$$

$$x_i^I = K_{\gamma,i} x_i^{II} \quad (100)$$

9. Izračunava se razlika dvaju uzastopnih izračuna vektora sastava druge faze.

$$\Delta x^{II} = \sum_{i=1}^{nk} [(x_i^{II})_{novi} - (x_i^{II})_{stari}]^2 \quad (101)$$

$\Delta\Psi$, odstupanje dviju uzastopno izračunatih vrijednosti Ψ i razlika Δx^{II} ukazuju na odstupanje bilance tvari, odnosno da uvjet ravnoteže nije zadovoljen. Suma ovih dviju odstupanja postavljena je kao funkcija cilja optimizacijskog algoritma.

Traže se vrijednosti x_2^I , x_3^I i Ψ za koje je funkcija cilja najmanja, poželjno da je odstupanje jednako nuli, tj. da početno pretpostavljeni ravnotežni sastav zadovoljava uvjet ravnoteže te tako predstavlja rješenje proračuna.

3.5. Opis ravnoteže kapljevina-kapljevina empirijskim modelom

Zadovoljavajući opis fazne ravnoteže može se postići primjenom empirijskih matematičkih modela bez termodinamičkog opisa sustava i bez korištenja modela koeficijenta aktivnosti. Domet takvih modela ograničen je samo za reprodukciju eksperimentalnih podataka pri istovjetnim uvjetima i ne može poslužiti za predviđanje ponašanja sustava u uvjetima za koje eksperimentalni podaci ne postoje.

Korišteni empirijski model dobiven je kombiniranjem Merchukove jednadžbe za opis binodalne krivulje³³ s Othmer-Tobiasovim³⁴ izrazom za nagib veznih linija.

Binodalne krivulje opisane su pomoću empirijske funkcije po Merchuku

$$w_3 = a \exp(bw_2^{0,5} - cw_2^3) \quad (102)$$

minimiziranjem funkcije cilja

$$OF_M = \sqrt{\frac{1}{np} (w_3^{\text{exp}} - w_3^{\text{mod}})^2} \quad (103)$$

gdje np označava brojnost eksperimentalnih podataka.

Merchukova jednadžba funkcija je koja za maseni udio jedne komponente, w_2 daje ravnotežni udio druge komponente, w_3 jednadžba je krivulje koja prolazi kroz točke sastava binodalne krivulje. Tri prilagodljiva parametra, a , b i c određuju se minimiziranjem srednjeg kvadratnog odstupanja između skupa eksperimentalnih podataka i modelom izračunatih vrijednosti.

Othmer-Tobiasov izraz za nagib veznih linija, dan jednadžbom (104), funkcija je koja za ravnotežni udio jedne komponente u jednoj fazi, w_3^{II} , daje ravnotežni udio druge komponente u drugoj fazi.

$$\left(\frac{1 - w_2^{\text{I}}}{w_2^{\text{I}}} \right) = k_1 \left(\frac{1 - w_3^{\text{II}}}{w_3^{\text{II}}} \right)^n \quad (104)$$

Parametri modela, k_1 i n određuju su nalaženjem minimuma funkcije cilja OF_{OT} :

$$OF_{OT} = \sqrt{\frac{1}{np} \sum_{i=1}^{np} \left(\left(\frac{1 - w_{2,i}^I}{w_{2,i}^I} \right) - k_1 \left(\frac{1 - w_{3,i}^{II}}{w_{3,i}^{II}} \right)^n \right)^2} \quad (105)$$

U kombinaciji s Merchukovom jednažbom, Othmer-Tobiasov izraz omogućuje da se uz poznavanje udjela jedne komponente u jednoj od ravnotežnih faza i parametara modela, određenih na točno tom sustavu pri istovjetnim uvjetima, dobije ravnotežni sastav obje faze za sve tri komponente.

3.6. OPTIMIZACIJSKI ALGORITMI

Zbog nelinearnosti funkcije i postojanja višestrukih lokalnih minimuma posebna pažnja usmjerena je na odabir i primjenu optimizacijskih algoritama. Za minimiziranje funkcija cilja primijenjen je genetski algoritam – heuristička metoda optimiranja koja imitira evolucijski proces robusnim procesom pretraživanja prostora rješenja. Rješenje genetskog algoritma korišteno je kao inicijacija za egzaktne optimizacijske algoritme: algoritam po Nelder-Meadu, odnosno po Levenberg-Marquardt.

3.6.1. Genetski algoritam

Kod genetskog algoritma izbor između mnogobrojnih skupova parametara temelji se na pretraživanju cijelog prostora rješenja i primjeni genetskih operatora kojima algoritam oponaša prirodni proces evolucije. Osnovni parametri genetskog algoritma su veličina populacije, broj generacija ili iteracija, vjerojatnost križanja i vjerojatnost mutacije. Ovisno o odabranim parametrima algoritma genetski algoritam brže ili sporije dolazi do boljeg ili lošijeg rješenja.

Prilikom inicijalizacije genetskog algoritma kreira se početna populacija jedinki pri čemu se kromosomi kreiraju slučajnim odabirom vrijednosti parametara iz odabrane domene. Na temelju vrijednosti funkcije cilja ocjenjuje se kvaliteta pojedine individue i provodi selekcija onih koji unutar populacije najbolje zadovoljavaju funkciju cilja. Selekcijom se odabiru jedinke koje će sudjelovati u reprodukciji te tako prenijeti dobar genetski materijal na sljedeću populaciju. Istovremeno se osigurava takav proces selekcije gdje se i lošim jedinkama, koje mogu sadržavati i dobar genetski materijal, omogućuje da sudjeluju u reprodukciji kako proces selekcije ne bi rezultirao prebrzom konvergencijom algoritma u nekom od lokalnih minimuma. Genetskim operatorom križanja u kojem sudjeluju dvije individue, koje se nazivaju roditelji, nastaju nove individue koje se nazivaju djeca. Djeca nasljeđuju svojstva svojih roditelja i imaju ista ili bolja selekcijska svojstva od svojih roditelja. Mutacija je genetski operator koji djeluje na individue tijekom reprodukcije i temelji se na slučajnoj promjeni jednog ili više gena. Osnovna uloga mutacije je da se koristi

pri pretraživanju prostora rješenja kao mehanizam za izbjegavanje lokalnih minimuma i u obnavljanju izgubljenog genetskog materijala. Genetski se algoritam izvršava sve dok nije zadovoljen uvjet zaustavljanja evolucijskog postupka, a najbolja jedinka u zadnjoj iteraciji, generaciji, predstavlja rješenje optimizacijskog problema.^{35, 36}

Genetski algoritam, ovisno o odabranim parametrima algoritma, dugotrajan je proces i zahtijeva relativno veliku računalnu snagu. Unatoč tome što robusno pretražuje radno područje, posebice kod složenih funkcija cilja ne jamči da dobiveno rješenje u danom konačnom vremenu predstavlja globalni minimum funkcije cilja. Uz navedeno, nije nužno da uvijek dovodi do istog rješenja za isti skup ulaznih podataka.

3.6.2. Egzaktne metode optimiranja

Algoritam po Nelder-Meadu, ili algoritam simpleksnog traženja, jedan je od najpoznatijih algoritama multidimenzionalnog optimiziranja varijabli funkcije bez derivacije. Simpleksna metoda po Nelderu i Meadu počinje s $n+1$ točaka koje se uzimaju kao vrhovi radnog područja, a poprimaju vrijednosti funkcije cilja za određeni skup parametara. Metoda iterativno provodi transformacije vrhova, izračunava vrijednosti funkcije cilja i pri svakom koraku proračuna vrijednost funkcije cilja za još nekoliko testnih skupova parametara. Mijenjanjem najlošijeg rezultata za najbolji iz testnog skupa parametara radno se područje kreće prema minimumu. Proces je završen kada simpleks postane zadovoljavajuće malen ili metoda prođe određeni broj iteracijskih koraka.³⁷

Algoritam po Levenberg-Marquardt je iterativna tehnika rješavanja nelinearnih problema svedenih na traženje minimuma kvadratnog odstupanja. Algoritam je kombinacija gradijentnog spusta prema lokalnom minimumu i Gauss-Newtonove metode. Kada je osjetljivost funkcije cilja znatna prilikom lokalne varijacije parametara, algoritam u malim koracima smanjuje sumu kvadratnog odstupanja optimiranjem parametara u smjeru smanjenja vrijednosti funkcije cilja. U slučaju kada je osjetljivost funkcije cilja mala, tj. vrijednost funkcije cilja blizu minimuma, algoritam prelazi na Gauss-Newtonovu metodu

koja tada obično konvergira puno brže nego prilikom korištenja gradijentnog spusta prema lokalnom minimumu.^{38, 39}

Algoritmi po Nelder-Meadu i Levenberg-Marquardt pronalaze samo lokalni minimum pa je potrebna dobra početna pretpostavka. U slučaju postojanja više lokalnih minimuma algoritam će kao rezultat dati globalni minimum samo u slučaju ako je početna pretpostavka dovoljno blizu globalnog minimuma.

Zbog navedenih nedostataka optimizacijskih algoritama, rješenje genetskog algoritma korišteno je kao inicijacija za egzaktne algoritme optimiranja. Korištenjem kombinacije genetskog algoritma, koji pretražuje čitavi prostor domene, i egzaktnih metoda optimiranja, koji od početne pretpostavke vode ka minimumu, pokušava se izbjeći nedostatke algoritama i dobiti što bolje rješenje optimizacijskih problema.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom dijelu prikazat će se rezultati regresije parametara razmatranih modela koeficijenta aktivnosti, modificiranog modela NRTL (u nastavku skraćeno samo model NRTL) i modificiranog Pitzerovog virijalnog modela (u nastavku Pitzerov model).

- Ukratko će se prokomentirati uspješnost korištenja kombinacije optimizacijskih algoritama za minimiziranje funkcija cilja.
- Prikazat će se i prokomentirati sposobnost modela za predviđanje ravnotežnih sastava kapljevina-kapljevina za sustav voda (1) – polietilenglikol 1000 (2) – amonijev sulfat (3) pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature od $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Provjerit će u kojoj su mjeri razmatrani modeli koeficijenta aktivnosti sposobni da uz isti skup parametara opisuju ponašanje sustava s istim polimerom različitih molekulskih masa. (polietilenglikolom 1540 i polietilenglikolom 2000).
- Rezultati se će usporediti s rezultatima empirijskog modela dobivenog kombiniranjem Merchukove jednadžbe za opis binodalne krivulje s Othmer-Tobiasovim izrazom za nagib veznih linija.

4.1. Određivanje parametara za sustav voda (1) – PEG (2)

Prilagodljivi parametri modela koeficijenta aktivnosti za par voda (1) – PEG (2) određeni su na osnovi eksperimentalnih podataka o aktivnosti vode u smjesama vode i PEG-a., kao što je opisano u poglavlju 3.2. Prilagodljivi parametri modela određeni genetskim algoritmom korišteni su kao početne vrijednosti za algoritam po Nelder-Meadu i Levenberg-Marquardt. Vrijednosti parametara dane su tablici 8.

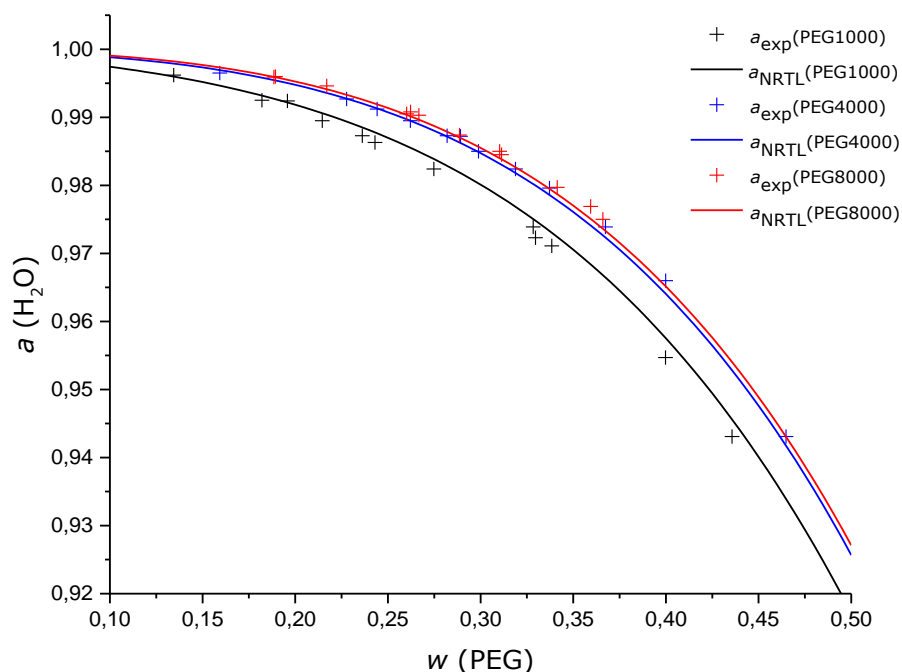
Prilikom regresije parametara za model NRTL pokazalo se da vrijednost funkcije cilja, odnosno uspješnost slaganja modela s eksperimentalnim vrijednostima, ne ovisi znatno o vrijednosti parametra neslučajnosti α_{12} . Navedena neovisnost je u skladu sa spomenutim opisom modela NRTL u poglavlju 2.3.1. – na osnovi podataka u velikom broju sustava uočene su određene pravilnosti u iznosu parametra neslučajnosti pa se stoga on često ne korelira s eksperimentalnim podacima. Parametar α_{12} stoga je fiksiran na vrijednost pronađenu u literaturnom radu kojim je opisivana ravnoteža više različitih vodenih dvofaznih sustava.⁵ Parametri neslučajnosti modela NRTL za sustave voda (1) – AMS (3) i PEG (2) – AMS (3) također su fiksirani na literaturno potvrđene vrijednosti.

Tablica 8 Rezultati regresije parametara modela NRTL i Pitzerova modela za sustav voda (1) – PEG (2)

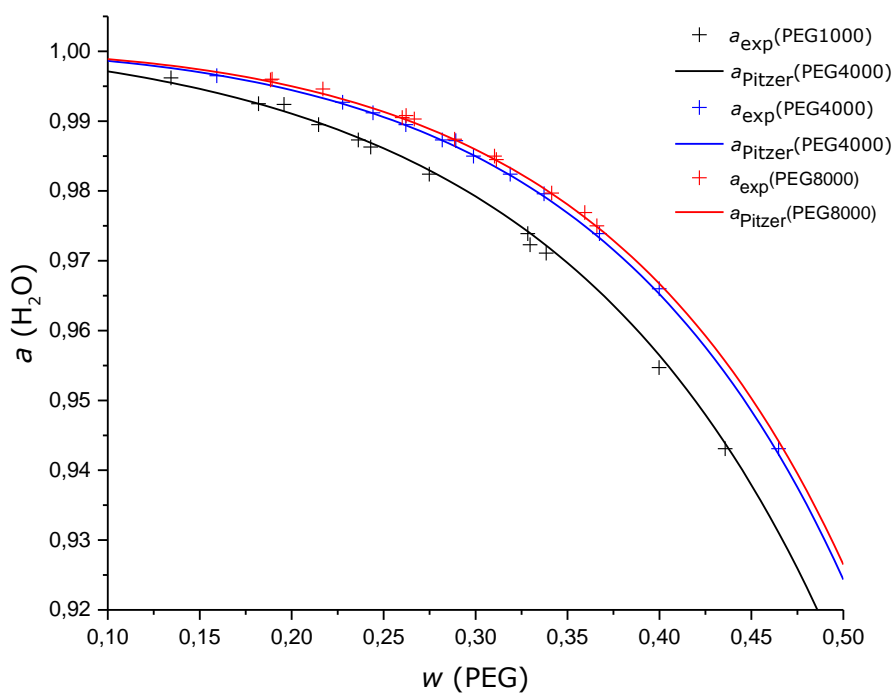
| Model koeficijenta aktivnosti | Parametri | Vrijednost funkcije cilja OF_{12} |
|-------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| Model NRTL | α_{12} | 0,250 |
| | τ_{12} | 2,018 |
| | τ_{21} | -1,331 |
| Pitzerov model | B_{22} | $1,891 \times 10^{-3}$ |
| | C_{222} | $1,122 \times 10^{-6}$ |
| | | $4,135 \times 10^{-7}$ |

Unatoč tome što je vrijednost funkcije cilja modela NRTL za isti skup ulaznih podataka za jedan red veličine lošija od vrijednosti funkcije cilja Pitzerova modela, usporedbom slaganja modela s eksperimentalnim podacima prikazanim na

slikama 4 i 5 nije primjetno da model NRTL lošije opisuje vladanje dvokomponentnog sustava voda (1) – PEG (2).



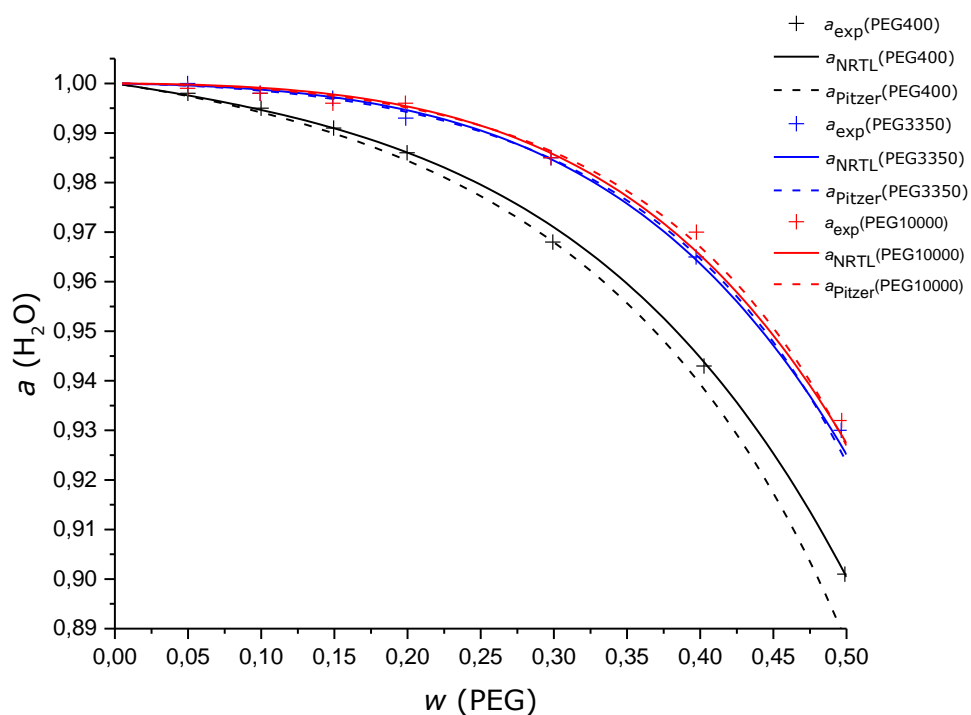
Slika 4 Ovisnost aktivnosti vode (1) o masenom udjelu PEG-a (2). Usporedba eksperimentalnih podataka za PEG1000 (+), PEG4000 (+) i PEG8000 (+) i računa (linije) prema modelu NRTL s parametrima navedenim u tablici 8.



Slika 5 Ovisnost aktivnosti vode (1) o masenom udjelu PEG-a (2). Usporedba eksperimentalnih podataka za PEG1000 (+), PEG4000 (+) i PEG8000 (+) i računa (linije) prema Pitzerovu modelu s parametrima navedenim u tablici 8.

Neovisnost dobivenih parametara o molekulskoj masi polimera ispitana je i na eksperimentalnim podacima koji nisu bili dio skupa podataka na osnovi kojih su parametri određeni.

Iz rezultata prikazanih slikom 6 može se primijetiti da postoji razlika između rezultata dvaju modela koeficijenata aktivnosti. Najveća razlika primjetna je na opisu ovisnosti aktivnosti vode o masenom udjelu PEG400.



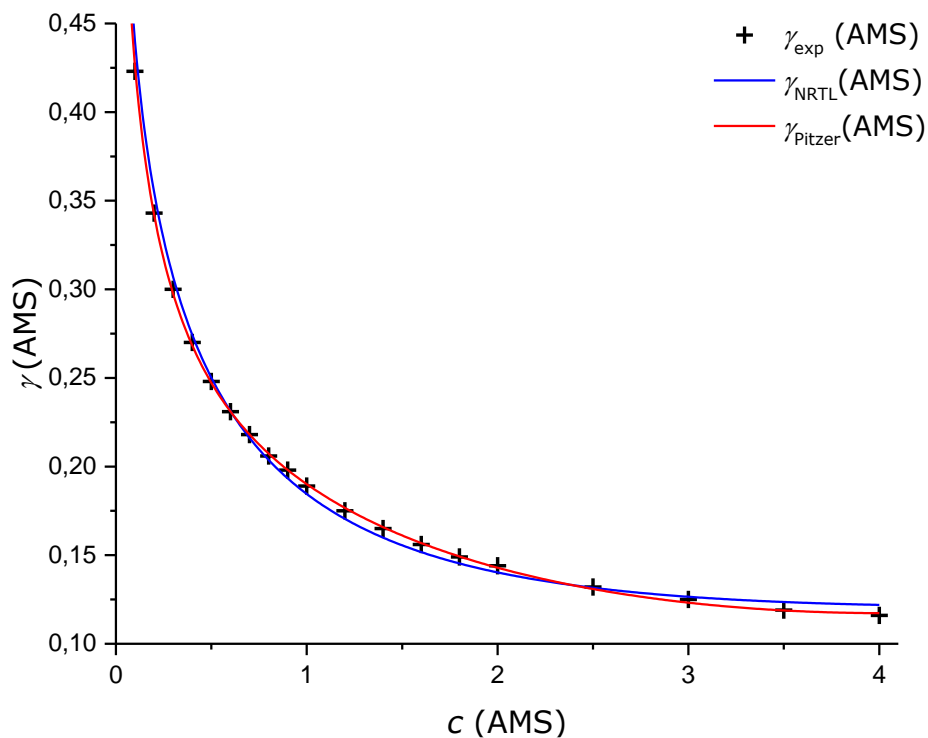
Slika 6 Ovisnost aktivnosti vode (1) o masenom udjelu PEG-a (2). Usporedba rezultata modela NRTL (puna linija) i Pitzerova modela (isprekidana) s eksperimentalnim podacima PEG-a molarnih masa koje nisu bile dio skupa podataka na osnovi kojih su parametri optimirani (PEG400 (+), PEG3350 (+) i PEG10000 (+)).

4.2. Određivanje parametara za sustav voda (1) – AMS (3)

Rezultati regresije parametara za sustav voda (1) – amonijev sulfat (3) prikazani su u tablici 9. Iz vrijednosti funkcije cilja te slaganja modela i eksperimentalnih podataka, prikazanih slikom 7, vidljivo je da ponašanje sustava voda (1) – AMS (3) Pitzerov model opisuje bolje od modela NRTL.

Tablica 9 Rezultati regresije parametara modela NRTL i Pitzerova modela za sustav voda (1) – AMS (3)

| Model koeficijenta aktivnosti | Parametri | Vrijednost funkcije cilja OF_{13} |
|-------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Model NRTL | α_{13} | 0,200 |
| | τ_{13} | 5,463 |
| | τ_{31} | -2,799 |
| Pitzerov model | $\beta_{33}^{(0)}$ | -0,108 |
| | $\beta_{33}^{(1)}$ | -0,534 |
| | C_{333}^{ϕ} | $1,398 \times 10^{-2}$ |



Slika 7 Sustav voda (1) – amonijev sulfat (2). Ovisnost koeficijenta aktivnosti vode o molalitetu amonijeva sulfata (2). Usporedba eksperimentalnih podataka za (+) i računa (linije) prema modelu NRTL i Pitzerovu modelu s parametrima navedenim u tablici 9.

4.3. Određivanje parametara za sustav PEG (2) – AMS (3)

Vrijednosti parametara modela za par komponenata PEG(2) – AMS(3) zbog djelomične mješljivosti nije moguće odrediti neovisno o vrijednostima parametara za sustave voda(1) – PEG(2) i voda(1) – AMS(3) određenim u prethodna dva poglavlja. U slučaju modela NRTL, određene su vrijednosti parametara međudjelovanja, τ_{23} i τ_{32} , dok je parametar neslučajnosti raspodjele α_{23} fiksiran na stalnu vrijednost od 0,070 (objašnjeno u poglavlju 4.1.). Za modificirani Pitzerov model određene su vrijednosti četiriju prilagodljivih parametara – $\beta_{23}^{(0)}$, $\beta_{23}^{(1)}$, C_{223} i C_{233} .

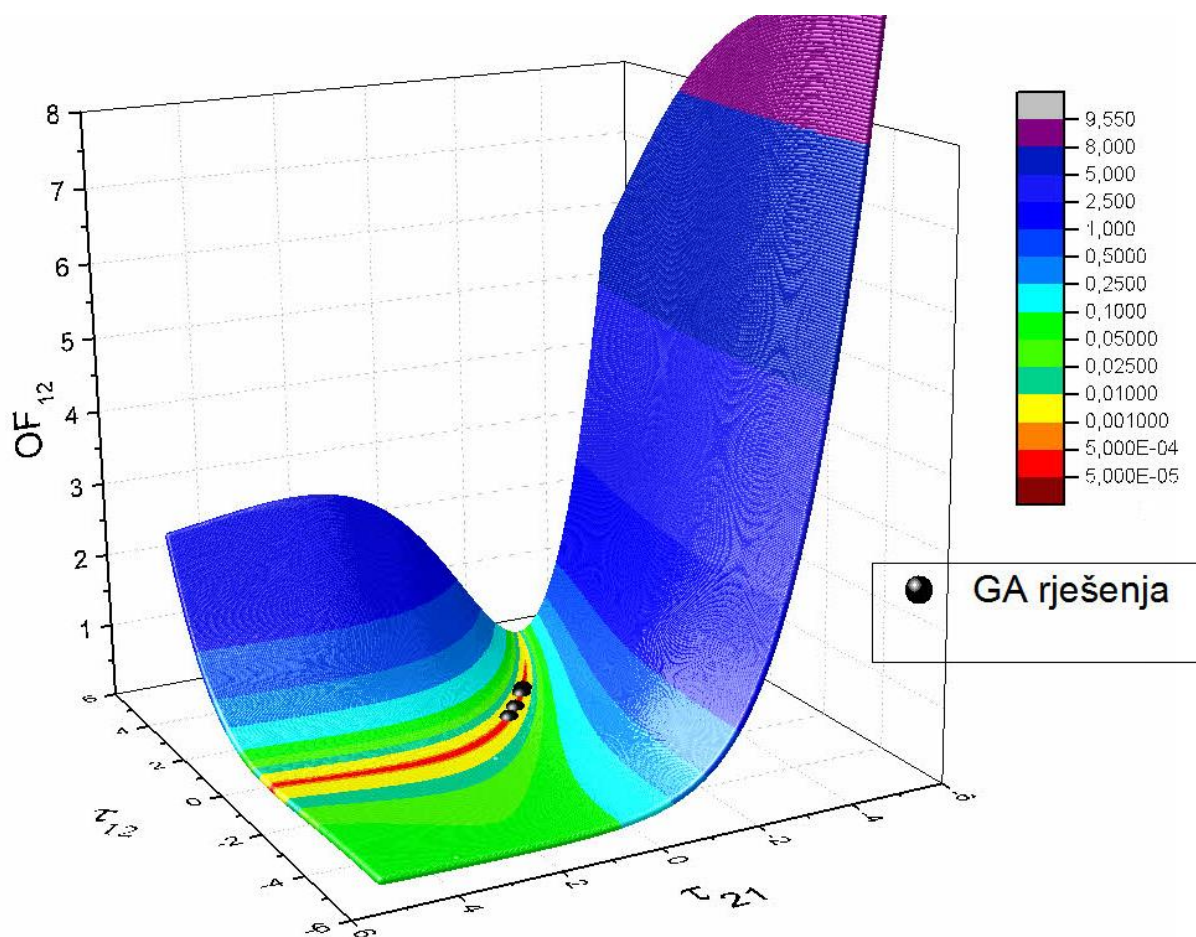
Tablica 10 Rezultati regresije parametara modela NRTL i Pitzerova modela za sustav voda (1) – PEG (2) – AMS (3)

| Model koeficijenta aktivnosti | Parametri | Vrijednost funkcije cilja OF_{123} | | |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------------|---|------------------------|
| Model NRTL | α_{12} | 0,250 | $1,473 \times 10^{-6}$ | |
| | τ_{12} | 2,018 | | |
| | τ_{21} | -1,331 | | |
| | | α_{13} | 0,200 | $3,691 \times 10^{-5}$ |
| | | τ_{13} | 5,463 | |
| | | τ_{31} | -2,799 | |
| | Pitzerov model | α_{23} | 0,070 | $8,955 \times 10^{-2}$ |
| | | τ_{23} | 15,834 | |
| | | τ_{32} | -4,881 | |
| | | B_{22} | $1,891 \times 10^{-3}$ | $4,135 \times 10^{-7}$ |
| | | C_{222} | $1,122 \times 10^{-6}$ | |
| | | $\beta_{33}^{(0)}$ | -0,108 | $1,748 \times 10^{-6}$ |
| | | $\beta_{33}^{(1)}$ | -0,534 | |
| | | C_{333}^{ϕ} | $1,398 \times 10^{-2}$ | |
| | | | $\beta_{23}^{(0)}$ | -0,458 |
| | $\beta_{23}^{(1)}$ | | 2,611 | |
| | C_{223} | | $-5,908 \times 10^{-2}$ | |
| C_{233} | 0,110 | | | |

4.4. Primjena optimizacijskih algoritama

U ovome odjeljku grafički će se na temelju podataka izvučenih iz postupka određivanja parametara modela NRTL za sustav voda (1) – PEG (2) dati kratak uvid u način funkcioniranja korištene kombinacije optimizacijskih algoritama.

Za stvaranje ovog prikaza, pokrenut je dugotrajan i računalno zahtjevan postupak određivanja vrijednosti funkcije cilja za sve kombinacije vrijednosti parametara τ_{12} i τ_{21} u intervalu od -5 do 5 s promjenom vrijednosti od 0,01. Time je određena vrijednost funkcije cilja za nešto više od milijun kombinacija parametara $\tau_{12} - \tau_{21}$. Teoretski, postupkom izračuna vrijednosti funkcije cilja za sve kombinacije parametara mogao bi se pronaći optimalan skup parametara, no zbog ograničenosti vremena i računalne snage postupak bi bio apsurdan. Dakle, ovim proračunom dobivena je vrijednost funkcije cilja za mnoštvo kombinacija parametara i moguće je nacrtati graf ovisnosti funkcije cilja o vrijednostima parametara.



Slika 8 Ovisnost funkcije cilja modificiranog modela NRTL za binarni sustav voda (1) – PEG (2) pri vrijednosti parametra $\alpha_{12}=0,250$ (vrijednosti τ_{12} i τ_{21} u intervalu od -5 do 5 s promjenom vrijednosti od 0,01). Rezultati genetskog algoritma označeni su crnim točkama (•).

Iz grafičkog prikaza može se primjetiti da postoji „kanal“ minimuma funkcije cilja i pretpostaviti da bi optimizacijski algoritmi mogli imati poteškoća s pronalaženjem optimalnog skupa parametara – pronalaženjem globalnog minimuma funkcije cilja. Pretragom domene parametara τ_{12} i τ_{21} u intervalu od -5 do 5 s promjenom vrijednosti od 0,01 pronađeno je da je najmanja vrijednost funkcije cilja $1,4739 \times 10^{-6}$ za vrijednosti parametara $\tau_{12} = 2,00$ i $\tau_{21} = -1,32$.

Za potrebe ovog grafičkog prikaza genetskim je algoritmom deset puta pokrenuta regresija parametara za binarni sustav voda (1) – PEG (2). Dobivena rješenja dana su u tablici 11 i prikazana na slici 8.

Tablica 11 Rezultati regresijskog postupka genetskim algoritmom.
Model NRTL za sustav voda (1) – PEG (2)

| Parametri genetskog algoritma | Rješenja | | |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| | τ_{12} | τ_{21} | Vrijednost funkcije cilja OF_{12} |
| Broj jedinki populacije = 50 | 1,9778 | -1,3066 | $1,4816 \times 10^{-6}$ |
| Broj generacija = 200 | 1,7925* | -1,1849* | $1,6275 \times 10^{-6}$ |
| Elitizam = 10 | 0,7523 | -0,3765 | $3,6179 \times 10^{-6}$ |
| Vjerojatnost križanja = 0,8 | 1,1726 | -0,7284 | $2,9559 \times 10^{-6}$ |
| Vjerojatnost mutacije = 0,2 | 2,0340 | -1,3413 | $1,4738 \times 10^{-6}$ |
| Broj jedinki populacije = 200 | 2,0067 | -1,3234 | $1,4757 \times 10^{-6}$ |
| Broj generacija = 500 | 1,8612 | -1,2303 | $1,5521 \times 10^{-6}$ |
| Elitizam = 10 | 2,0106 | -1,3267 | $1,4730 \times 10^{-6}$ |
| Vjerojatnost križanja = 0,8 | 1,9137 | -1,2644 | $1,5093 \times 10^{-6}$ |
| Vjerojatnost mutacije = 0,2 | 2,0083 | -1,3251 | $1,4731 \times 10^{-6}$ |

Genetski je algoritam nakon svakog izvršavanja došao do različitih rješenja. Iz sličnosti vrijednosti funkcije cilja, a posebice iz vrijednosti parametara i grafičkog prikaza (slika 8), vidljivo je da su ona relativno bliska i da algoritam uspješno pretražuje prostor rješenja.

Iz tabličnih podataka vidljivo je da su za veći broj jedinki populacije i generacija dobiveni jednoličniji i prosječno točniji rezultati. Sve navedeno je u skladu s načinom rada algoritma – nasumično se generiraju jedinke, favorizira opstanak i razmnožavanje onih koje najbolje zadovoljavaju funkciju cilja. No evolucija, isto kao i prirodna čije principe genetski algoritam oponaša, vrlo rijetko ili nikad daje identičan rezultat. Povećanje broja jedinki u populaciji (skupova parametara) i generacija (iteracija proračuna) povećava pretraživačku moć algoritma pa je vjerojatnije da će najbolja jedinka u zadnjoj generaciji biti blizu globalnog minimuma funkcije cilja.

Egzaktni optimzacijski algoritmi u slučaju postojanja više lokalnih minimuma kao rezultat daju globalni minimum samo u slučaju ako je početna pretpostavka dovoljno blizu globalnog minimuma. Rezultati genetskog algoritma pokazali su se kao vrlo dobre početne pretpostavke za egzaktnu optimzacijsku algoritme – algoritam po Levenberg-Marquardt za sve rezultate genetičkog algoritma iz tablice 11 daje isto poboljšano rješenje.

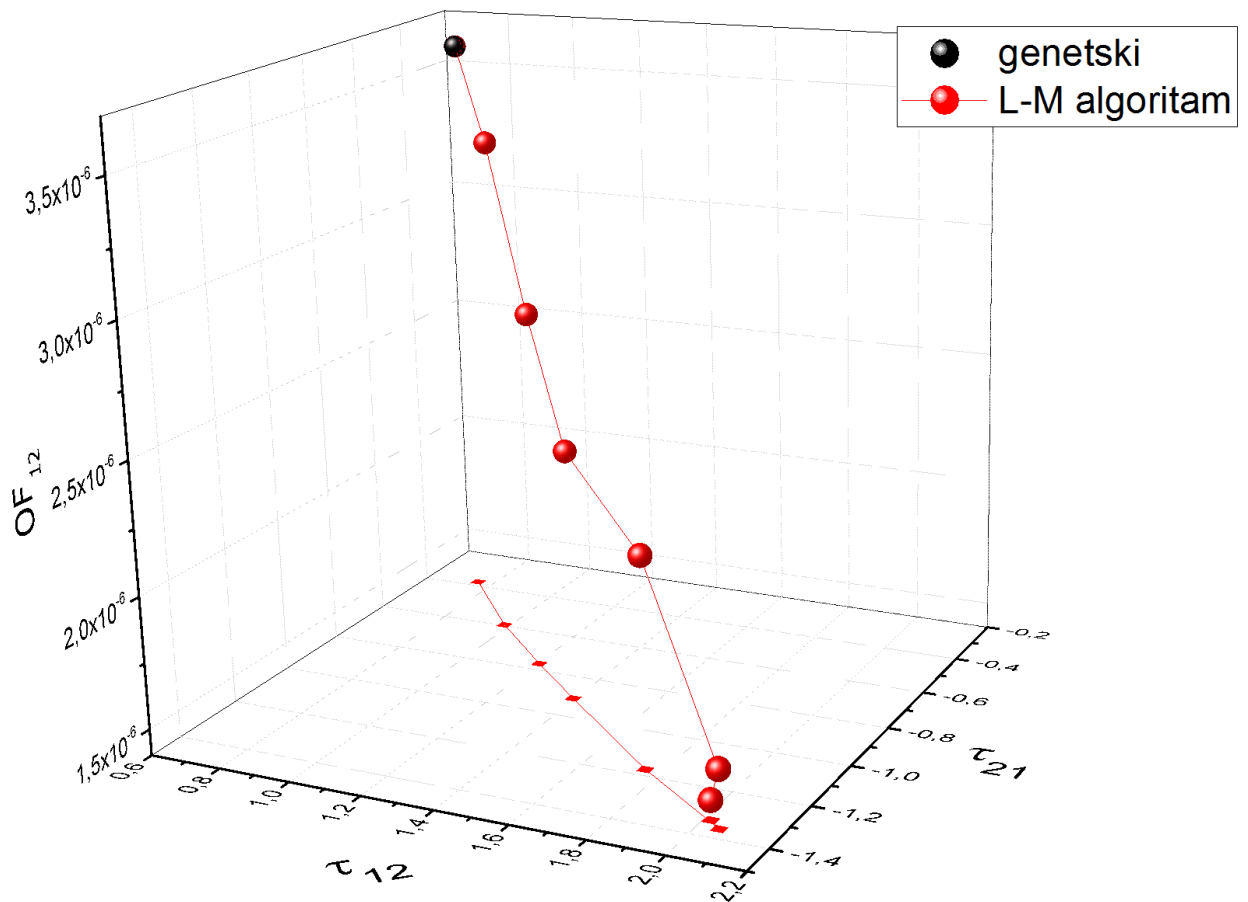
Prikazan je rezultat regresije algoritmom po Levenberg-Marquardt uz korištenje rješenja genetskog algoritma s najvećom vrijednosti funkcije cilja – najjasnije je vidljiv princip rada algoritma.

*Tablica 12 Rezultati regresijskog postupka algoritmom po Levenberg-Marquardt. Model NRTL za sustav voda (1) – PEG (2). Za inicijaciju korišteno rješenje genetskog algoritma označeno * u tablici 11.*

| Iteracija | Rješenja | | |
|-------------------------------------|---------------|----------------|---|
| | τ_{12} | τ_{21} | Vrijednost funkcije cilja OF_{12} |
| Inicijacija | 0,7523 | -0,37648 | $3,6179 \times 10^{-6}$ |
| 1. | 0,9839 | -0,5948 | $3,3337 \times 10^{-6}$ |
| 2. | 1,2040 | -0,7676 | $2,7743 \times 10^{-6}$ |
| 3. | 1,3944 | -0,9100 | $2,3554 \times 10^{-6}$ |
| 4. | 1,7561 | -1,1725 | $2,1868 \times 10^{-6}$ |
| 5. | 2,0550 | -1,3600 | $1,6154 \times 10^{-6}$ |
| 6. | 2,0178 | -1,3313 | $1,4729 \times 10^{-6}$ |
| 7. | 2,0176 | -1,3310 | $1,4727 \times 10^{-6}$ |
| 8. Konačno rješenje. | 2,0176 | -1,3310 | $1,4727 \times 10^{-6}$ |

Na slici 9 prikazana su rješenja iteracijskih koraka i jasno je vidljivo kretanje prema minimumu – iz iteracije u iteraciju algoritam pronalazi bolja rješenja, sve dok konačno ne dođe do lokalnog, tj. u idealnom slučaju globalnog maksimuma.

U odnosu na dugotrajan, nepraktičan i neprecizan postupak određivanja vrijednosti funkcije cilja po cijeloj domeni, kombinacija dvaju optimzacijskih algoritama pronašla je manju vrijednost funkcije cilja ($1,4727 \times 10^{-6}$ u odnosu na $1,4739 \times 10^{-6}$).

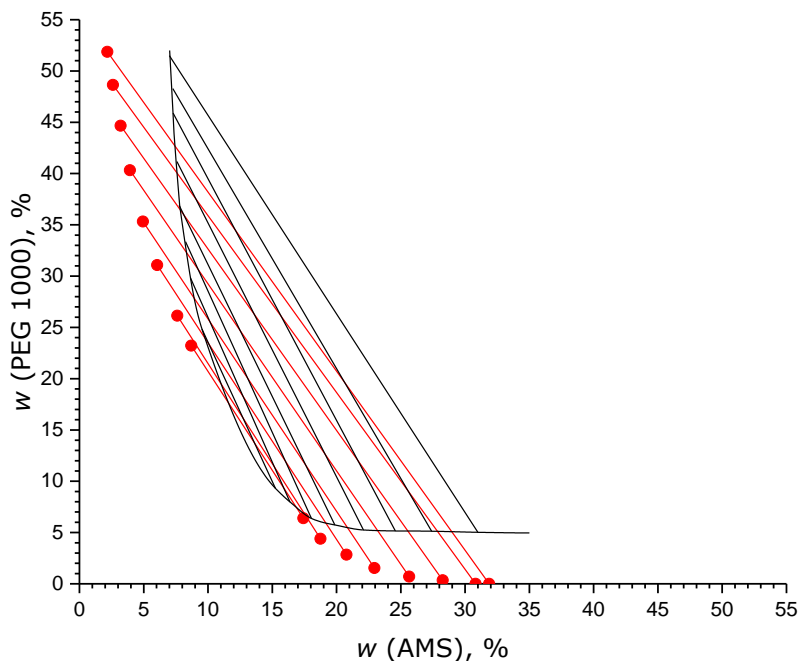


*Slika 9 Prikaz regresijskog postupka algoritmom po Levenberg-Marquardt.
Model NRTL za sustav voda (1) – PEG (2).
Za inicijaciju korišteno rješenje genetskog algoritma označeno * u tablici 11.*

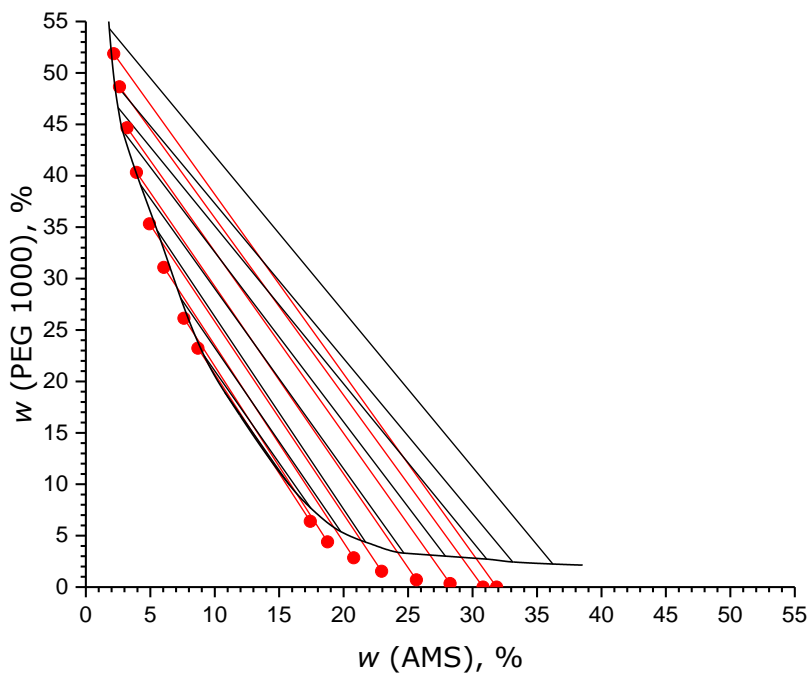
Tijekom cjelokupnog regresijskog postupka u ovome radu testirano je i primijećeno da ovisno o kvaliteti početne pretpostavke egzaktni algoritam ne dovodi uvijek do istog rješenja. U pojedinim dijelovima regresije u ovome radu istovremeno su se tražile optimalne vrijednosti tri i četiri parametra i primijećeno je da genetski algoritam, unatoč robusnom procesu pretraživanja ne uspijeva provedbom samo jednog proračuna dati pretpostavku koja vodi do globalnog minimuma. Stoga je prilikom korištenja ove kombinacije optimizacijskih algoritama poželjno regresiju genetskim algoritmom provesti nekoliko puta, a konačno rješenje uzeti nakon pokretanja egzaktnog algoritma uz bar nekoliko različitih početnih pretpostavka.

4.5. Primjenjivost modela koeficijenta aktivnosti

Nakon što su određeni svi parametri modela koeficijenta aktivnosti proveden je proračun ravnoteže kapljevin-kapljevin.



Slika 10 Sustav voda (1) – PEG1000 (2) – AMS (3). Ravnoteža kapljevin-kapljevin. Usporedba eksperimentalnih podataka (crvene točke i linije) i računa (crne linije) prema modelu NRTL s parametrima navedenim u tablici 10.



Slika 11 Sustav voda (1) – PEG1000 (2) – AMS (3). Ravnoteža kapljevin-kapljevin. Usporedba eksperimentalnih podataka (crvene točke i linije) i računa (crne linije) prema Pitzerovu modelu s parametrima navedenim u tablici 10.

Slika 10 prikazuje slaganje modela NRTL i eksperimentalnih podataka ravnoteže kapljevina-kapljevina. Slika 11 prikazuje slaganje Pitzerova modela i eksperimentalnih ravnotežnih podataka. Vidljivo je da, temeljem parametara određenih u ovome radu, modeli prilikom opisa ravnoteže kapljevina-kapljevina znatno odstupaju od eksperimentalnih podataka.

Modeli predviđaju znatno veće područje mješljivosti u odnosu na eksperiment. Binodalna linija određena Pitzerovim modelom bolje se slaže s eksperimentalnom binodalnom linijom nego ona određena modelom NRTL. Razlika u točnosti posebice je vidljiva u opisu ravnotežnog sastava faze bogatije polietilenglikolom. Oba modela koeficijenta aktivnosti pokazuju znatno odstupanje u proračunu ravnotežnog sastava faze bogatije amonijevim sulfatom; modeli u ravnotežnom sastavu te faze predviđaju veći udio polimera. Što se tiče nagiba veznih linija, Pitzerov model točnije predviđa nagib veznih linija u blizini kritične točke, dok model NRTL po cijelom području sastava ima konstantnu pogrešku nagiba veznih linija modela u odnosu na eksperimentalne vezne linije.

Razlog zašto Pitzerov model nešto bolje opisuje ravnotežu kapljevina-kapljevina možda je posljedica toga što ima četiri prilagodljiva parametra koja se određuju na temelju eksperimentalnih podataka, dok model NRTL ima tri, odnosno, čak samo dva (τ_{23} i τ_{32}) jer je parametar neslučajnosti raspodjele α_{23} fiksiran na stalnu vrijednost. Iako se prilikom regresije parametara u dvokomponentnim sustavima pokazalo da uspješnost opisa eksperimentalnih podataka znatno ne ovisi o vrijednosti parametra α , te su zbog toga za vrijednosti parametara prihvaćene literaturne vrijednosti Wu i sur.⁵, bilo bi poželjno ponoviti postupak regresije svih parametara uz optimiranje parametara α . Iako ne utječe na uspješnost opisa podataka u dvokomponentnom sustavu, vrlo je vjerojatno da bi prilikom primjene za opis trokomponentni sustav moglo doći do poboljšanja rezultata.

Uz prisjećanje na teorijsku podloge modela, modificirani model NRTL neidealnost sustava razmatra preko tri doprinosa, a modificirani Pitzerov virijalni model s dva doprinosa. Za opis elektrostatskih međudjelovanja u sustavu oba

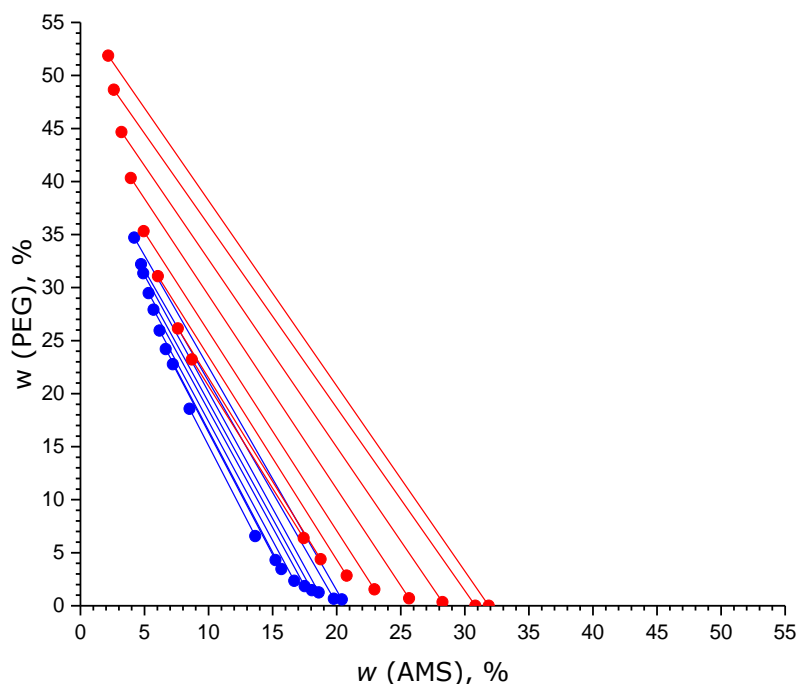
modela koriste istovjetni izraz – prošireni Debye-Hückelov izraz prema Fowleru i Guggenheimu. Modificirani Pitzerov virijalni model međudjelovanja molekula polimera, odnosno segmenata, opisuje jednim doprinosom preko virijalne jednadžbe, dok modificirani model NRTL opisuje dvama doprinosima koji se temelje na znatno složenijim jednadžbama.

U ovome je slučaju vjerojatno da složenost izraza otežava proračun, tj. da je prilikom postupka regresije parametara zbog složenosti modela i moguće nejedinstvenosti minimuma funkcije cilja znatno teže pronaći optimalne parametre za opis ravnoteže kapljevina-kapljevina. Osim toga, da se i prilikom regresije parametara u binarnim podsustavima pronađe globalni minimum funkcije cilja (teoretski optimalan skup parametara), to nužno ne znači da je on najbolji za opis višekomponentnih sustava. Zbog toga bi uspješnost parametara za opis trokomponentnog sustava bilo preporučljivo testirati s različitim skupovima parametara koji funkcijom cilja nisu procijenjeni kao optimalni.

4.5.1. Predviđanje ravnoteže sustava s polimerom različite molekulske mase

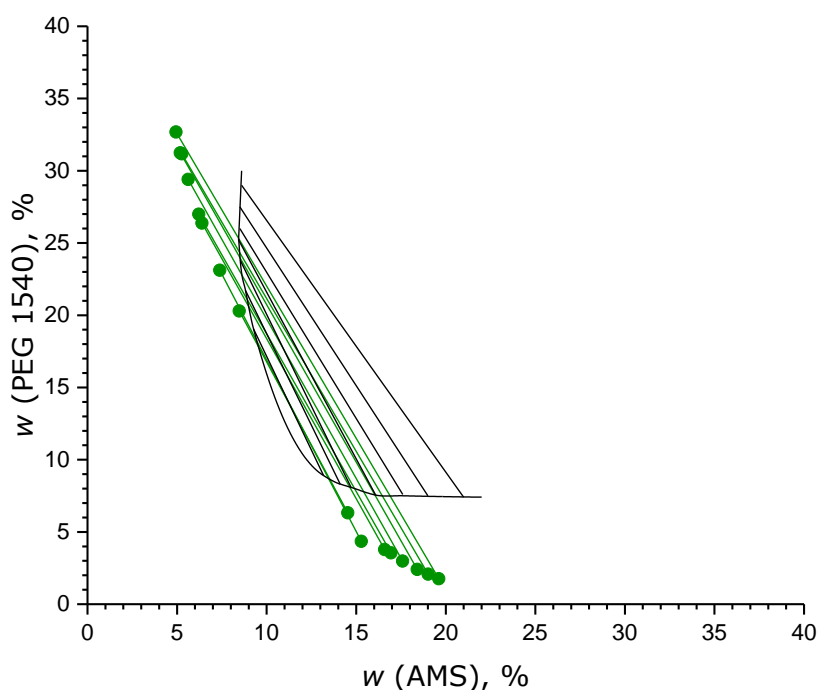
Parametri u ovome radu određeni su korištenjem podataka ravnoteže kapljevina-kapljevina za PEG1000 u sustavu voda (1) – PEG 1000 (2) – AMS (3). Neovisnost parametara o molekulskoj masi polimera testirana je za proračun ravnoteže kapljevina-kapljevina za vodeni dvofazni sustav s PEG1540 i PEG2000. Rezultati će se usporediti s dostupnim eksperimentalnim podacima.

Povećanje molekulske mase polietilenglikola rezultira smanjenjem homogenog područja – što je polimerni lanac dulji, to je razlika između veličine molekula vode i polietilenglikola veća, područje nemješljivosti se povećava, dok kapljevite komponente postaju sklonije faznom razdvajanju. Usporedba eksperimentalnih podataka za PEG1000 i PEG2000 (slika 12) pokazuje trend povećanja područja nemješljivosti s povećanjem molarne mase.

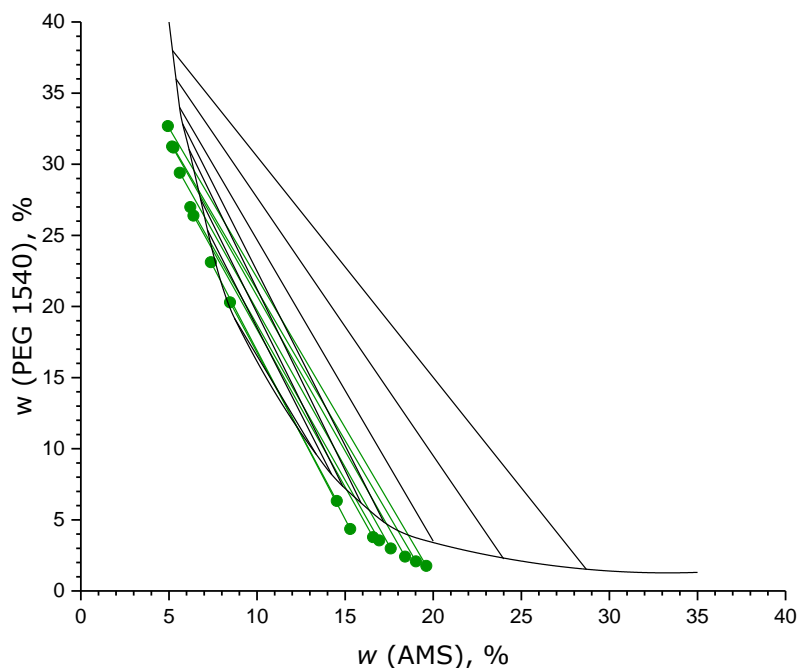


Slika 12 Sustav voda (1) – PEG (2) – AMS (3), ravnoteže kapljevina-kapljevina. Usporedba eksperimentalnih podataka za PEG1000 (crveno) i PEG2000 (plavo).

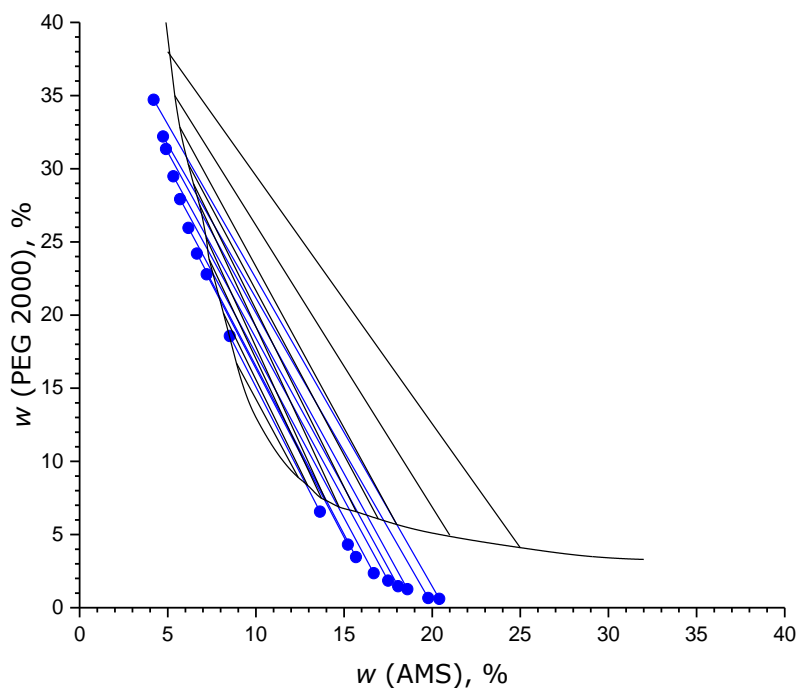
Uspješnost modificiranog modela NRTL i modificiranog Pitzerovog virijalnog modela da s istim skupom parametara opisuje utjecaj povećanja molekulske mase polietilenglikola na faznu ravnotežu prikazana je na slikama 13 – 15.



Slika 13 Sustav voda (1) – PEG1540 (2) – AMS (3). Ravnoteža kapljevina-kapljevina. Usporedba eksperimentalnih podataka (zelene točke i linije) i računa (crne linije) prema modelu NRTL s parametrima navedenim u tablici 10.



Slika 144 Sustav voda (1) – PEG1540 (2) – AMS (3). Ravnoteža kapljevina-kapljevina. Usporedba eksperimentalnih podataka (zelene točke i linije) i računa (crne linije) prema Pitzerovu modelu s parametrima navedenim u tablici 10.



Slika 15 Sustav voda (1) – PEG2000 (2) – AMS (3). Ravnoteža kapljevina-kapljevina. Usporedba eksperimentalnih podataka (plave točke i linije) i računa (crne linije) prema Pitzerovu modelu s parametrima navedenim u tablici 10.

Iz slike 13 vidljivo je da modificirani model NRTL prilikom opisa ravnoteže polimera veće molekulske mase naglašava odstupanja primijećena u sustavu s polimerom molekulske mase na kojoj su parametri optimirani.

Usporedbom rezultata s eksperimentalnim podacima za PEG1540 i PEG2000 vidljivo je da Pitzerov model podatke opisuje sa sličnom (ne)uspješnosti kao i u slučaju s PEG1000 na temelju kojeg su parametri optimirani. Model, ponovo, relativno dobro opisuje sastav faze bogatije polietilenglikolom, dok je za fazu bogatijom soli pogreška, opet, znatna. Predviđeno je znatno veće područje mješljivosti, a opis nagiba veznih linija bližih kritičnoj točki točniji je od opisa nagiba udaljenijih. Karakteristična odstupanja modela očito su svojstvena skupu parametara određenom regresijom u ovom radu. Regresijom parametara na pouzdanijem skupu podataka sa više eksperimentalnih točaka za više molekulskih masa polietilenglikola vjerojatno bi se dobili prikladniji parametri modela.

Usporedbom rezultata Pitzerova modela za sustav PEG1540 sa sustavom PEG2000 može se primijetiti da je pogreška modela veća za PEG2000. Navedeni rezultati mogu se protumačiti time da su parametri točniji za sustav s molekulskom masom polimera koja je bliža onoj na kojoj su parametri određeni. Točnost pretpostavke gubljenja točnosti sa "odmakom" molekulske mase ustvari nije toliko nevjerojatna jer se, unatoč svođenju međudjelovanja u sustavu na segmente, radi o ekstrapolaciji podataka na komponentu veće molekulske mase. Navedene pretpostavke ne mogu se uzeti kao konačni zaključak – pretpostavku o neovisnost parametara o molekulskoj masi polimera trebalo bi potvrditi, ili pobiti, proračunom ravnoteže kapljevina-kapljevina za još nekoliko sustava različite molekulske mase, npr. na sustavu sa PEG-om znatno manje i znatno veće molekulske mase.

4.6. Primjenjivost empirijskog modela

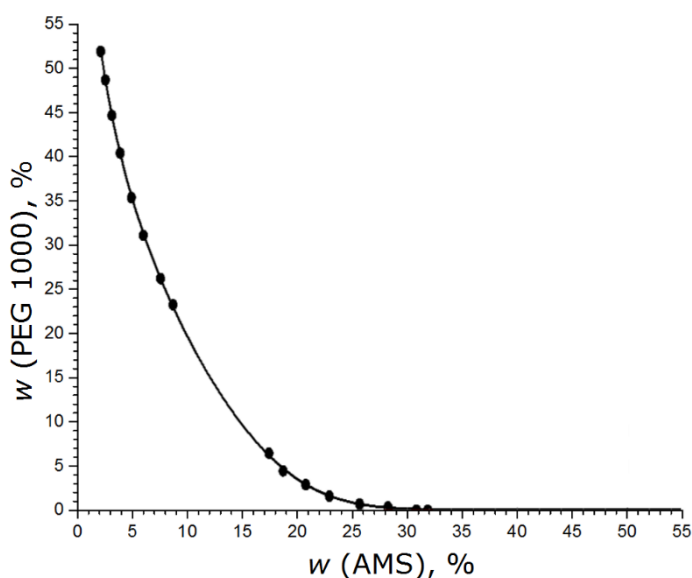
Kao što je rečeno u odjeljku 3.5., zadovoljavajući opis fazne ravnoteže može se postići primjenom empirijskih matematičkih modela bez termodinamičkog opisa sustava. Pošto je domet takvih modela ograničen samo na reprodukciju eksperimentalnih podataka i nije u mogućnosti predviđati utjecaj promjene podataka, u ovom odjeljku prikazat će se rezultati regresije parametara za polietilenglikole različitih molarnih masa.

Binodalne krivulje opisane su pomoću empirijske funkcije po Merchuku, a rezultati regresije prikazani su u tablici 13.

Tablica 13 Rezultati regresije parametara empirijske funkcije po Merchuku za sustav voda (1) – PEG (2) – AMS (3)

| Merchuk | PEG 1000 | PEG 1540 | PEG2000 |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| a | 1,0621 | 1,1153 | 1,0209 |
| b | -4,8357 | -5,4102 | -5,1537 |
| c | 156,62 | 259,32 | 339,51 |
| OF_M | $1,4978 \times 10^{-3}$ | $3,2859 \times 10^{-3}$ | $1,4504 \times 10^{-3}$ |

Kako je Merchukova jednadžba funkcija koja opisuje jednadžbu krivulje koja prolazi kroz točke eksperimentalnih ravnotežnih sastava, u slučaju konzistentnih eksperimentalnih podataka izračunata binodalna krivulja izvrsno opisuje eksperimentalne podatke (slika 16).

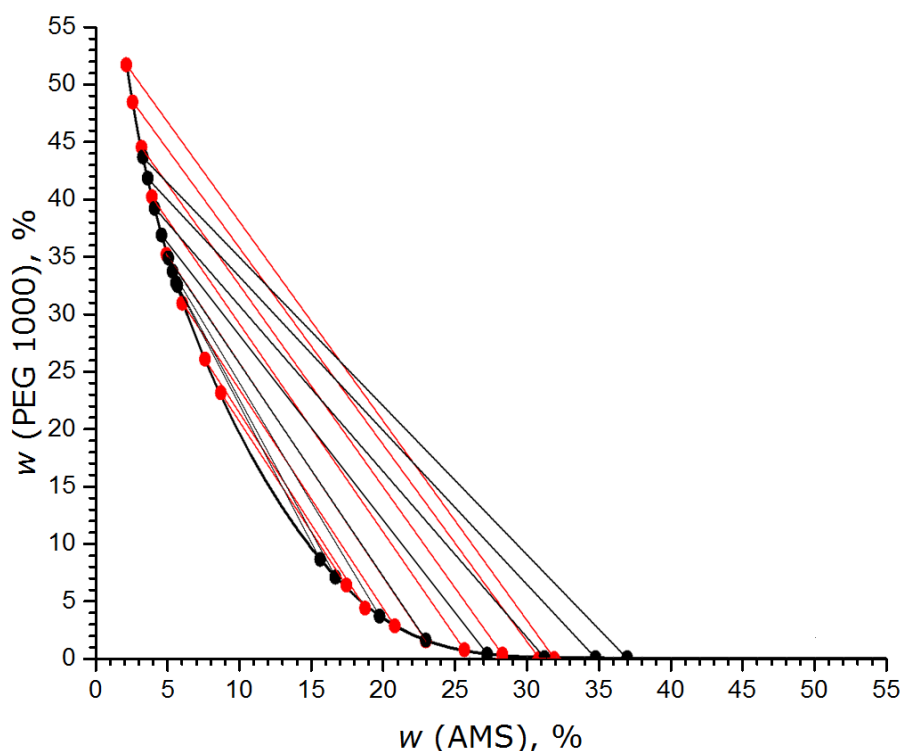


Slika 16 Eksperimentalni podaci za sustav voda (1) – PEG1000 (2) – AMS (3) (•) i binodalna krivulja opisana Merchukovom jednadžbom (linija).

Tablica 14 Rezultati regresije parametara Othmer-Tobiasova izraza za nagib veznih linija za sustav voda (1) – PEG1000 (2) – AMS (3) (PEG1000 prema podacima Voros i sur.⁸, PEG1000* prema istim podacima bez podataka dviju veznih linija najudaljenijih od kritične točke)

| Othmer-Tobias | PEG 1000 | PEG 1000* |
|---------------|----------|-----------|
| k_1 | 14,158 | 4,4908 |
| n | 0,06725 | 0,33999 |
| OF_{OT} | 5,2433 | 0,59571 |

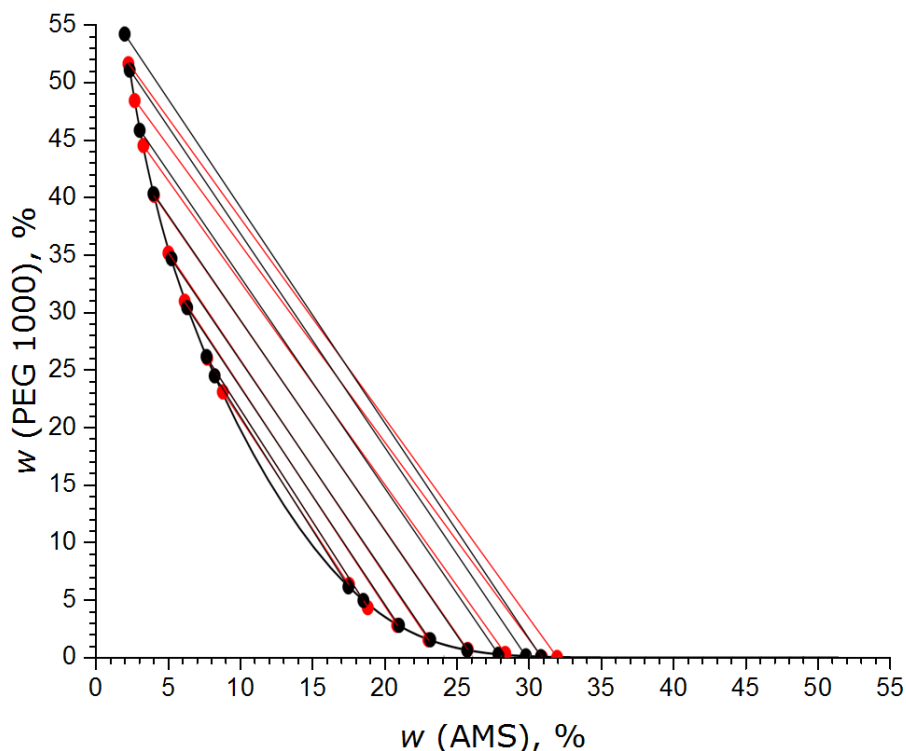
U kombinaciji s Merchukovom jednadžbom, Othmer-Tobiasov izraz omogućuje opis ravnoteže kapljevina-kapljevina uz poznavanje parametara modela određenih pri istim uvjetima i za točno taj sustav.



Slika 17 Binodalna krivulja, modelne (crno) i eksperimentalne (crvene) vezne linije za sustav voda (1) – PEG1000 (2) – AMS (3) prema podacima Voros i sur.⁸

Slika 17 pokazuje da Merchukova jednadžba odlično opisuje binodalnu liniju, no vidljivo je da Othmer-Tobiasov izraz za vezne linije znatno odstupa. Uzrok odstupanja je to što eksperimentalni podaci Vorosa i sur.⁸ (tablica 5) za dvije vezne linije najudaljenije od kritične točke za ravnotežni udio PEG-a u vodenoj fazi imaju 0,00 %. Jednadžbe empirijskog modela nisu u mogu matematički opisati da funkcija za različite vrijednosti x-osi poprma istu vrijednost y-osi (= 0).

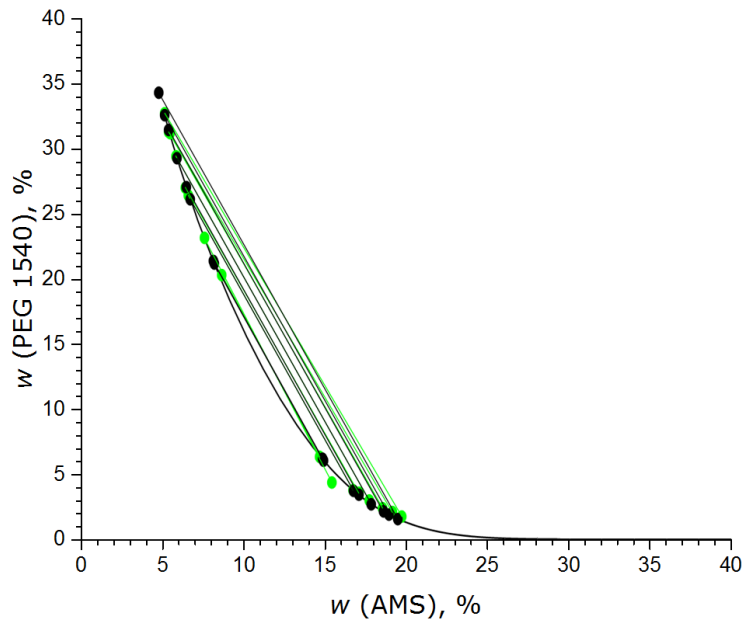
Regresija parametara empirijskog modela ponovljena je bez podataka dviju veznih linija najudaljenijih od kritične točke, a novi parametri dani su u tablici 14, u stupcu naslovljenom s PEG*. Već iz vrijednosti funkcije cilja OF_{OT} vidljivo je postignuto znatno poboljšanje modela, a to prikaz rezultata na slici 18 dodatno potvrđuje.



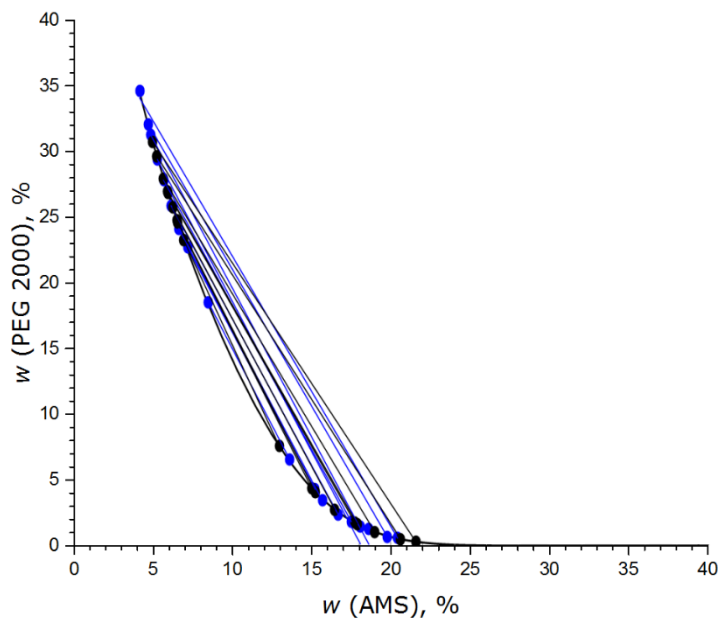
Slika 18 Binodalna krivulja, modelne (crno) i eksperimentalne (crvene) vezne linije za sustav voda (1) – PEG1000 (2) – AMS (3). Parametri empirijskog modela određeni su regresijom prema podacima Voros i sur⁸. bez podataka dviju veznih linija najudaljenijih od kritične točke

Tablica 15 Rezultati regresije parametara Othmer-Tobiasova izraza za nagib veznih linija za sustav voda (1) – PEG1540 (2) – AMS (3) i voda (1) – PEG2000 (2) – AMS (3)

| OT | PEG 1540 | PEG 2000 |
|-----------|-----------------|-----------------|
| k_1 | 3,6484 | 10,206 |
| n | 0,42181 | 0,10710 |
| OF_{OT} | 0,69305 | 2,4514 |



Slika 19 Binodalna krivulja, modelne (crno) i eksperimentalne (zeleno) vezne linije za sustav voda (1) – PEG1540 (2) – AMS (3)



Slika 20 Binodalna krivulja, modelne (crno) i eksperimentalne (plave) vezne linije za sustav voda (1) – PEG2000 (2) – AMS (3)

Iz slike 19 i 20 vidljivo je da empirijski model dobiven kombiniranjem Merchukove jednadžbe za opis binodalne krivulje s Othmer-Tobiasovim izrazom za nagib veznih linija vrlo dobro opisuje eksperimentalne podatke. Ipak, važno je još jednom napomenuti da parametri određeni ovim empirijskim modelom opisuju upravo taj sustav i nijedan drugi – npr. poznavanjem parametara određenih za ravnotežu kapljevina-kapljevina za sustav voda – PEG1000 – AMS model nije u mogućnosti opisati sustav voda – PEG2000 – AMS.

5. ZAKLJUČAK

Prikazani su rezultati regresije parametara empirijskog modela i dva modela koeficijenta aktivnosti – modificiranog modela NRTL i modificiranog Pitzerovog virijalnog modela. Parametri za sustav voda – PEG i voda – amonijev sulfat određeni su na osnovi literaturnih eksperimentalnih podataka za dvokomponentne sustave. Parametri modela za par komponenata PEG – amonijev sulfat određeni su na osnovi literaturnih eksperimentalnih podataka o ravnoteži kapljevina-kapljevina za trokomponentni sustav voda - PEG1000 – AMS pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 25 °C. Dobiveni parametri ukazuju da modeli vrlo dobro opisuju vladanje dvokomponentnih sustava.

Na primjeru regresijskog postupka prikazano je upotrijebljena kombinacija optimizacijskih algoritama funkcionira vrlo dobro. Rezultat genetskog algoritma (koji pretražuje čitav prostor domene) daje rezultat koji je dobra inicijacija za egzaktne algoritme. Algoritam po Nelder-Meadu, odnosno Levenberg-Marquardt dodatno poboljšava vrijednosti parametara i smanjuje vrijednost funkcije cilja. Međutim, potrebno je spomenuti da kriterij slaganja modela i eksperimentalnih podataka ne mora nužno dati parametre koji imaju najviše fizičkog smisla.

Proveden je proračun ravnoteže kapljevina-kapljevina. Rezultati ukazuju, da unatoč svoj pažnji posvećenoj prilikom razvoja metodologije i regresije parametara, dolazi do odstupanja modela od eksperimentalnih podataka. Modeli procjenjuju da je veličina dvofaznog područja manja u odnosu na eksperimentalne rezultate. Prilikom opisa ravnoteže polimera veće molekulske mase modeli naglašavaju odstupanja primijećena u sustavu s polimerom molekulske mase na kojoj su parametri optimirani. Modificirani Pitzerov virijalni model pokazao se prikladniji i prilikom predviđanja ravnoteže sustava neovisno o molekulskoj masi polimera.

Pretpostavku da su parametri modela točniji za sustav s molekulskom masom polimera koja je bliža molekulskoj masi na kojoj su parametri određeni trebalo bi ispitati proračunom ravnoteže za još nekoliko sustava različite molekulske mase. Bilo bi preporučljivo testirati uspješnost parametara koji su funkcijom cilja u dvokomponentnim sustavima bili procijenjeni kao lokalni, a ne kao globalni optimalni – možda bi urodili boljim opisom ravnoteže u trokomponentnom sustavu. Regresijom parametara na pouzdanijem skupu podataka s više eksperimentalnih točaka za više molekulskih masa polietilenglikola vjerojatno bi se dobili prikladniji parametri modela.

Rezultati empirijskog modela dobivenog kombiniranjem Merchukove jednadžbe za opis binodalne krivulje i Othmer-Tobiasova izraza za nagib veznih linija neupitno su pokazali sposobnost opisa fazne ravnoteže – no nemogućnost predviđanja utjecaja promjene podataka ograničava mogućnost inženjerske primjene ovog modela.

6. POPIS SIMBOLA

Latinična slova

| | | |
|----------------------|--|---------------------------------------|
| <i>A</i> | Debye-Hückelova konstanta | (-) |
| <i>B</i> | parametar virijalnog modela | (-) |
| <i>B'</i> | parametar virijalnog modela | (-) |
| <i>C</i> | konstanta modificiranog modela NRTL | (-) |
| <i>C</i> | parametar virijalnog modela | (-) |
| <i>C^Y</i> | parametar virijalnog modela | (-) |
| <i>C^ϕ</i> | parametar virijalnog modela | (-) |
| <i>D</i> | dielektrična konstanta otopine | (-) |
| <i>F</i> | funkcija cilja | (-) |
| <i>G</i> | energijski parametar modela NRTL | (-) |
| <i>G</i> | Gibbsova energija | (J) |
| <i>I</i> | ionska jakost otopine | (mol/dm ³) |
| <i>M</i> | molekulska masa tvari | (kg/mol) |
| <i>N_A</i> | Avogadrova konstanta | (mol ⁻¹) |
| <i>R</i> | opća plinska konstanta | (JK ⁻¹ mol ⁻¹) |
| <i>S</i> | entropija | (J/K) |
| <i>T</i> | temperatura | (K) |
| <i>U</i> | unutrašnja energija | (J) |
| <i>V</i> | volumen | (m ³) |
| <i>X</i> | hipotetski efektivni udio segmenata | (-) |
| <i>Z</i> | nabojni broj iona | (-) |
| <i>a</i> | aktivnost | (-) |
| <i>a</i> | najbliža udaljenost između dva iona | (m) |
| <i>a</i> | parametar Merchukove jednadžbe | (-) |
| <i>b</i> | Debye-Hückelova konstanta | (-) |
| <i>b</i> | parametar Merchukove jednadžbe | (-) |
| <i>c</i> | molalitet tvari | (mol/kg) |
| <i>c</i> | parametar Merchukove jednadžbe | (-) |
| <i>d</i> | gustoća smjese otopala | (kg/m ³) |
| <i>e</i> | naboj elektrona | (C) |
| <i>f</i> | funkcija definirana unutar modela NRTL | (-) |
| <i>g</i> | segmentna interakcijska energija | (J/mol) |
| <i>k</i> | Boltzmannova konstanta | (J/K) |
| <i>k₁</i> | parametar Othmer-Tobiasova izraza | (-) |
| <i>m</i> | masa | (kg) |
| <i>n</i> | količina tvari | (mol) |
| <i>n</i> | parametar Othmer-Tobiasova izraza | (-) |
| <i>n_r</i> | ukupni broj segmenata u sustavu | (mol) |
| <i>n_p</i> | stupanj polimerizacije | (-) |
| <i>n_q</i> | broj efektivnih segmenata svih vrsta u sustavu | (mol) |
| <i>nk</i> | brojnost komponenti | (-) |
| <i>np</i> | brojnost eksperimentalnih podataka | (-) |
| <i>p</i> | tlak | (Pa) |
| <i>q</i> | broj efektivnih segmenata polimera | (-) |

| | | |
|-----|------------------------------------|-----------------------|
| r | broj segmenata po molekuli | (-) |
| v | molarni volumen | (m ³ /mol) |
| w | maseni udio | (-) |
| x | molni udio | (-) |
| z | molni udio (u sustavu kao cjelini) | (-) |

Grčka slova

| | | |
|-----------------|---|----------------------|
| a | faktor neslučajnosti (parametar modela NRTL) | (-) |
| a | parametar virijalnog modela | (-) |
| β | parametar modificiranog modela NRTL | (-) |
| β | parametar virijalnog modela | (-) |
| γ | koeficijent aktivnosti | (-) |
| γ | masena koncentracija | (kg/m ³) |
| ε | dielektričnost medija | (F/m) |
| ε_0 | dielektričnost vakuuma | (F/m) |
| ϕ | segmentni udio | (-) |
| ϕ' | volumni udio otapala u otopini bez prisustva soli | (-) |
| θ | efektivni udio segmenta | (-) |
| κ | inverzna Debyeova duljina | (m ⁻¹) |
| λ | parametar virijalnog modela | (-) |
| μ | kemijski potencijal | (J/mol) |
| μ | parametar virijalnog modela | (-) |
| μ^\ominus | standardni kemijski potencijal | (J/mol) |
| ν | stehiometrijski koeficijent | (-) |
| ρ | gustoća | (kg/m ³) |
| τ | parametar modela NRTL | (-) |
| ψ | udio kapljevite faze I u sustavu | (-) |

Nadoznake

| | |
|------|--------------------------|
| I | oznaka faze sustava |
| II | oznaka faze sustava |
| comb | kombinatorni doprinos |
| calc | izračunato |
| exp | eksperimentalno određeno |
| E | eksczes veličina |
| F | ukupni sastav sustava |
| LR | doprinos dugog doseg |
| ref | referentno stanje |
| SR | doprinos kratkog doseg |

Podoznake

| | |
|------------|-----------------|
| D | donja faza |
| E | ekstraktna faza |
| G | gornja faza |
| R | rafinatna faza |
| a, a', a'' | anion |

| | |
|------------|--|
| c, c', c'' | kation |
| ca | sol |
| i, j | općenite oznake pojedine tvari u sustavu ili oznake za ion |
| m | neutralna tvar |
| uk | ukupno |
| rel | relativno |

Posebne oznake

| | |
|-----|---------------------------------|
| AMS | amonijev sulfat |
| KT | kritična točka |
| LLE | ravnoteža kapljevina-kapljevina |
| OF | funkcija cilja |
| PEG | polietilenglikol |

7. LITERATURA

- [1] Chiang, H. L., Wang, S. S., Extractive partition of L-aspartase and fumarase from *Escherichia coli* using aqueous polyethylene glycol-ammonium sulfate systems, *Biotechnol. Tech*, **2** (1988) 283-288.
- [2] Haghtalab, A., Mokhtarani, B., Maurer, G., Experimental results and thermodynamic modeling of the partitioning of lysozyme, bovine serum albumin, and α -amylase in aqueous two-phase systems of PEG and (K_2HPO_4 or Na_2SO_4), *J. Chem. Eng. Data*, **48** (2003) 1170-1177.
- [3] Shkinev, V. M., Molochnikova, N. P., Zvarova, T. I., Spivakov, B. Y., Myasoedov, B. F., Zolotov, Y. A., Extraction of complexes of lanthanides and actinides with Arsenazo III in an ammonium sulfate-poly (ethylene glycol)-water two-phase system, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **88** (1985) 115-120.
- [4] Chen, C. C., Britt, H. I., Boston, J. F., Evans, L. B., Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems, *AIChE J.*, **28** (1982) 588-596.
- [5] Wu, Y. T., Lin, D. Q., Zhu, Z. Q., Thermodynamics of aqueous two-phase systems—the effect of polymer molecular weight on liquid-liquid equilibrium phase diagrams by the modified NRTL model, *Fluid Phase Equilib.*, **147** (1998) 25-43.
- [6] Wu, Y. T., Lin, D. Q., Zhu, Z. Q., Mei, L. H., Prediction of liquid-liquid equilibria of polymer - salt aqueous two-phase systems by a modified Pitzer's virial equation, *Fluid Phase Equilib.*, **124** (1996) 67-79.
- [7] Gao, Y., Peng, Q., Li, Z., Li, Y., Thermodynamics of ammonium sulfate – polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part 1. Experiment and Correlation using extended UNIQUAC equation, *Fluid Phase Equilib.*, **63** (1991) 157-171.
- [8] Voros, N., Proust, P., Fredenslund, A., Liquid-liquid phase equilibria of aqueous two-phase systems containing salts and polyethylene glycol, *Fluid Phase Equilib.*, **90** (1993) 333-353.
- [9] Khayati, G., Daghbandan, A., Gilvari, H., Pheyz-Sani, N., Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol 4000 and two different salts of ammonium, *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, **3** (2011) 96-98.
- [10] Wu, Y. T., Zhu, Z. Q., Lin, D. Q., Li, M., Modeling of liquid-liquid equilibrium of polyethylene glycol-salt aqueous two-phase systems – the effect of partial dissociation of the salt, *Fluid Phase Equilib.*, **154** (1999) 109-122.
- [11] Chen, J., Spear, S. K., Huddleston, J. G., Rogers, R. D., Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media, *Green Chem.*, **7** (2005) 64-82.
- [12] Rogošić, M., *Kemijsko-inženjerska termodinamika, nastavni tekstovi*, FKIT, Zagreb, 2013.
- [13] Pitzer, K. S., Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, *J. Chem. Phys.*, **77** (1973) 268-277.
- [14] Flory, P. J., Thermodynamics of high polymer solutions, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 660
- [15] Huggins, M. L., Solutions of long chain compounds, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 440

- [16] Abrams, D. S., Prausnitz, J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AICHE J.*, **21** (1975) 116-128
- [17] Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M., Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixture, *AICHE J.*, **21** (1975) 1086-1099
- [18] Renon, H., Prausnitz, J. M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AICHE J.*, **14** (1968) 135-144.
- [19] Chen, C. C., Britt, H. I., Boston, J. F., Evans, L. B., Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems, *AICHE J.*, **28** (1982) 588-596.
- [20] Chen, C. C., Evans, L. B., A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems, *AICHE J.*, **32** (1986) 444-454.
- [21] Wu, Y. T., Zhu, Z. Q., Lin, D. Q., Li, M., A modified NRTL equation for calculation of phase equilibrium of polymer solution, *Fluid Phase Equilib.*, **121** (1996) 125-139.
- [22] Fowler, R. H., Guggenheim, E. A., *Statistical Thermodynamics*, pogl. 9., Cambridge Univ. Pres, Cambridge (1949)
- [23] Harvey, A. H., Prausnitz, J. M., Dielectric constants of fluid mixtures over a wide range of temperature and density, *J. Sol. Chem.*, **16** (1987) 857-869.
- [24] Bawendi, M. G., Freed, K. F., Systematic corrections to Flory-Huggins theory: Polymer-solvent-void systems and binary blend-void systems, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 2741-2756.
- [25] Li, M., Zhu, Z. Q., Wu, Y. T., Lin, D. Q., Measurement of phase diagrams for new aqueous two-phase systems and prediction by a generalized multicomponent osmotic virial equation, *Chem. Eng. Sci.*, **53**. (1998) 2755-2767.
- [26] Cardoso, M. J. D. M., O'Connell, J. P., Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **33** (1987) 315-326.
- [27] Grossmann, C., Zhu, J., Maurer, G., Phase equilibrium studies on aqueous two-phase systems containing amino acids and peptides, *Fluid Phase Equilib.*, **82** (1993) 275-282.
- [28] Štern, I., Rogošić, M., Gusić, I., Pintarić, B.: *Termodinamika realnih sustava, vježbe*, FKIT, Zagreb, 2005.
- [29] Lin, D. Q., Mei, L. H., Zhu, Z. Q., Han, Z. X., An improved isopiestic method for measurement of water activities in aqueous polymer and salt solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **118** (1996) 241-248.
- [30] Ochs, L. R., Kabiri-Badr, M., Cabezas, H., An improved isopiestic method to determine activities in multicomponent mixtures, *AICHE J.*, **36** (1990) 1908-1912.
- [31] Ninni, L., Camargo, M. S., Meirelles, A. J. A., Water activity in poly (ethylene glycol) aqueous solutions, *Thermochim. acta*, **328** (1999) 169-176.
- [32] Robinson, R. A., Stokes, R. H., *Electrolyte Solutions*, Butterworth Scientific Publications, London (1955)
- [33] Merchuk, J. C., Andrews, B. A., Asenjo, J. A., Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.*, **711** (1998) 285-293.

- [34] Othmer, D., Tobias, P., Liquid-liquid extraction data-the line correlation, Ind. Eng. Chem., **34** (1942) 693-696.
- [35] <http://www.zemris.fer.hr/~golub/ga/studenti/prokopec/diplomski.htm> (pristup 12. rujna 2016.)
- [36] Maretić, D., Razvoj matematičkog modela kontinuirane separacije BS albumina ekstrakcijom u vodenom dvofaznom sustavu, Diplomski rad, FKIT, Zagreb (2004)
- [37] http://www.scholarpedia.org/article/Nelder-Mead_algorithm (pristup 12. rujna 2016.)
- [38] <http://users.ics.forth.gr/~lourakis/levmar/levmar.pdf> (pristup 12. rujna 2016.)
- [39] <http://people.duke.edu/~hpgavin/ce281/lm.pdf> (pristup 12. rujna 2016.)

8. ŽIVOTOPIS

Leonard Bauer rođen je u Zagrebu 16. travnja 1992. U Vrbovcu je pohađao II. Osnovnu školu Vrbovec, a zatim i Srednju školu Vrbovec, gdje je upisao i završio smjer opće gimnazije. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo, upisao je 2011 godine. Završni rad pod naslovom „Eutektici masnih kiselina kao fazno primjenjivi materijali za pohranu topline“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Marka Rogošića obranio je 2014. godine. Na Fakultetu je iste godine upisao sveučilišni diplomski studij Kemijskog inženjerstva, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. Posterskim priopćenjem na temu „*Modeliranje ravnoteže kapljevina-kapljevina u vodenom dvofaznom sustavu*“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Marka Rogošića sudjelovao je na XI. Susretu mladih kemijskih inženjera. Tijekom petomjesečne Erasmus+ stručne prakse u „*Laboratoire de Génie Chimique*“, INPT; Toulouse, Francuska, radio je na praksi pod naslovom „*An organic synthesis as a study case for application of a methodology for discriminatin of chemical kinetic models via model-based experimental design*“.