# Usporedba utjecaja mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem

**Pažin, Anđela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:423203

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# USPOREDBA UTJECAJA MEHANIČKOG MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM

**DIPLOMSKI RAD**

**ANĐELA PAŽIN**
**Matični broj: 186**

**Split, listopad 2018.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**
**DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**
**SMIJER: MATERIJALI**

# USPOREDBA UTJECAJA MEHANIČKOG MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM

**DIPLOMSKI RAD**

**ANĐELA PAŽIN**
**Matični broj: 186**

**Split, listopad 2018.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**
**MATERIALS**

# COMPARISON OF THE EFFECT OF MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATON ON NUCLEATION KINETICS OF BORAX IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER

**DIPLOMA THESIS**

**ANĐELA PAŽIN**
**Parent number: 186**

**Split, October 2018**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Sveučilište u Splitu**
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**
**Diplomski sveučilišni studij kemijske tehnologije**
**Smjer: Materijali**
**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo
**Tema rada je prihvaćena** 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 29. 11. 2017.
**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić

# USPOREDBA UTJECAJA MEHANIČKOG MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM

Anđela Pažin, 186

**Sažetak:**

Osnovni zadatak ovog rada bio je ispitati te usporediti utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem. U kristalizatoru s miješanjem ispitivanja su se provodila pri trima različitim brzinama vrtnje miješala, dok se ispitivanje utjecaja ultrazvuka na kinetiku nukleacije izvršilo pri trima različitim amplitudama ultrazvuka. Eksperimenti su se provodili u kristalizatoru laboratorijskog mjerila, volumena 2,14 $dm^3$, u kojem se matična otopina hladila linearnom brzinom od 6 °C $h^{-1}$. U prvom dijelu rada, za primijenjene brzine vrtnje miješala ($N$ =100 -350 o. $min^{-1}$) te amplitude ultrazvuka ($A$ = 20 - 40 %), vizualno je određivana širina metastabilnih zona matičnih otopina zasićenih u temperaturnom području od 20 do 35 °C. Na temelju rezultata o širinama metastabilnih zona pri ispitivanim procesnim uvjetima, primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija određen je dominantni nukleacijski mehanizam, a potom su izračunate i uspoređene brzine nukleacije. Na temelju vrijednosti brzina nukleacije pretpostavljene su karakteristike konačnog produkta kristalizacije s obzirom na veličinu kristala. Odstupanja od predviđenih pretpostavki prisutna su u onim sustavima u kojima nije bilo postignuto stanje potpune suspenzije. S obzirom da niti u jednom sustavu s ultrazvučni djelovanjem nije postignuto ovo stanje, preporuča se kristalizaciju boraksa uz ultrazvučno djelovanje provoditi u kombinaciji s mehaničkim miješanjem.

**Ključne riječi:** boraks, kinetika nukleacije, amplituda ultrazvuka, brzina vrtnje miješala

**Rad sadrži:** 73 stranica, 29 slika, 4 tablica, 1 priloga, 27 literaturnih reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**
1. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić – član-mentor

**Datum obrane:** 31. 10. 2018.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**DIPLOMA THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology Split**
**Graduate study of Chemical Technology**

**Scientific area:** Technical Sciences
**Scientific field:** Chemical Engineering
**Thesis subject was approved** by Faculty Council of Chemistry and Technology session no. 3 (29. 11. 2017.)
**Mentor:** Marija Ćosić, PhD, associate prof..

# COMPARISON OF THE EFFECT OF MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATON ON NUCLEATION KINETICS OF BORAX IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER

Anđela Pažin, 186

**Abstract:**

The basic assignment of this study was to investigate and compare the effect of mechanical mixing and ultrasonic irradiation on kinetics of borax nucleation in the batch cooling crystallizer. In the crystallizer with mechanical mixing, the experiments were performed at three different rotational speeds, while the experiments with ultrasound irradiation were performed at three different ultrasound amplitudes. The experiments were carried out in a laboratory scale crystallizer, with a volume of 2.14 $dm^3$, in which the mother liquor was cooled down by linear cooling of 6 °C $h^{-1}$. In the first part of the work, for the applied impeller rotational speeds ($N$ = 100 - 350 rpm) and ultrasound amplitudes ($A$ = 20 – 40 %), the metastable zones widths of the mother liquors saturated in the temperature range of 20 to 35 ° C were determined. Based on the results of metastable zones widths at the examined process conditions, using the Mersmann's nucleation criterion the dominant nucleation mechanism was determined and the values of nucleation rates were calculated. Also, the values of power consumption per unit mass of suspension saturated at 30 °C, at examined conditions were determined and compared. On the basis of values of nucleation rates, the characteristics of the final crystallization products were assumed regarding crystals size. Deviations from the predicted assumptions are present in those systems where the state of complete suspension has not been achieved. Since that this is the case inside the all of the systems with ultrasound irradiation, it is suggested to conduct crystallization of borax at applied mixing conditions but also to examine the nucleation kinetics of borax in the systems in which mixing and ultrasound are combined.
.

**Keywords:** borax, nucleation kinetics, ultrasound amplitude, impeller speed

**Thesis contains:**73 pages, 29 figures, 4 tables, 1 supplement, 27 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Nenad Kuzmanić PhD, full prof. chair person
2. Ivana Smoljko – PhD, assistant prof. member
3. Marija Ćosić – PhD, associate prof. member-supervisor

**Defence date:** 31th October 2018

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Ćosić u razdoblju od travnja do srpnja 2018.*

*Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na predloženoj temi, ukazanoj pomoći i brojnim savjetima koji su mi pomogli u izradi ovog rada.*

*Također zahvaljujem asistentici Sunčici Mileti dipl. ing., na pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Hvala mojim prijateljima koji su ispunili moj studentski život smijehom i radošću te se nadam da ćemo i dalje stvarati divne uspomene.*

*Na kraju, posebno hvala mojim roditeljima, braći i dragim osobama na bezuvjetnoj potpori, pomoći i razumijevanju tijekom cijelog studija.*

# ZADATAK

1. Provesti kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata u šaržnom kristalizatoru s miješanjem postupkom kontroliranog hlađenja iz otopina zasićenih u temperaturnom području od 20 do 35 °C. Kristalizaciju izvršiti pri brzinama vrtnje miješala od 100, 200 i 350 o. $min^{-1}$.

2. Provesti kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata u šaržnom kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem postupkom kontroliranog hlađenja iz otopina zasićenih u temperaturnom području od 20 do 35 °C. Kristalizaciju izvršiti pri amplitudama ultrazvuka od 20, 30 i 40 %.

3. Za zadane uvjete provedbe kristalizacije odrediti širinu metastabilne zone vizualnom metodom.

4. Odrediti količinu privedene snage po jediničnoj masi otopine zasićene pri 30 °C pri zadanim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka.

5. Odrediti dominantni nukleacijski mehanizam pri svim zadanim uvjetima mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija.

6. Izračunati brzinu nukleacije u ispitivani sustavima izraženu brojem nukleusa po jediničnom volumenu suspenzije u jediničnom vremenu.

7. Odrediti utjecaj brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na srednji maseni promjer kristala te standardnu devijaciju veličine kristala pri kristalizaciji iz otopine zasićene pri 30°C.

# SAŽETAK

Osnovni zadatak ovog rada bio je ispitati te usporediti utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem. U kristalizatoru s miješanjem ispitivanja su se provodila pri trima različitim brzinama vrtnje miješala, dok se ispitivanje utjecaja ultrazvuka na kinetiku nukleacije izvršilo pri trima različitim amplitudama ultrazvuka. Eksperimenti su se provodili u kristalizatoru laboratorijskog mjerila, volumena 2,14 $dm^3$, u kojem su se matična otopine hladila linearnom brzinom od 6 °C $h^{-1}$.

U prvom dijelu rada, za primijenjene brzine vrtnje miješala ($N$ =100 -350 o. $min^{-1}$) te amplitude ultrazvuka ($A$ = 20 - 40 %), vizualno je određivana širina metastabilnih zona korištenih matičnih otopina.

Na temelju rezultata o širinama metastabilnih zona pri ispitivanim procesnim uvjetima, primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija određen je dominantni nukleacijski mehanizam, a potom izračunate i uspoređene brzine nukleacije.

Na temelju vrijednosti brzina nukleacije pretpostavljene su karakteristike konačnog produkta kristalizacije s obzirom na veličinu kristala. Odstupanja od predviđenih pretpostavki prisutna su u onim sustavima u kojima nije bilo postignuto stanje potpune suspenzije. S obzirom da ni u jednom sustavu s ultrazvučni djelovanjem nije postignuto ovo stanje, preporuča se kristalizaciju boraksa provoditi u sustavu pri ispitivanim parametrima miješanja, ali i ispitati utjecaj kombiniranog djelovanja ultrazvuka i miješanja na kinetiku nukleacije boraksa.

***Ključne riječi:*** *boraks, kinetika nukleacije, amplituda ultrazvuka, brzina vrtnje miješala.*

# SUMMARY

The basic assignment of this study was to investigate and compare the effect of mechanical mixing and ultrasonic irradiation on kinetics of borax nucleation in the batch cooling crystallizer. In the crystallizer with mechanical mixing, the experiments were performed at three different rotational speeds, while the experiments with ultrasound irradiation were performed at three different ultrasound amplitudes. The experiments were carried out in a laboratory scale crystallizer, with a volume of 2.14 $dm^3$, in which the mother liquor was cooled down by linear cooling of 6 °C $h^{-1}$.

In the first part of the work, for the applied impeller rotational speeds ($N$ = 100 - 350 rpm) and ultrasound amplitudes ($A$ = 20 – 40 %), the metastable zones widths of the mother liquors saturated in the temperature range of 20 to 35 ° C were determined.

Based on the results of metastable zones widths at the examined process conditions, using the Mersmann's nucleation criterion the dominant nucleation mechanism was determined and the values of nucleation rates were calculated. Also, the values of power consumption per unit mass of suspension saturated at 30 °C, at examined conditions were determined and compared.

On the basis of values of nucleation rates, the characteristics of the final crystallization products were assumed regarding crystals size. Deviations from the predicted assumptions are present in those systems where the state of complete suspension has not been achieved. Since that this is the case inside the all of the systems with ultrasound irradiation, it is suggested to conduct crystallization of borax at applied mixing conditions but also to examine the nucleation kinetics of borax in the systems in which mixing and ultrasound are combined.

***Keywords***: *borax, nucleation kinetics, ultrasound amplitude, rotational rate of mechanical mixers.*

# SADRŽAJ


UVOD ..... 1
1. OPĆI DIO ..... 4
1.1. DINATRIJEV TETRABORAT DEKAHIDRAT ..... 2
1.1.1. Primjena dinatrijevog tetraborat dekahidrata ..... 4
1.2. KRISTALIZACIJA ..... 5
1.2.1. Topljivost anorganskih soli ..... 7
1.2.2. Teorija metastabilne zone ..... 9
1.2.3. NUKLEACIJA ..... 12
1.2.3.1. Homogena primarna nukleacija ..... 16
1.2.3.2. Heterogena primarna nukleacija ..... 18
1.2.3.3. Sekundarna nukleacija ..... 19
1.2.4. RAST KRISTALA ..... 20
1.2.5. STARENJE TALOGA ..... 21
1.3. MIJEŠANJE ..... 22
1.3.1. Miješanje suspenzija ..... 23
1.3.2. Vrste miješala i odabir ..... 24
1.3.3. Vodič za odabir miješala ..... 25
1.3.4. Snaga miješanja ..... 26
1.4. ULTRAZVUK ..... 29
1.4.1. Ultrazvučna kavitacija ..... 30
1.4.2. Ultrazvuk pri provedbi kristalizacije ..... 31
2. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 32
2.1. METODOLOGIJA ..... 33
2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta ..... 33
2.1.2. Provedba ispitivanja ..... 36
2.1.3. Priprema zasićene otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata ..... 36
2.1.4. Određivanje širine metastabilne zone otopine ..... 37
2.1.5. Određivanje raspodjele veličina kristala ..... 38
3. REZULTATI ..... 39
3.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa ... 40
3.2. Utjecaj amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone otopine boraksa .... 41
3.3. Usporedba širina metastabilnih zona u kristalizatoru s miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem ..... 42

3.4. Određivanje privedene snage miješanja i ultrazvuka tijekom procesa šaržne kristalizacije boraksa ..... 45
3.5. Određivanje dominantnog nukleacijskog mehanizma ..... 47
3.6. Brzine nukleacije u kristalizatoru s miješanjem i u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem ..... 49
3.7. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na srednji maseni promjer kristala ..... 52
4. RASPRAVA ..... 54
5. ZAKLJUČCI ..... 63
6. LITERATURA ..... 66
7. PRILOZI ..... 70
7. 1. Simboli ..... 71

# UVOD

Kristalizacija je jedna od osnovnih jedinična operacija kemijskog inženjerstva koja se koristi u mnogim industrijskim granama uključujući kemijsku, farmaceutsku i petrokemijsku industriju. Koristi se kao metoda pročišćavanja završnog produkta nekog procesa, u svrhu oporabe materijala, te proizvodnje različitih kemikalija. Jedna od velikih prednosti ovog procesa je ta što uz male energetske troškove može osigurati dobivanje produkta željenih karakteristika s obzirom na čistoću, oblik, veličinu, te raspodjelu veličina kristala. Ova jedinična operacija razmatra se kroz dva koraka: nukleaciju i rast kristala. Nužan preduvjet koji mora biti zadovoljen da bi do kristalizacije uopće došlo je postizanje prezasićenosti. Proces započinje u prezasićenoj otopini nukleacijom odnosno nastajanjem kristala, a nastavlja se rastom kristala Nukleacija se u kristalizatoru može pojaviti kao primarna i sekundarna. Primarna nukleacija nastaje u bistroj otopini u kojoj nema kristala, te se pojavljuje u dva oblika; kao homogena u odsutnosti bilo kakvih stranih čestica ili kao heterogena u slučaju kada u otopini postoji čvrsta faza (strana čestica). Sekundarna nukleacija, kao drugi oblik nukleacije, javlja se ukoliko su u otopini prisutni već postojeći kristali ili djelići kristala nastali uslijed loma ili habanja. Prava homogena nukleacija u praksi nije moguća, jer zahtjeva ultračistu otopinu i događa se pri velikim razinama prezasićenosti otopine, dok je heterogena nukleacija u praksi gotovo uvijek prisutna.

Jedan od značajnijih parametara za određivanje kinetike nukleacije u procesu kristalizacije je širina metastabilne zone. To je područje prezasićenosti otopine u kojem neće doći do nukleacije. Ova veličina, osim što određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije, također utječe i na rast odnosno raspodjelu veličina dobivenih kristala.

Kako se kristalizacija provodi u suspenziji vrlo je bitno odrediti utjecaj parametra miješala na ovaj proces. S druge strane, kako primjena ultrazvuka u različitim operacijama kemijskog inženjerstva privlači sve više pažnje zbog njegovog specifičnog i pozitivnog utjecaja na druge sustave cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj brzine vrtnje miješala ($N$ = 100 – 350 o. $min^{-1}$ ) i amplitude ultrazvuka ($A$ = 20 – 40 %) na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata, tj. boraksa pri različitim temperaturama zasićenja u području od 20 do 35°C. Boraks je prirodni mineral, sol borne kiseline, koja se za industrijsku i komercijalnu primjenu dobiva postupkom šaržne prekristalizacije rude tinkala ili kontinuiranim postupkom kristalizacije u vakuum kristalizatorima iz rude kernita. Ukoliko je cilj dobiti kristale boraksa

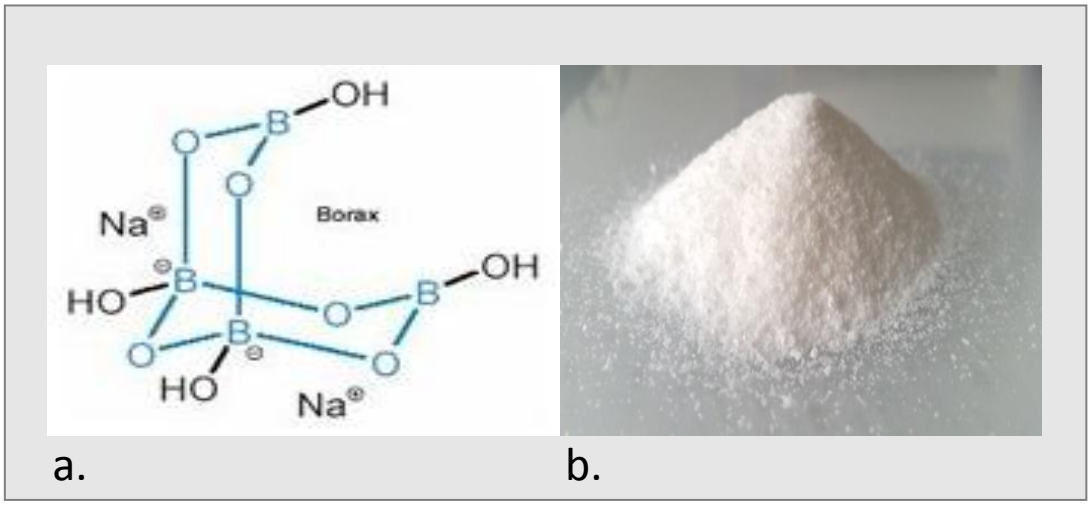
definirane čistoće, veličine i oblika, te željenu čistoću potrebno proces voditi pri pomno odabranim uvjetima.

Kako bi se sagledao utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa ispitan je utjecaj brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone, mehanizam i brzina nukleacije pri temperaturama zasićenja matične otopine zasićene u temperaturnom području od 20 do 35 °C. Također, iz otopine zasićene pri 30 °C određena je količina privedene snage po masi zasićene otopine kao i karakteristike produkata kristalizacije pri zadanim procesnim uvjetima.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. DINATRIJEV TETRABORAT DEKAHIDRAT

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) je jedan od najvažnijih kompleksnih borata, kojemu se anion sastoji od dvije $BO_3$ i dvije $BO_4$ grupe *(slika 1a).* Kristalizira obično u velikim monoklinskim prozirnim kristalima koji mogu biti bezbojni ili slabo plavkasti, odnosno zelenkasti. Pri temperaturi od 80 °C gubi osam molekula vode, a pri 350 °C gubi svu vodu[1]. Vodena otopina dinatrijevog tetraborat dekahidrata reagira lužnato.




***Slika 1. a)*** Struktura $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ ***b)*** Monoklinski kristali boraksa.[1]

Dinatrijev tetraborat dekahidrat poznat je pod komercijalnim nazivom boraks koji potječe od arapske riječi *buraq* što znači bijel *(slika 1b).* Boraks se izravno taloži u sušnim područjima isparavanjem vode u isprekidanim jezerima zvanima *playa*. Ta jezera nastaju u bezvodnim područjima slijevanjem voda s obližnjih planina tijekom kišnih perioda. Koncentracija bora u tim jezerima je iznimno velika, te tijekom njihovog presušivanja u sušnim razdobljima formiraju se kristali boraksa ili drugi minerali bora.[2]
Za komercijalnu primjenu dinatrijev tetraborat dekahidrat se dobiva postupkom šaržne prekristalizacije rude tinkala ili kontinuiranim postupkom kristalizacije u vakuum

kristalizatorima iz rude kernita. Osnovne fizikalne karakteristike dinatrijevog tetraborat dekahidrata mogu se vidjeti u *tablici 1*.

***Tablica 1.*** Osnovne fizikalne karakteristike dinatrijevog tetraborat dekahidrata

| | |
|---|---|
| Oblik | Kristaličan |
| Boja / sjaj | Proziran do bijel / staklast |
| Kristalni sustav | Monoklinski |
| Talište | 75 ℃ |
| Vrelište | 320 ℃ |
| pH otopine (20℃) | 9,2 |
| Topljivost (20˚C) | 49,8 kg $m^{-3}$ |
| Gustoća | 1700 kg $m^{-3}$ |
| Tvrdoća | 2,0 - 2,5 |

### 1.1.1. Primjena dinatrijevog tetraborat dekahidrata

Boraks ima jako veliku uporabu u kemijskim i biokemijskim laboratorijima gdje se koristi za dobivanje puferskih otopina, tj. radi gel elektroforeze DNK. Smjesa boraksa i amonijevog klorida koristi se u proizvodnji željeza i čelika. On smanjuje temperaturu taljenja neželjenih željeznih oksida te na taj način olakšava njihovo uklanjanje. U nekim zemljama, boraks se upotrebljava kao dodatak hrani pod oznakom E285 ali je u SAD-u zabranjen. Kao dodatak nalazi se u francuskom i iranskom kavijaru. Borna kiselina, natrijev borat i natrijev perborat imaju približno istu smrtnu dozu za ljude od 0,1 do 0,5 g/kg tjelesne težine. Ove supstance su otrovne za sve ljudske ćelije te se veoma sporo izlučuju iz organizma putem bubrega. Trovanje bubrega boraksom je veoma opasno zbog degeneracije masnoća iz jetre, cerebralnog edema i gastroenteritisa.[3] Najveći proizvođač borata je SAD zahvaljujući velikim nalazištima u Kalifoniji.

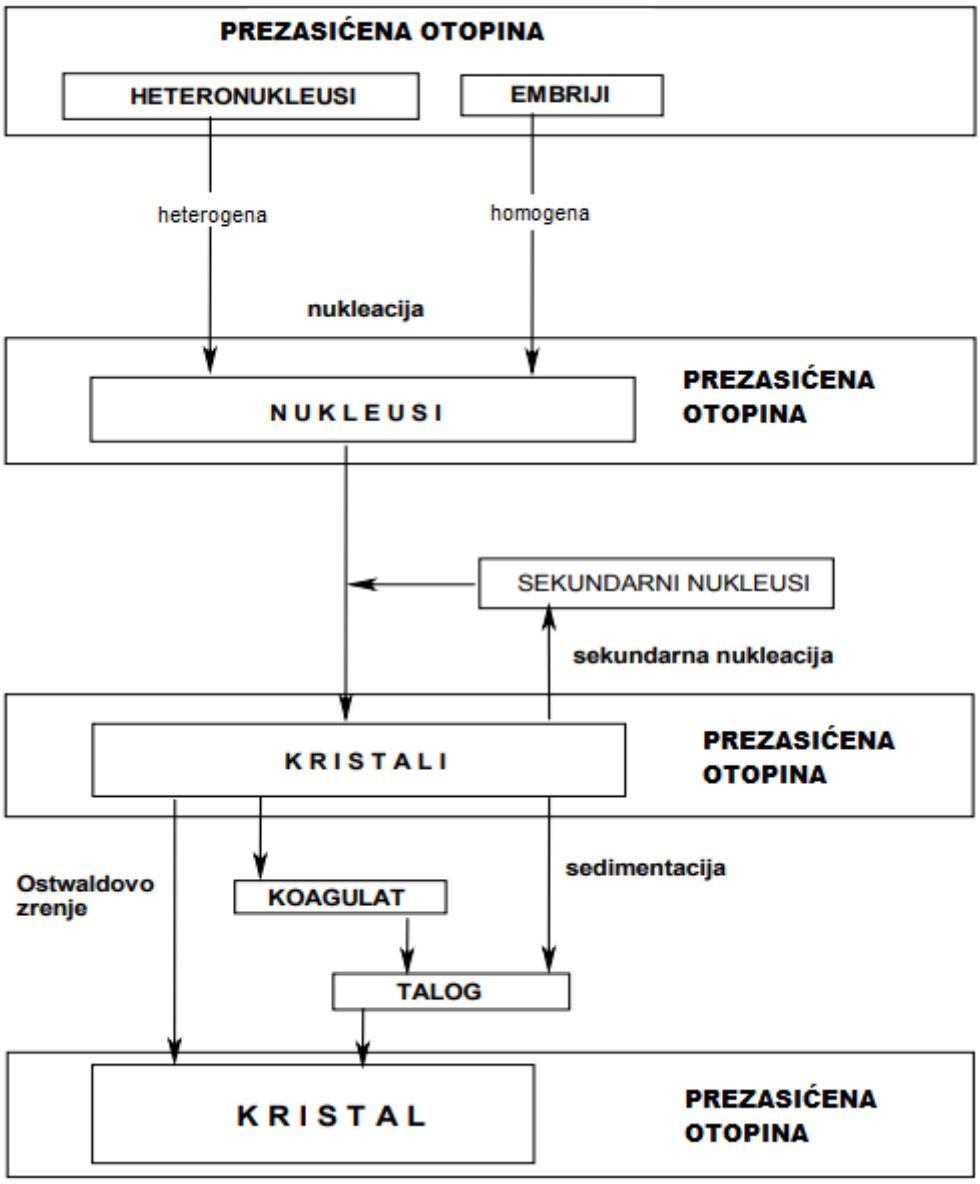
## 1.2. KRISTALIZACIJA

Kristalizacija je jedna od osnovnih jediničnih operacija u kemijskom inženjerstvu kojoj je osnovna svrha izdvajanje čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze.[4] U kemijskoj industriji koristi se u svrhu proizvodnje kemikalija, kao jedna od metoda oporabe vrijednih materijala te za pročišćavanje završnog produkta nekog procesa. Kako bi došlo do kristalizacije sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti, dakle mora postojati pokretačka sila koja je obično izražena kao razlika koncentracije otopine i ravnotežne koncentracije. S obzirom na način postizanja prezasićenosti razlikuje se:

- kristalizacija hlađenjem,
- kristalizacija isparavanjem otapala,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizacija isoljavanjem (dodavanje tvari koje sadržava zajednički ion kao i tvar koja kristalizira),
- kristalizacija uz kemijsku reakciju, tzv. precipitacija,
- kristalizacija iz talina.[5]

Jednostavni prikaz procesa kristalizacije može se vidjeti na Nielsenovoj shemi (*slika 2*), gdje u prezasićenoj (nestabilnoj) otopini nastankom heteronukleusa, tj. nukleacijom na česticama nečistoća dolazi do heterogene nukleacije ili stvaranjem embrija do homogene nukleacije.[6] Proces se nastavlja tako što stvoreni nukleusi započinju rasti te nastaju kristali. Rast kristala opisuje se promjenom neke karakteristične dimenzije kristala s vremenom, a pošto se radi o slijednim procesima, najsporiji korak kontrolira ukupnu brzinu rasta. Brzinu rasta kristala kao vremenski ovisan proces, određuju dostupna površina za rast kristala te veličina čestica u ovisnosti o prezasićenosti otopine. Stvaranjem kristala u sustavu inducira se naknadna nukleacija kojom dolazi do

stvaranja, tzv. sekundarnih nukleusa. Na kraju, ukoliko nastali kristali ostanu određeno vrijeme u kontaktu s matičnom otopinom dolazi do, tzv. starenja kristala. Ukoliko dođe do navedenog procesa dolazi do promjene fizičkih i kemijskih svojstava kristala u smjeru povećanja njihove veličine i stabilnosti jer se proces odvija u uvjetima bliskim ravnotežnim.




***Slika 2.*** Nielsen-ova shema procesa kristalizacije.

### 1.2.1. Topljivost anorganskih soli

Topljivost čvrste tvari u otapalu predstavlja maksimalnu količinu te tvari koja se može otopiti u određenoj količini otapala pri danim uvjetima te najčešće ovisi o temperaturi. Otopina koja se dobije pri takvim uvjetima naziva se zasićenom i u njoj je postignuto stanje termodinamičke ravnoteže pri čemu je brzina otapanja čvrste tvari jednaka brzini njezine prekristalizacije. Općenito, otopina predstavlja smjesu dvije ili više komponenata, pomiješanih u stanju molekulske disperzije. Ona komponenta koja se nalazi u otopini u većoj količini predstavlja otapalo dok se ostale komponente nazivaju otopljenim tvarima.[7] Da bi došlo do kristalizacije potrebno je da kemijski potencijal čvrste faze bude manji od kemijskog potencijala iste te tvari u otopljenom stanju. Ako su potencijali jednaki sustav je u ravnoteži, tj. otopina je zasićena. Da bi počela kristalizacija sustav mora doći u stanje prezasićenosti što je moguće postići na nekoliko načina:

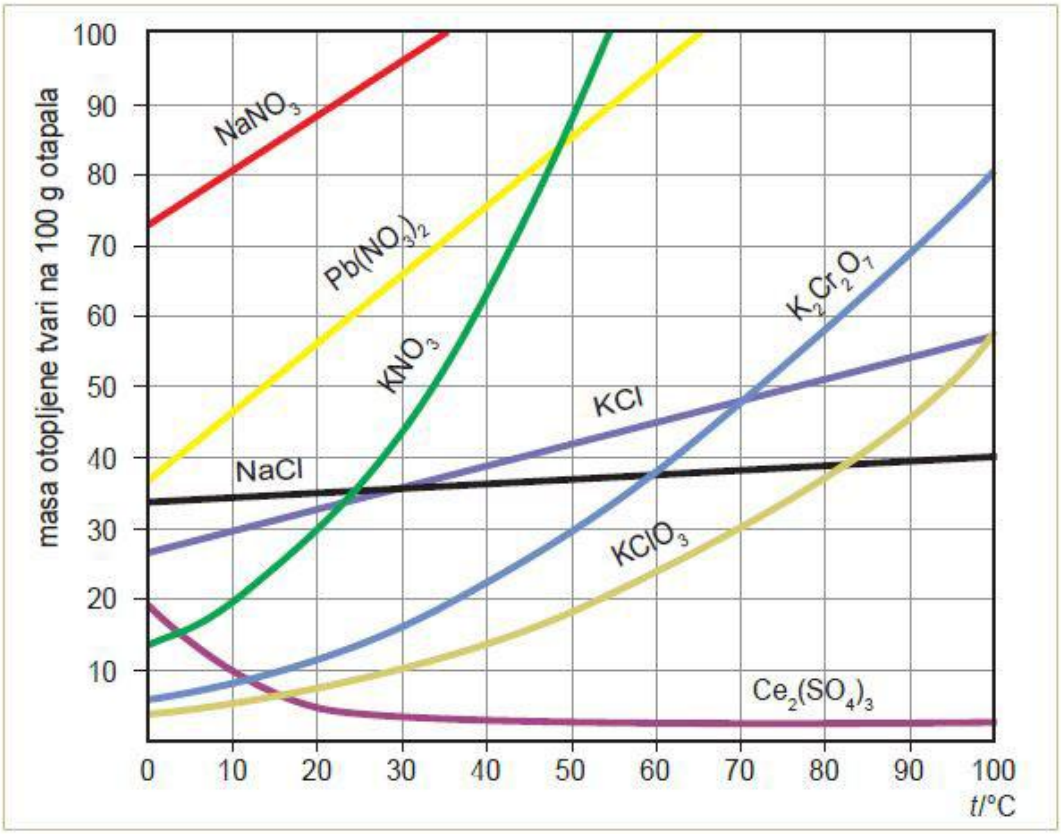
• hlađenjem otopine (smanjuje se topljivost),

• isparavanjem otapala (povećava se koncentracija otopine),

• vakuum kristalizacijom.

Porast temperature povećava topljivost pri čemu može doći do promjene stabilne kristalne forme (dolazi do hidratacije) što se očituje u diskontinuiranom obliku krivulje topljivosti *(slika 3).* Pažljivom regulacijom temperature tvar može kristalizirati u željenoj kristalnoj formi. Prisutnost nečistoća u otopini može utjecati na topljivost te usporiti brzinu nukleacije i rast kristala.[8]

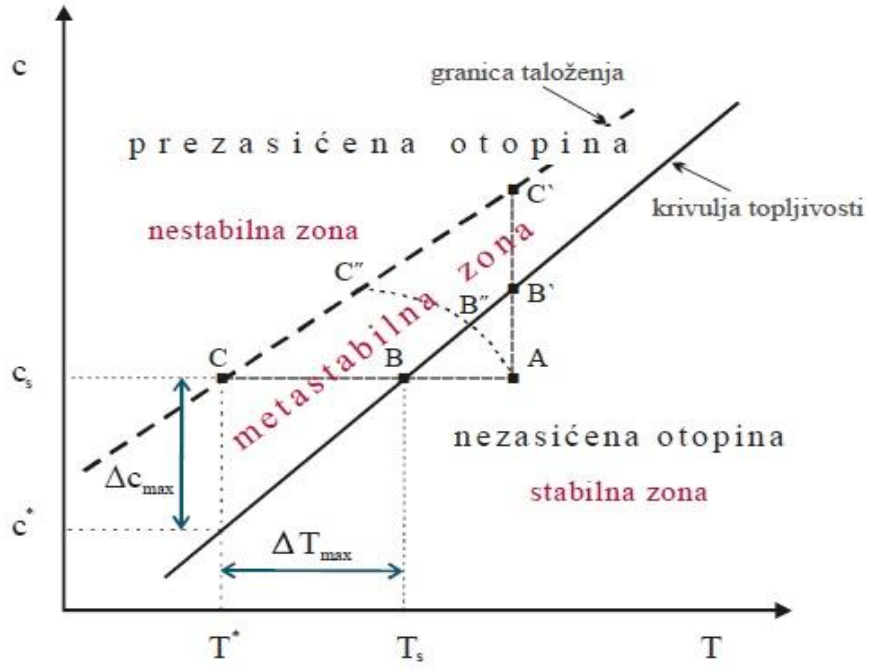
Na temelju dijagrama topljivosti se mogu dobiti podaci o masi čvrste tvari koja će iskristalizirati iz otopine pri određenoj temperaturi, podaci iskorištenju procesa te je moguće odrediti odgovarajuću metodu provedbe kristalizacije. Prema dijagramu uočavamo da NaCl ima izrazito mali temperaturni koeficijent topljivosti u vodi te u tom slučaju kristalizacija hlađenjem nije pogodna i prikladniji je postupak isparavanja otapala.




***Slika 3.*** Promjene topljivosti anorganskih soli s promjenom temperature.

### 1.2.2. Teorija metastabilne zone

Isparavanjem otapala ili hlađenjem zasićene otopine koncentracija otopljene soli postaje veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri danoj temperaturi. Nastala otopina se definira kao prezasićena. Takva otopina nije u ravnotežnom stanju te izdvajanjem čvrste tvari ona teži postizanju ravnoteže i stoga dolazi do, tzv. kristalizacije. Razlikuju se dvije vrste prezasićenih otopina: nestabilne i metastabilne. Kod nestabilnih otopina nukleacija se odvija spontano, dok kod metastabilnih ne dolazi do nukleacije.[9] Nestabilna i metastabilna područja moguće je razjasniti preko faznog dijagrama čvrsto/kapljevito na *slici 4.*




***Slika 4.*** Fazni dijagram čvrsto/kapljevito.

Ovaj dijagram se odnosi na sol čija topljivost raste porastom temeprature ($dS_s/dT > 0$). Desno područje od krivulje topljivosti predstavlja stabilnu zonu, tj. nezasićenu otopinu. Budući da je to područje nezasićenosti nisu zadovoljeni osnovni uvjeti prema kojima bi došlo do nastajanja kristala. Između krivulje topljivosti i granice taloženja dolazi se u metastabilnu zonu. U metastabilnoj zoni koncentracija otopljene soli je veća od

koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi. Nukleacija u sustavu započinje dostizanjem granice taloženja. Granica taloženja predstavlja koncentracijske i temperaturne uvjete pri kojima dolazi do nastanka prvih vidljivih nukleusa. Lijevo od granice taloženja dolazi područje nestabilne zone u kojem dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije. Podaci za granicu taloženja moraju se odrediti eksperimentalno dok se podaci za topljivost većine anorganskih soli nalaze u literaturi.

Početak nukleacije (stanje prezasićenosti otopine) može se postići na više načina. Ukoliko točkom *A* predstavimo nezasićenu otopinu na *slici 5,* te je hladimo po liniji *ABC,* do spontane nukleacije će doći tek u točki *C,* tj. na granici taloženja. Osim hlađenja, prezasićenost otopine i početak nukleacije može se postići isparavanjem određene količine otapala. Ovaj postupak je prikazan na slici linijom *AB′C′.* Kombinirani postupak kristalizacije hlađenjem i isparavanjem često se primjenjuje u praksi sto je na slici prikazano linijom *AB″C″.*

Širina metastabilne zone ključan je parametar kristalizacije koji određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije, te utječe na rast i raspodjelu veličine dobivenih kristala. Definirana je razlikom temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja, a izražava se maksimalno postignutim pothlađenjem, $\Delta T_{max}$ :

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \qquad (1)$$

Širina metastabilne zone može se izraziti i koncentracijom, kao maksimalno postignuta prezasićenost, $\Delta c_{max}$ :

$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \qquad (2)$$

Odnos maksimalno postignutog pothlađenja, $\Delta T_{\max}$, i maksimalno postignute prezasićenosti, $\Delta c_{\max}$, može se predočiti na sljedeći način:

$$\Delta T_{\max} = \int_{T^*}^{T_s} \left(\frac{dc^*}{dT}\right) dT \tag{3}$$

Budući da su vrijednosti maksimalno postignute prezasićenosti, odnosno pothlađenosti male, interval $\frac{dc^*}{dT}$ se može smatrati konstantnim te *izraz 3* ima sljedeći oblik:

$$\Delta c_{\max} = \left(\frac{dc^*}{dT}\right) \Delta T_{\max} \tag{4}$$

Najvažniji čimbenici koji utječu na širinu metastabilne zone navode se:

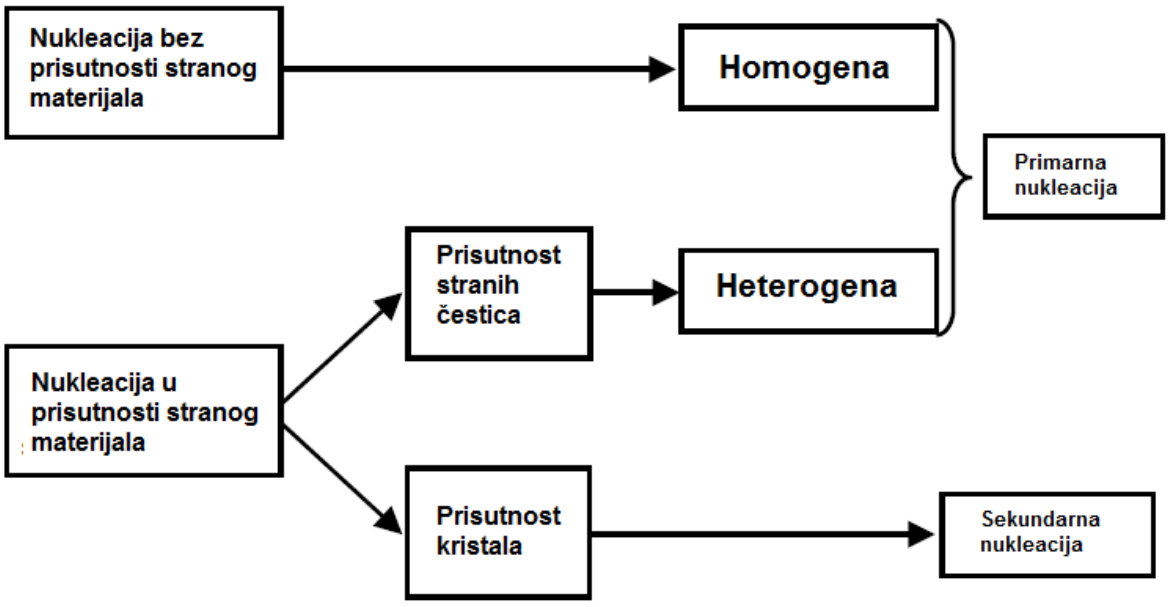
- temperatura – širina metastabilne zone se smanjuje povećanjem temperature,
- toplinsko tretiranje otopine – održavanjem na temperaturi znatno višoj od temperature zasićenja metastabilna zona je šira,
- prisutnost nečistoća i topljivih dodataka u otopini – smanjuju širinu metastabilne zone,
- brzina hlađenja – velika brzina hlađenja povećava širinu metastabilne zone,
- mehanički utjecaji (miješanje, trešenje, ultrazvučno djelovanje ili bilo koja mehanička energija koja djeluje na otopinu) – smanjuju širinu metastabilne zone.

Većina navedenih čimbenika usko je povezana s nukleacijom.[10]

### 1.2.3. NUKLEACIJA

Nukleacija je prvi korak u procesu kristalizacije pri kojem dolazi do izdvajanja čvrste faze iz prezasićene otopine.[11] Kada se u procesu kristalizacije postigne prezasićenost, molekule se povezuju i stvaraju nakupine (klastere) koji se rastom pretvaraju u nukleuse – centre na kojima nastaju kristali. Sukladno klasičnoj teoriji nukleacije, nukleus je mali dio kristalne faze s jakim međuionskim vezama. Zbog činjenice da su dimenzije nukleusa vrlo male (stotinjak atoma, molekula ili iona), da je mjesto njihovog pojavljivanja u sustavu nemoguće predvidjeti te da su krajnje nestabilni, nukleaciju nije moguće pratiti direktno promatranjem, već, na temelju broja, veličine i nekih drugih karakteristika čestica stvorenog taloga.[12] Nukleacija u sustavu će otpočeti samo ukoliko bude svladana energetska barijera povezana s površinskom energijom formiranja nukleusa. Da bi se osigurala pokretačka sila potrebna za svladavanje te energetske barijere potrebno je uspostaviti dovoljno prezasićenu otopinu. Do pojave kristala iz prezasićene otopine dolazi nakon indukcijskog vremena, koje može varirati u rasponu od djelića sekunde do nekoliko godina.

Podjela nukleaciije:




***Slika 5.*** Osnovna podjela mehanizma nukleacije.

Osnovna podjela nukleacijskog mehanizma je na primarnu i sekundarnu nukleaciju *(slika 5).* Primarna nukleacija se dodatno dijeli na homogenu i heterogenu ovisno o tome da li se nukleusi stvaraju u ultračistoj otopini (homogena nukleacija) bez prisutnosti stranog materijala ili u otopini u kojoj je prisustvo kontaminirajućih (stranih) čestica induciralo proces nukleacije (heterogena nukleacija). Stupanj primarne nukleacije, bilo homogene ili heterogene, računa se pomoću sljedećeg izraza:

$$B_{\text{prim}} = \frac{dN}{dt} = k_{\text{n}}(c - c^*)^n \qquad (5)$$

Eksponent *n* može postići vrijednost 10, ali je uobičajeno između 3 i 4.

Ukoliko se u prezasićenu otopinu uvodi kristal (cjepivo) tada se govori o sekundarnoj nukleaciji. Sekundarni nukleusi u prezasićenoj otopini mogu nastati zbog samog prisutnosti kristala (površinska nukleacija), ali mogu biti i rezultat loma kristala uzrokovanog sudarom kristala s dijelovima kristalizatora, kao i trenja koje se javlja pri optjecanju (sekundarna nukleacija uslijed loma ili habanja). Izraz koji se koristi za određivanje stupnja sekundarne nukleacije u kristalizaciji je:[8]

$$B_{\text{sek}} = \frac{dN}{dt} = k_{\text{l}}\, M_{\text{T}}^{j}(c - c^*)^b \qquad (6)$$

Eksponent *b* može postići vrijednost 5, ali najčešće ima vrijednost 2, dok eksponent *j* može postići vrijednost 1 ili 2, ali mu je uobičajena vrijednost 1.

Metode koje su potrebne za kontrolu nukleacije u kristalizatoru[13] :

- sprječavanje prezasićenosti u području nestabilne otopine,
- ograničavanje brzine rasta kristala,
- reduciranje mehaničkih stresova na kristal,
- prethodna obrada otopine (pH, aditivi),
- uklanjanje sitnih frakcija.

Ukupna brzina nukleacije, $B$, u kristalizacijskom procesu računa se kao suma brzina četiri različita mehanizma nukleacije.

$$B_n=B_{pri}+B_{sek}= B_{hom}+B_{het}+B_{pov}+B_{lom} \quad (7)$$

Zahvaljujući Mersmannovom nukleacijskom kriteriju moguće je za odgovarajući sustav odrediti dominantni mehanizam nukleacije. On predstavlja odnos bezdimnezijske topljivosti, $c^*/c_c$ i njoj pripadajuće bezdimenzijske širine metastabilne zone, $\Delta c_{max}/c_c$.[5]

Uzevši u obzir izraz za brzinu nukleacije prema klasičnoj teoriji nukleacije te pretpostavku da brzina primarne nukleacije ovisi o koeficijentu difuzivnosti, $D_{AB}$, topljivosti soli, $c^*$, množinskoj gustoći kristala, $c_c$, i supnju zasićenosti, $S$, Mersmann i suradnici su izveli izraz za definiranje brzine primarne heterogene nukleacije:

$$\frac{B_{prim}}{D_{AB}\cdot d_m^5}=0.965\cdot\left(\frac{\Delta c_{max}}{c_c}\right)^{7/3}\cdot\sqrt{ln\frac{c_c}{c^*}}\cdot e^{\left[-0.19\cdot\frac{[ln(c_c/c^*)]^3}{(v\cdot lnS)^2}\right]} \quad (8)$$

U slučaju heterogene nukleacije, u navedeni izraz uvodi se još faktor heterogenosti, $\varphi_{het}$. Osim faktora heterogenosti u izraz se uvodi i korekcijski faktor, $f_{het}$. Stoga, izraz za brzinu primarne heterogene nukleacije ima sljedeći oblik:

$$B_{het}=0.965\cdot\varphi_{het}\cdot\frac{D_{AB}}{d_m^5}\left(\frac{\Delta c_{max}}{c_c}\right)^{7/3}\cdot\sqrt{f_{het}\cdot ln\frac{c_c}{c^*}}\cdot e^{\left[-0.19\cdot f_{het}\cdot\frac{[ln(c_c/c^*)]^3}{(v\cdot lnS)^2}\right]} \quad (9)$$

Koeficijent difuzivnosti $D_{AB}$ računa se prema izrazu:

$$D_{AB}=\frac{kT}{4\pi\mu_L d_m} \quad (10)$$

Gdje je: $k$ Bolzmanova konstanta, $\mu_{\mathrm{L}}$ dinamička viskoznost zasićene otopine te $d_{\mathrm{m}}$ promjer molekule koji se računa prema sljedećem izrazu:

$$d_{\mathrm{m}} = \left(\frac{1}{c_c \cdot N_{\mathrm{A}}}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{11}$$

Gdje $N_{\mathrm{A}}$ predstavlja Avogadrovu konstantu, $N_{\mathrm{A}} = 6{,}023 \cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol^{-1}}$.

### 1.2.3.1. Homogena primarna nukleacija

Homogena nukleacija započinje u procesu kristalizacije bez prisutnosti neke strane tvari u prezasićenoj otopini. Pokretačka sila za homogenu nukleaciju može se izraziti razlikom Gibbsove energiji ($\Delta G$) između tekuće i čvrste faze promatranog sustava. U tom slučaju razlika Gibbsove energije se sastoji od dva člana:

1. slobodne energije površine, $\Delta G_S$,

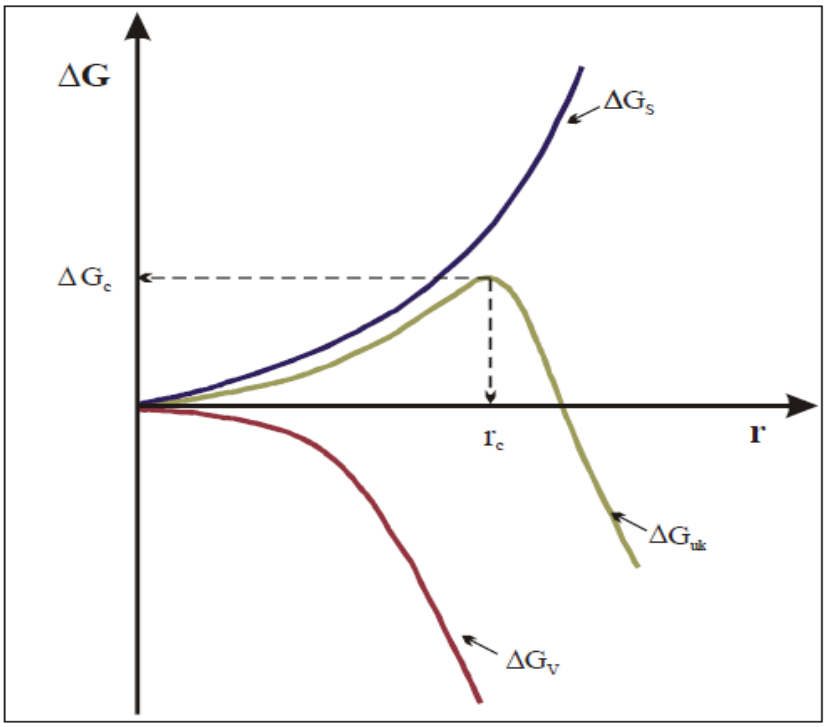
2. slobodne energije volumena, $\Delta G_V$.

Prvi član je negativan jer zahtijeva utrošak energije za nastajanje nukleusa određene površine, a drugi član je pozitivan jer pri prijelazu iona iz tekuće u čvrstu fazu dolazi do oslobađanja određene količine energije.

Na temelju promjene slobodne Gibbsove energije može se zapravo opisati mehanizam formiranja nukleusa *(slika 6).* Pod pretpostavkom da su nastale nakupine molekula sferičnog oblika, može se definirati ovisnost slobodne Gibbsove energije nukleusa o njegovoj veličini, *r*, tj. jednadžba za slobodnu Gibbsovu energiju[14]:

$$\Delta G_{uk} = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \qquad (12)$$

Gdje je, *r* polumjer nukleusa, $\gamma$ površinska napetost na granici faza kristal/otopina. $\Delta G$s u *jednadžbi 12* predstavlja navedenu slobodnu energiju površine, koja je potrebna za formiranje nukleusa, dok $\Delta G_v$ predstavlja slobodnu energiju volumena potrebnu za faznu transformaciju. Ako je $\Delta G_{uk} > 0$ dolazi do otapanja nukleusa. Kada nukleus postigne kritičnu veličinu ($r = r_c$), ukupna Gibbsova energija posjeduje maksimalnu vrijednost ($\Delta G_c$) te tada nukleusi veći od kritične veličine ($r > r_c$) nastavljaju rast u kristale vidljivih dimenzija na temelju konstantne adsorpcije rastućih jedinica iz otopine na energetski povoljna mjesta na kristalnoj površini[15,16].




***Slika 6.*** Promjena slobodne energije nastajanja i rasta nukleusa kao funkcija njegovog polumjera.

### 1.2.3.2. Heterogena primarna nukleacija

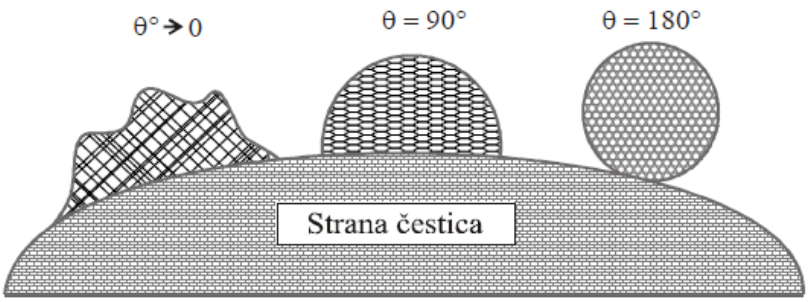
Heterogena nukleacija se javlja na granicama faza čvrsto/kapljevito (na stjenkama posude reaktora, na površinama prisutnih nečistoća, razbijalima virova kristalizatora, rubovima miješala i sl.)[4] Ovaj mehanizam nukleacije je mnogo češći u odnosu na homogenu. Zbog prisutnosti stranih čestica u prezasićenoj otopini smanjuje se energija koja je potrebna za početak nukleacije, stoga se zbog smanjenja energetske barijere nukleacija zbiva pri nižem stupnju prezasićenosti. Smanjenje slobodne energije u ovom mehanizmu nukleacije ovisi o kutu kvašenja čvrste faze:

$$\Delta G_{\mathrm{het}} = f_{\mathrm{het}} \cdot \Delta G_{\mathrm{hom}} \tag{13}$$

gdje je $f_{\mathrm{het}}$ korekcijski faktor koji opisuje smanjenje međufazne energije pri izdvajanju nukleusa na površini strane čestice, definiran kao:

$$f_{\mathrm{het}} = \frac{(2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2}{4} \tag{14}$$

U *jednadžbi 14,* $\theta$ predstavlja kut kvašenja strane čestice *(slika 7).* Vrijednost $\theta$ = 180° bit će ukoliko se strana čestica ne kvasi otopinom, dok će $f_{\mathrm{het}}$ imati vrijednost 1, pa je $\Delta G_{\mathrm{het}} = \Delta G_{\mathrm{hom}}$. Stoga, u ovom slučaju proces nukleacije nije uzrokovan u prisutnosti ove čestice. U slučaju da otopina kvasi površinu strane čestice pod kutom $\theta$ < 180°, a $f_{\mathrm{het}}$ < 1, tada vrijedi da je $\Delta G_{\mathrm{het}} < \Delta G_{\mathrm{hom}}$, a čestica u tom slučaju katalizira proces nukleacije koji će započeti pri nižoj prezasićenosti. Ukoliko dolazi do potpunog kvašenja čestice $\theta$ = 0, slobodna energija nukleacije jednaka je nuli ($\Delta G_{\mathrm{het}}$= 0). Ovaj slučaj tipičan je primjer cijepljenja prezasićene otopine odgovarajućim kristalima, pri čemu se u sustavu ne zbiva proces nukleacije već samo rast prisutnih kristala.




***Slika 7.*** Kutovi kvašenja strane čestice.

### 1.2.3.3. Sekundarna nukleacija

Do sekundarne nukleacije dolazi uslijed fragmentacije kristala prisutnih u prezasićenoj otopini, koji moraju biti dovoljno veliki i nepravilni. Takvi kristali mogu se ciljano unijeti u otopinu ili mogu nastati tijekom samog procesa. Sekundarni nukleusi snižavaju energiju aktivacije nukleacije. Eksperimentalni podaci iz industrijskih kristalizatora upućuju na to da sekundarna nukleacija uglavnom dominira. Razlikujemo dva tipa sekundarne nukleacije: nukleacija smicanjem (engl. *shear*) i kontaktna nukleacija. Nukleacija smicanjem javlja se kao rezultat smicanja fluida na rastućim kristalnim plohama, a do kontaktne nukleacije dolazi zbog sudaranja kristala jednih s drugima, s miješalom te s drugim unutarnjim dijelovima posude kristalizatora.

## 1.2.4. RAST KRISTALA

Rast kristala je postnukleacijski proces u kojem se molekule u otopini vežu na površinu postojećih kristala. On je rezultat niza procesa koji se zbivaju na određenoj udaljenosti od površine, ali i na samoj površini kristala te uključuje dva glavna procesa[17]:

1. Prijenos tvari iz otopine do površine kristala, difuzijom, konvekcijom ili kombinacijom ova dva mehanizama.

2. Ugradnjom materijala u kristalnu rešetku.

Ova dva procesa zbivaju se pod utjecajem potpuno različitih pokretačkih sila. Prva faza opisuje se izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_{\mathrm{d}} A_{\mathrm{c}} (c - c_{\mathrm{i}}) \qquad \text{(prijelaz)}$$

Gdje je $k_{\mathrm{d}}$ koeficijent prijenosa (prijelaza) tvari određen difuzivnošću tvari i debljinom difuzijskog graničnog sloja ( $k_{\mathrm{d}} = \frac{D_{\mathrm{AB}}}{\delta_{\mathrm{D}}}$). U ovom slučaju pokretačka sila prijenosa tvari je razlika koncentracija otopljene tvari u masi otopine, $c$, i na granici adsorpcijskog sloja, $c_{\mathrm{i}}$.

Ugradnju molekula ili iona tj. konstituirajućih jedinica u kristalnu rešetku moguće je prikazati izrazom analognim onom za brzinu kemijske reakcije prvog reda:

$$\frac{dm}{dt} = k_{\mathrm{r}} A_{\mathrm{c}} (\mathrm{c_i} - c^{*}) \qquad \text{(ugradnja)}$$

Gdje je $k_{\mathrm{r}}$ konstanta brzine površinske ″reakcije″, odnosno ugradnje ili integracije. Pokretačku silu ovdje predstavlja razlika koncentracija otopljene tvari na granici adsorpcijskog sloja i ravnotežne koncentracije, odnosno koncentracije zasićene otopine koja egzistira uz samu površinu kristala.

Brzina rasta kristala ovisi o temperaturi, tlaku, svojstvima kristalizirane tvari, svojstvima otopine, stupnju prezasićenosti te prisutnosti pomoćnih komponenti (cjepivo, aditivi, antiotapalo).

### 1.2.5. STARENJE TALOGA

Nastali talog kada se nađe u uvjetima koji su bliski ravnotežnim doživljava niz fizikalnih i kemijskih promjena (rast kristala na osnovu manjih, prekristalizacija primarno nastalih čestica u kompaktnije strukture, sinteza primarnih struktura i transformacija metastabilnih čvrstih faza u stabilnije) koje dovode do smanjenja slobodne energije sustava.[4,15] Prekristalizacija koja se zbiva u izotermnim uvjetima naziva se još i Ostwaldovo zrenje. U tom slučaju manji kristali se otapaju, a potom izdvajaju na površini većih kristala. Ova pojava temelji se na različitoj topljivosti malih i velikih kristala.

## 1.3. MIJEŠANJE

Miješanje se može definirati kao gibanje fluida i/ili čestica kako bi se postigao odgovarajući procesni rezultat, obično homogenost u koncentracijskom ili temperaturnom smislu.[25] S obzirom na faze koje sudjeluju u miješanju, miješanje se može odvijati u homogenim i heterogenim sustavima dviju ili više faza, te razlikujemo sljedeće vrste:

- *miješanje dviju mješljivih kapljevina* koje predstavlja najjednostavniji oblik miješanja kada se želi postići homogenost mješavine. Kod ovog oblika miješanja nema kemijske reakcije niti dolazi do prijenosa tvari. Najčešći problem koji se javlja je znatna razlika u viskoznostima ili gustoći kapljevina.
- *miješanje ne mješljivih kapljevina* ostvaruje se pomoću turbinskih miješala. Osnovni cilj je postizanje veće kontaktne površine između dvije faze, čime se ostvaruje veća brzina prijenosa tvari i kemijske reakcije. Najčešće se koristi u industriji proizvodnje kemikalija, preradi nafte, farmaceutskoj industriji, proizvodnji kozmetike i hrane.
- *suspendiranje* uključuje miješanje čvrste faze i kapljevine. Operacija nalazi primjenu u kristalizaciji, katalitičkoj polimerizaciji, pripravi suspenzija ugljena i sl.
- *miješanje sustava plin-kapljevina* se primjenjuje u industriji pri apsorpciji, stripiranju, hidrogeniranju, fermentaciji pa i u obradi otpadnih voda. Osnovni cilj ovog oblika miješanje je postizanje disperznog sustava u kojem su mjehurići plina dispergirani u kapljevini.
- *miješanje prašaka* kod kojeg za razliku od prethodno navedenih sustava nema relativnog gibanja čestica bez dovođenja vanjske energije. Kod ovog oblika prestankom miješanja sustav se ne vraća u prvobitno stanje.

### 1.3.1. Miješanje suspenzija

U sustavima u kojima se miješaju čvrsta i kapljevita faza, bez obzira da li se radi o česticama koje sedimentiraju ili plutaju na površini kapljevine provodi se suspendiranje. Za provedbu suspendiranja preporuča se turbinsko miješalo koje razvija aksijalan tok kapljevine, pri čemu kapljevina struji prema dnu posude i podiže čestice sedimentirane na njezinom dnu. U slučaju plutajućih čestica, preporuča se primjena radijalnog turbinskog miješala koje se postavlja bliže površini kapljevine.
Suspendiranje sedimentirajućih čestica najčešće se provodi u miješalicama Rushtonovih dimenzija kod kojih je visina kapljevine jednaka promjeru posude ($H = D$). U posudu se ugrađuju četiri razbijala koja sprječavaju nastajanje vira, dno posude je zaobljeno kako bi se izbjegli mrtvi prostori u kojima nema miješanja, dok promjer miješala zauzima trećinu promjera posude ($d_m = D/3$).[26] Prilikom suspendiranja učinkovitost značajno ovisi o parametrima miješnja kao što su tip miješala, brzina vrtnje miješala, promjer miješala te udaljenosti miješala od dna posude.

Tako s obzirom na brzinu vrtnje miješala u sustavu se mogu razviti različita stanja suspenzije:

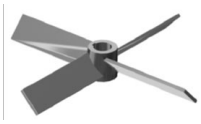
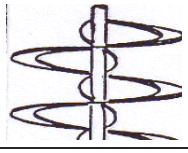
- s*tanje nepotpune suspenzije*, karakterizira ga prisutnost sedimentiranih čestica na dnu posude za miješanje.
- *stanje potpune suspenzije*, postiže se pri onoj brzini vrtnje miješala pri kojoj su sve čestice podignute s dna posude i ne zaustavljaju se na dnu duže od 1 do 2 sekunde.
- *intermedijarna suspenzija*, stanje suspenzije čije se karakteristike nalaze između stanja potpune i homogene suspenzije.
- *homogena suspenzija*, podrazumijeva jednoliku koncentraciju i raspodjelu veličina čestica u cijelom volumenu kapljevine.

U praksi se najčešće teži provoditi operaciju pri stanju potpune suspenzije (engl. *off-bottom or complete suspension*) s obzirom da je pri tom stanju cjelokupna površina čestica izložena kapljevini te je na raspolaganju za prijenos tvari i energije.

### 1.3.2. Vrste miješala i odabir

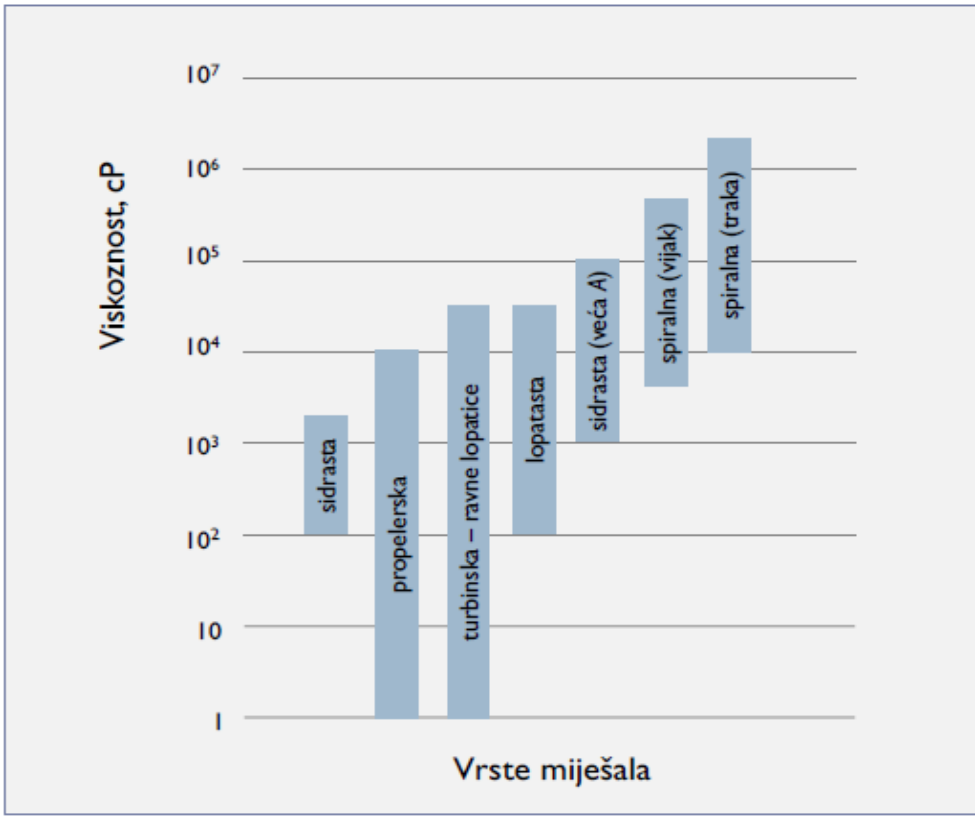
Budući da na tržištu postoje različite vrste miješala, odabir odgovarajućeg miješala zahtijeva dobro poznavanje procesa i fizikalnih svojstava sustava. Miješala se mogu podijeliti u dvije grupe, ona koja se koriste za male i srednje viskoznosti kapljevina te ona za vrlo velike viskoznosti. Miješala za kapljevine malih i srednjih viskoznosti mogu se podijeliti s obzirom na vrstu toka u posudi na aksijalna i radijalna miješala *(tablica 2).* Aksijalni tok kapljevine je paralelan s osi rotacije miješala, pri čemu se kapljevina giba od miješala prema dnu, nakon toga prema vrhu posude, pa opet prema miješalu. Radijalni tok kapljevine je okomit na smjer rotacije miješala, gdje se kapljevina giba prema zidu posude u vodoravnom (radijalnom) smjeru. Ova vrsta toka ostvaruje se kod miješala s ravnim lopaticama.

***Tablica 2.*** Osnovni tipovi miješala

| NAZIV MIJEŠALA | OBLIK MIJEŠALA | TOK KAPLJEVINE |
|---|---|---|
| Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama |  | Radijalan tok kapljevine |
| Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama tzv. ″Rushtonova turbina″ |  | Radijalan tok kapljevine |
| Propelersko miješalo |  | Aksijalan tok kapljevine |
| Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom |  | Radijalno-aksijalan tok kapljevine |
| Spiralno miješalo |  | Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja |

### 1.3.3. Vodič za odabir miješala

Odabir miješala ovisi o vrsti i namjeni procesa, svojstvima materijala, viskoznosti kapljevine i mjerilu operacije. Kao glavno mjerilo za odabir vrste miješala uzima se viskoznost kapljevine koju je potrebno promiješati. Dijagram za procjenu odabira miješala na osnovu viskoznosti prikazan je na *slici 8.*[26]




***Slika 8.*** Odabir vrste miješala u ovisnosti o viskoznosti.

### 1.3.4. Snaga miješanja

Utrošak snage za pogon miješala, tzv. snaga miješanja, jedan je od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje.[6] Snaga potrebna za miješanje određuje se na temelju sljedećeg izraza:

$$P = N_{\mathrm{P}} \cdot n^3 \cdot d_{\mathrm{m}}^5 \cdot \rho \qquad (15)$$

Značajka snage, $N_{\mathrm{p}}$, je bezdimenzijska veličina koja je mjera snage potrebne za pokretanje miješala. Izražava energiju koja uzrokuje lokalne turbulencije, pri kojima se ostvaruje tok cjelokupne mase fluida. Ovisi o svim veličinama koje uzrokuju promjenu toka kapljevine, a prvenstveno o geometriji miješala i posude te se izražava na sljedeći način:

$$N_{\mathrm{P}} = K \cdot \mathrm{Re}^m \cdot \mathrm{Fr}^n \qquad (16)$$

$\mathrm{Re}^{\mathrm{m}}$ u prethodnom izrazu predstavlja modificiranu Reynoldsova značajka u kojoj je karakteristična veličina promjer miješala:

$$\mathrm{Re}^m = \frac{\rho_{\mathrm{L}} \cdot N \cdot D}{\mu_{\mathrm{L}}} \qquad (17)$$

Gdje kao brzina figurira obodna brzina, $v = N \cdot D$.

$\mathrm{Fr}^{\mathrm{m}}$ u *izrazu 16* predstavlja modificiranu Froudova značajku te se prikazuje izrazom:

$$\mathrm{Fr}^m = \frac{D \cdot N^2}{g} \qquad (18)$$

Odnos između ove dvije značajke može se prikazati izrazom:

$$\frac{N\mathrm{p}}{F\mathrm{r}^{m}} = K \cdot R\mathrm{e}^{m} \tag{19}$$

Odnosno kao funkcija snage:

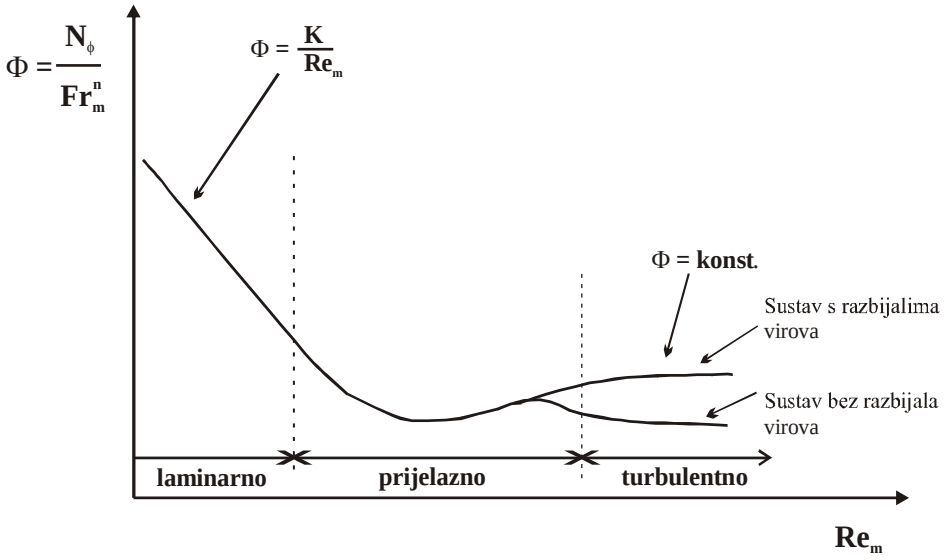
$$\phi = K \cdot R\mathrm{e}^{m} \tag{20}$$

Ovaj odnos se uzima u obzir radi jednostavnijeg dijagramskog prikaza.

U sustavima koji imaju miješalicu s razbijalima virova, sila gravitacije neznatno utječe na sustav, tako da je eksponent Froudove značajke jednak nula, a $F_r$=1. Stoga, *izraz 20* se može prikazati na sljedeći način:

$$\phi = N\mathrm{p} = K \cdot R\mathrm{e}^{m} \tag{21}$$

Grafički prikaz ovisnosti značajke funkcije snage o Reynoldsovoj značajci naziva se krivulja snage, *slika 9.* Svakom tipu miješala pripada odgovarajuća krivulja snage. Ako se u literaturi ne može pronaći odgovarajuća krivulja nužno je provesti eksperimentalna mjerenja i ″snimiti″ krivulju za tu geometriju.




***Slika 9.*** Primjer krivulje snage.

## 1.4. ULTRAZVUK

Ultrazvuk je dio zvučnog spektra, čija je frekvencija iznad područja čujnog ljudskom organizmu. Longitudinalni valovi frekvencije više od 20 000 Hz pripadaju u područje ultrazvuka, a ono se proteže do nekih $10^7$ Hz.[18]

Razlikuju se dvije vrste ultrazvučnih uređaja s obzirom na intenzitet ultrazvuka koji proizvode, a to su: ultrazvuk niskog intenziteta ili dijagnostički ultrazvuk *(*engl. *low intensity ultrasound)* i onaj koji proizvodi ultrazvuk velike snage *(*engl. *high power ultrasound).*

Dijagnostički ultrazvuk ima intenzitet manji od 1 $Wcm^{-2}$ i djeluje u frekvencijskom rasponu od 2 MHz na više. Takav ultrazvuk ne uzrokuje fizičke niti kemijske promjene u svojstvima medija na koji je primijenjen te se zato smatra neinvazivnom tehnikom. Ultrazvuk visokog intenziteta rasponom frekvencija od 20 do 100 kHz, te visokih intenziteta (u rasponu od 1 do 1000 $Wcm^{-2}$), može uzrokovati fizičke promjene materijala i određene kemijske reakcije u materijalima na kojima je primijenjen.[19]

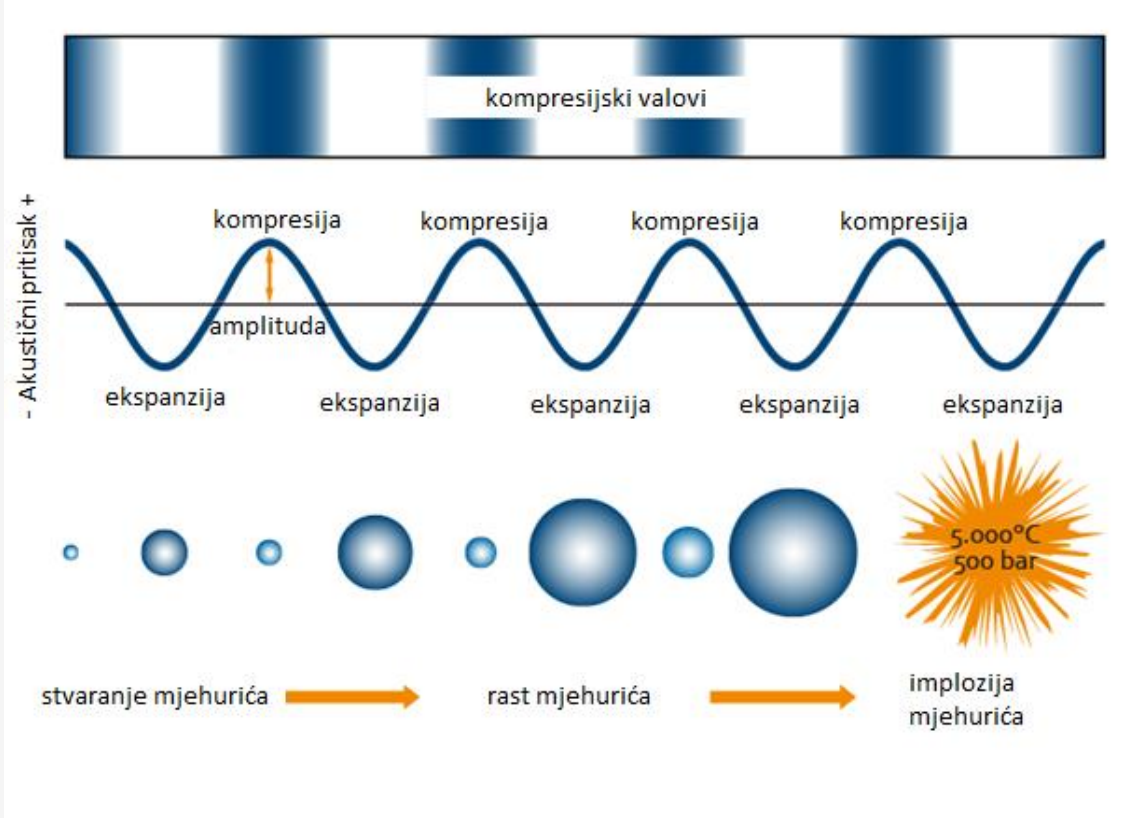
Danas ultrazvuk ima sve veću primjenu u prehrambenoj industriji, kao metoda ne toplinske obrade te djeluje inakrivirajuće na mikroorganizme i enzime, poboljšava emulgiranja i dispergiranja te ubrzava određene kemijske reakcije. Također, koristi se za otplinjavanje tekućina, njihovu homogenizaciju, sušenje, omekšavanje mesa, ekstrakciju, destilaciju, kristalizaciju, sterilizaciju i dr. Danas se ultrazvučna kristalizacija sve više koristi jer se uočio njezin utjecaj na svojstva produkta.

Ultrazvuk se kroz određeni medij može širiti u obliku longitudinalnog ili transverzalnog vala, no u većini slučajeva pojavljuje se u longitudinalnom obliku.

Princip rada ultrazvuka temelji se na pretvorbi električne energije u ultrazvuk velike snage s visokim amplitudama. Frekvencija električne energije od 50 do 60 Hz se pomoću generatora visoke frekvencije (HF-generatora) prevodi u visoku frekvenciju od 20 kHz. Na HF-generator povezuje se ultrazvučni pretvarač *(*engl. *ultrasonic converter)* koji prevodi električnu energiju iz HF-generatora u ultrazvuk, tj. na taj način je pretvara u mehanički oblik. Sonda koja se uranja u uzorak, prenosi valove koji se šire u obliku longitudinalnog ultrazvučnog vala uzrokujući u sustavu promjene uslijed interakcije s njegovim molekulama.

### 1.4.1. Ultrazvučna kavitacija

Kada se visokoenergetski ultrazvučni valovi u kapljevini stapaju nastaju izmjenični ciklusi visokog i niskog tlaka stvarajući mjehuriće (praznine) unutar kapljevine. Nastali mjehurići tijekom nekoliko ciklusa rastu sve dok više ne mogu apsorbirati energiju nakon čega silovito implodiraju (pucaju) tijekom ciklusa kompresije. Fenomen implozije nastalih mjehurića naziva se kavitacija a karakteriziraju je lokalni ekstremni uvjeti kao što su povećanje temperature, tlaka te udarni valovi i tekući mlazovi. Predočenje formiranja mjehurića i pojava kavitacije predočena je na *slici 10.*




***Slika 10.*** Predočenje nastanka mjehurića i pojave kavitacije.[21]

Glavni faktor za nastanak kavitacije je frekvencija ultrazvuka. Pri frekvencijama višim od 1 MHz male su šanse za kavitaciju, dok pri frekvencijama većim od 2,5 MHz nema kavitacije.[21]

Pojava kavitacije također ovisi i o nekim drugim svojstvima kao što su viskoznost medija, gustoća, površinska napetost medija i dr.

### 1.4.2. Ultrazvuk pri provedbi kristalizacije

Godine 1927. Richards i Loomis započeli su istraživanje o djelovanju ultrazvuka na kristalizaciju (tj. sonokristalizaciju), ali su otkrili samo ograničene rezultate. Intenzivna istraživanja na ovom području povećala su se u zadnjih 20 godina.[22]

Visokoučinkoviti ultrazvuk u kristalizacijskom procesu daje mnoge prednosti, utječe na iniciranje nukleacije, brzinu rasta kristala te raspodjelu veličina produkta.

Ultrazvuk može inducirati početak primarnu nukleacija na mnogo nižem stupnju prezasićenosti u odnosu na sustave bez ultrazvuka. Velik utjecaj ultrazvuka očituje se na širini metastabilne zone, kinetičkim parametrima i brzini nukleacije, te samom rastu kristala. Širina metastabilne zone se uvelike smanjuje u kristalizacijskom procesu pod utjecajem ultrazvuka u odnosu na onaj uz uporabu miješala.[23]

Homogena kristalizacija pomoću ultrazvuka u zasićenoj otopini stvara nova mjesta za kristalizaciju. Neki autori smatraju se da je za to odgovoran tlak koji se oslobađa urušavanjem kavitacijskih mjehurića, koji onda ili povećavaju točku topljenja kristala ili induciraju spontano stvaranje novih kristala.[24] Drugi pak smatraju da je porast temperature u ustavu odgovoran za navedenu pojavu. Heterogena nukleacija povezana je s mehaničkim učinkom kavitacije, koji razgrađuje kristale da bi se dobile nove jezgre za daljnju kristalizaciju.[23]

Ultrazvuk u kristalizaciji može utjecati na sljedeće:

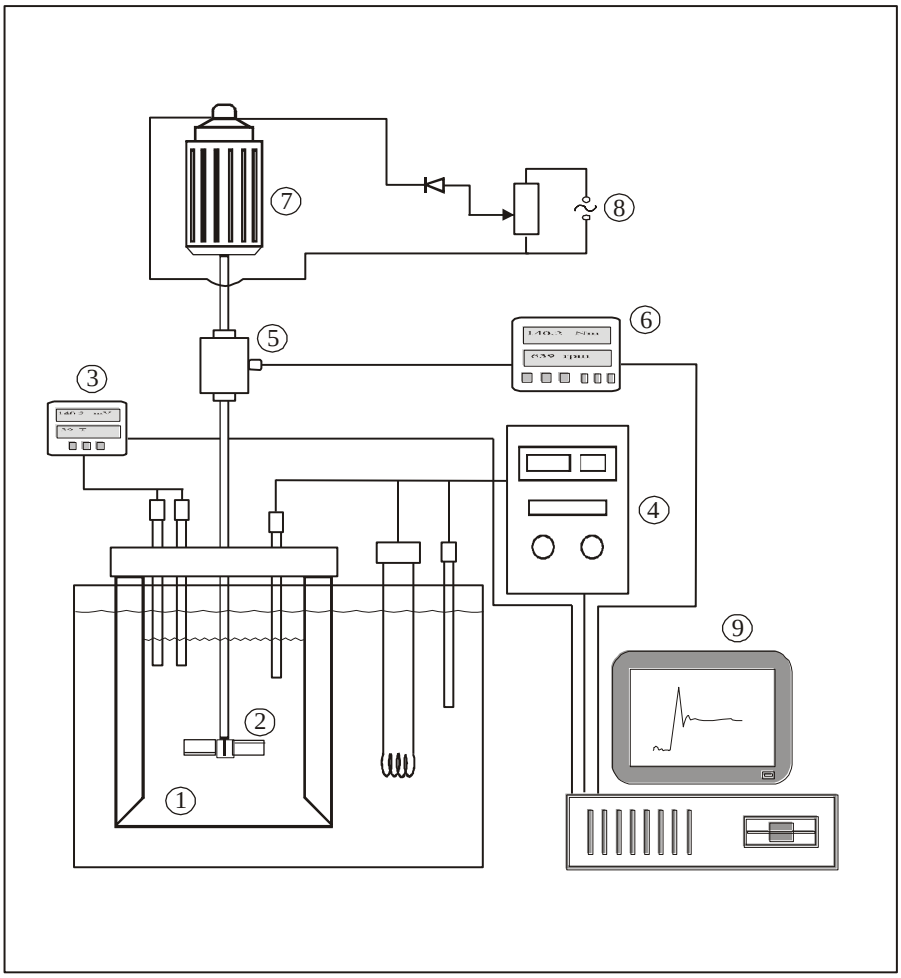
- brzinu nukleacije,
- sekundarnu nukleaciju,
- brzinu rasta kristala,
- veličinu dobivenog produkta,
- nastajanje polimorfa,
- čistoću kristala,
- morfologiju kristala,
- sprječavanje neželjenog taloženje na površinu.[21]

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. METODOLOGIJA

### 2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Za provedbu šaržne kristalizacije boraksa postupkom hlađenja koristila se aparatura koja je prikazana na *slici 11.*




***Slika 11.*** Aparatura za provedbu eksperimenta (1. Kristalizator, 2. Miješalo, 3. Sustav za mjerenje koncentracije, 4. Uređaj za termostatiranje, 5. Osjetilo zakretnog momenta, 6. Mjerilo zakretnog momenta, 7. Elektromotor, 8. Sustav za reguliranje brzine vrtnje miješala, 9. Računalo).

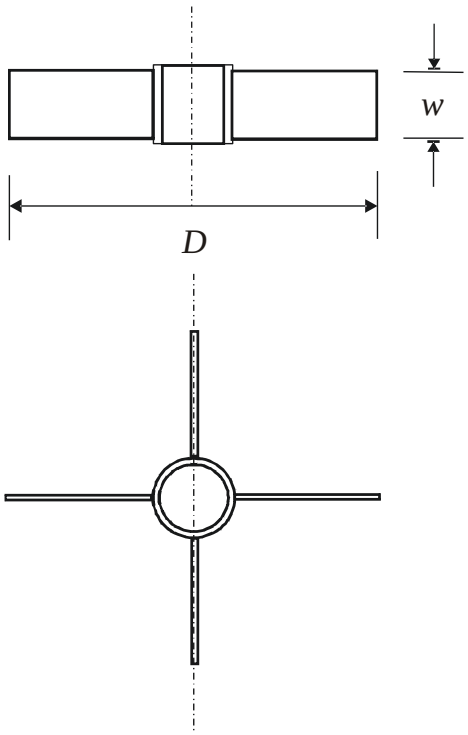
Kristalizacijski proces provodio se u staklenom kristalizatoru u kojem je volumen otopine iznosio 2,14 $dm^3$. Kristalizator zapravo predstavlja posuda ravnog dna s četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($R_V = d_T/10$), koja su postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stjenku kristalizatora. Kristalizator je bio smješten u termostatskoj kupelji izrađenoj od pleksiglasa, pri čemu je omogućeno vizualno praćenje stanja u reaktorskoj posudi.

Za reguliranje brzine hlađenja reakcijskog sustava, te kontinuirano mjerenje temperature kupelji i kristalizatora koristio se programibilni termostat tipa *Huber CC3* čija je točnost iznosila ± 0,01 °C.

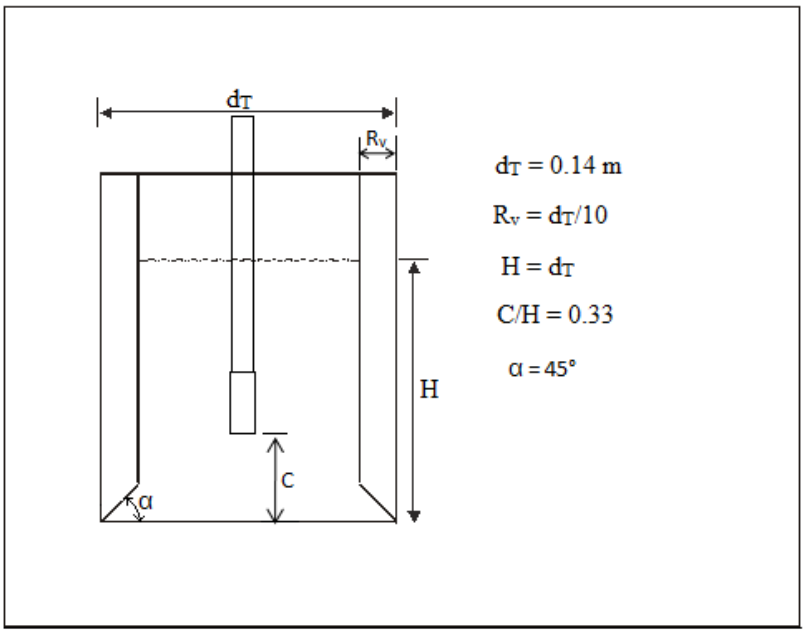
Praćenje promjene koncentracije otopine u kristalizatoru tijekom procesa provodilo se potenciometrijskom metodom uporabom polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode priključene na milivoltmetar tipa *Metrohm.* Kao referentna elektroda u radu je korištena Ag/AgCl elektroda. Primjena potenciometrijske metode za mjerenje koncentracije boraksa u procesu šaržne kristalizacije s hlađenjem detaljno je opisana u završnom radu D. Bralić.[22]

Kristalizacija u ustavu s miješanjem provodila se uz uporabu miješalice tipa *Lightnin Labmaster* opremljenom osjetilom i mjerilom zakretnog momenta. Pri tome je korišteno turbinskog miješala s četiri ravne lopatice tzv. *SBT* miješalo (*engl*. Straight blade turbine) koje razvija radijalan tok kapljevine unutar reaktorske posude. Omjer promjera miješala i kristalizatora, $D/d_T$, iznosio je 0,33, dok je udaljenost miješala od dna posude, *C/H* također bila 0,33. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog miješala prikazane su na *slici 12.*

Ispitivanja s ultrazvučnim djelovanjem provodila su se u istom kristalizatoru, no umjesto miješala u sustavu je bio postavljen ultrazvučni homogenizator *Hielscher UP400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz. Udaljenost ultrazvučne sonde od dna kristalizatora iznosio je 0,33. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora s ultrazvučnom sondom prikazane su na *slici 13*.




***Slika 12.*** Geometrijske karakteristike radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice (tzv. *SBT* miješalo).




***Slika 13.*** Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora s ultrazvučnom sondom.

### 2.1.2. Provedba ispitivanja

Utjecaj brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na kinetiku nukleacije dinatrijevog tetraborat dehahidrata ispitivan je uz uporabu uređaja laboratorijskog mjerila navedenih u *poglavlju 2.1*. Detaljno je sagledano kako operacija miješanja utječe na širinu metastabilne zone, privedenu snagu po jediničnoj masi matične otopine, nukleacijski mehanizam, brzinu nukleacije te veličinu dobivenog produkta. Od parametara miješanja u ovom radu analiziran je utjecaj brzine vrtnje miješala, dok je kod ultrazvuka analiziran utjecaj amplitude. U *tablici 3* prikazane su numeričke vrijednosti ispitivanih parametara.

***Tablica 3***. Procesni parametri ispitivani tijekom provedbe šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata

| ***Brzina vrtnje miješala, N*** | ***Amplituda ultrazvuka, A*** |
|---|---|
| $N_1$ = 100 o. min$^{-1}$ ($Re_{m1}$ = 7 765) | $A_1$ = 20 % |
| $N_2$ = 200 o. min$^{-1}$ ($Re_{m2}$ = 15 530) | $A_2$ = 30 % |
| $N_3$ = 350 o. min$^{-1}$ ($Re_{m3}$ = 27 170) | $A_3$ = 40 % |

### 2.1.3. Priprema zasićene otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata

Svi eksperimenti u radu, izuzev onih u kojima se sagledavala širina metastabilne zone, su se provodili u otopini dinatrijevog tetraborat dekahidrata zasićenoj pri temperaturama od 20, 25, 30 i 35 °C.

Zasićena otopina pripremljena je otapanjem dinatrijevog tetraborat dekahidrata, analitičke čistoće (p.a.) proizvođača Kemika, u ultračistoj vodi ($\kappa$ = 0,054 μS cm$^{-1}$). Kako bi se osiguralo zasićenje otopine dinatrijevim tetraborat dekahidratom, masa

dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti soli pri ispitivanoj temperaturi. Pripremljena otopina se miješala pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od N = 300 o. $min^{-1}$ do ustaljenja njene vodljivosti. Zasićena otopina potom je filtrirana kroz stakleni sinter-lijevak otvora pora od 10 do 16 μm (N° 4). Tijekom filtracije filtrat se zagrijavao u vodnoj kupelji na temperaturu neznatno veću od temperature zasićenja kako bi se izbjegla moguća pojava nukleacije.

### 2.1.4. Određivanje širine metastabilne zone otopine

Prije početka procesa kristalizacije, zasićena otopina dinatrijevog tetraborat dekahidrata se termostatirala do ustaljenja temperature zasićenja i potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode. Uz podešene parametre miješanja, otopina se potom hladila konstantnom brzinom hlađenja od 6 °C $h^{-1}$.

Širina metastabilne zone određivana je vizualnom metodom. Tom metodom pratilo se stanje otopine od temperature zasićenja, $T_s$ do temperature na kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi, $T^*$. Razlika između tih dviju temperatura prema *jednadžbi 1* predstavlja širinu metastabilne zone.

Kao što je navedeno u teorijskom dijelu rada, širina metastabilne zone također se može izraziti i koncentracijom, odnosno kao maksimalno postignuta prezasićenost, $\Delta c_{max}$.

### 2.1.5. Određivanje raspodjele veličina kristala

Po završetku procesa kristalizacije dobiveni kristali su odvojeni od matične otopine filtracijom i isprani acetonom zasićenim boraksom. Potom su sušeni 24 sata na sobnoj temperaturi nakon čega je provedena granulometrijska analiza prosijavanjem s ciljem određivanja njihovih veličina. Analiza sijanjem provedena je uz uporabu mehaničke tresilice tipa *Retsch AS 200* i sita tipa *Fisher Scientific* (*BS410/ISO3310*) čiji je otvor očica bio u području od 45 do 300 μm.



***Slika 14.*** Aparatura za provedbu granulometrijske analize prosijavanjem.

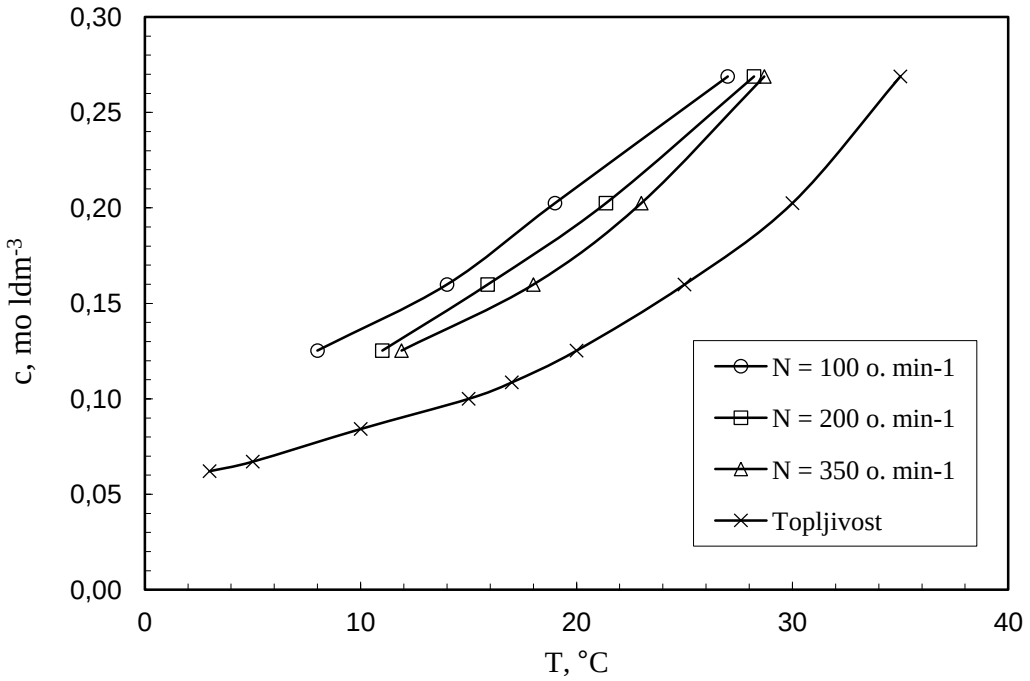
# 3. REZULTATI

## 3.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa

Ispitivanja utjecaja brzine vrtnje miješala su provedena u otopinama zasićenim u temperaturnom području od 20 do 35 $^{o}$C koje su bile hlađene konstantnom brzinom od 6 $^{o}$C h$^{-1}$. Širina metastabilne zone određivana je vizualnom metodom detaljno opisanoj u *poglavlju 2.1.3.*

Utjecaj brzine vrtnje *SBT* miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa sagledavan je pri tri intenziteta miješanja $N$ = 100, 200 i 350 o. min$^{-1}$.

Promjer korištenog miješala iznosio je 0,065 m ($D/d_T$ = 0,46), a njegova udaljenosti od dna kristalizatora bila je konstantna, $C$ = 0,046 m ($C/H$ = 0,33). Rezultati ispitivanja, predočeni kao odnos *c - T*, prikazani su na *slici 15*.

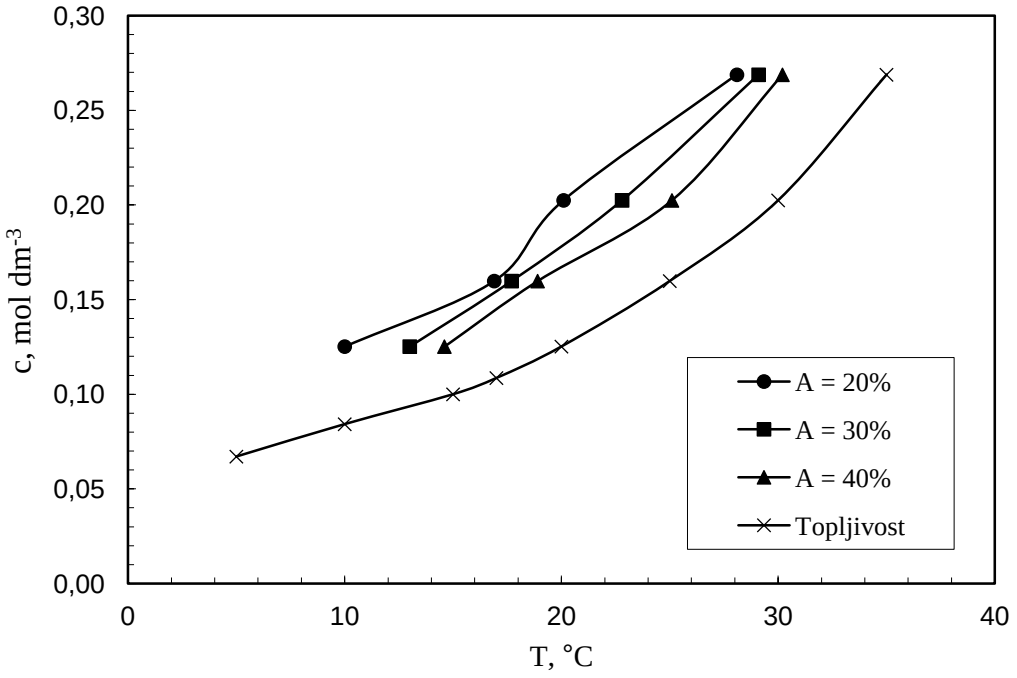



***Slika 15.*** Utjecaj brzine vrtnje *SBT* miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa.

## 3.2. Utjecaj amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone otopine boraksa

Prilikom sagledavanja utjecaja amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone otopine boraksa ispitivanja su provedena pri tri amplitude ultrazvuka, *A* = 20 %, 30 %, 40 %. Ispitivanja su provedena vizualnom metodom u otopinama zasićenim u temperaturnom području od 20 do 35 $^{o}$C koje su bile hlađene konstantnom brzinom od 6 $^{o}$C h$^{-1}$.

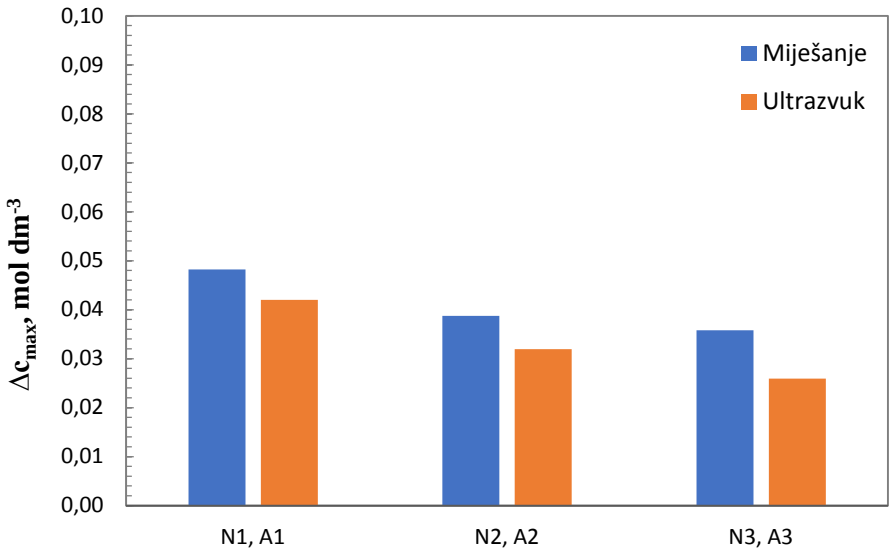
Promjer sonotrode iznosio je 27 mm, a njezina udaljenosti od dna kristalizatora bila je konstantna, *C* = 0,046 m (*C*/*H* = 0,33). Rezultati ispitivanja, predočeni kao odnos *c* - *T*, prikazani su na *slici 16.*



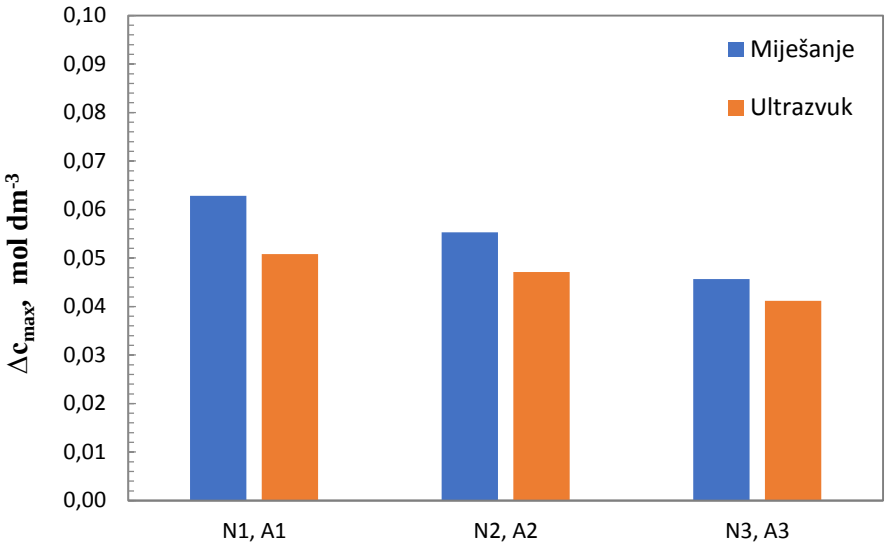

***Slika 16.*** Utjecaj amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone otopine boraksa.

## 3.3. Usporedba širina metastabilnih zona u kristalizatoru s miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem

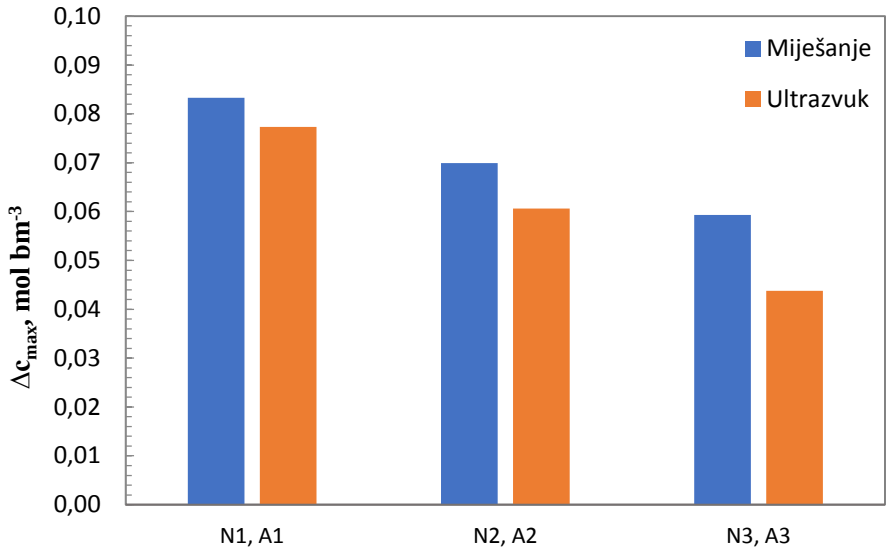
Iz prethodno prikazanih rezultata o utjecaju brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone provedena je usporedba rezultata dobivenih za svaku pojedinu temperaturu zasićenja matične otopine. Rezultati usporedbe utjecaja ultrazvuka i brzine vrtnje miješala na širinu metastabilne zone prikazani su na *slikama od 17do 20.*



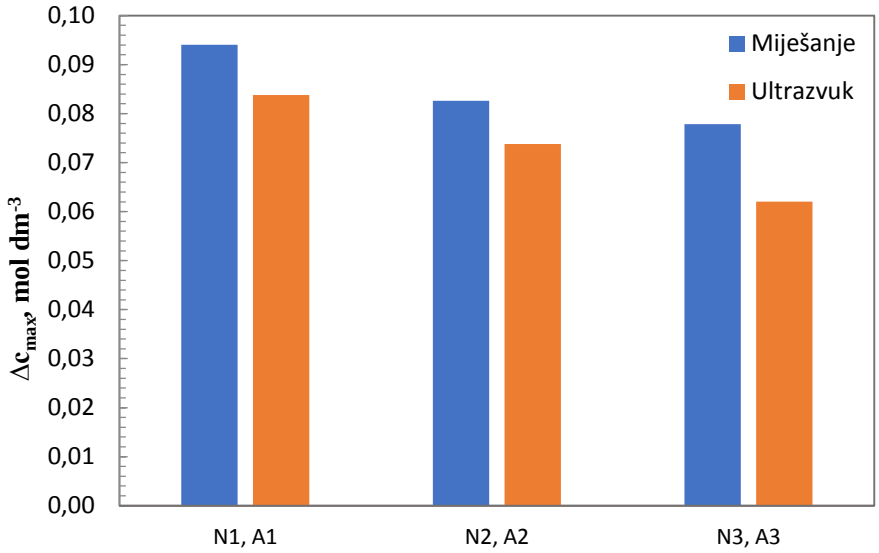

***Slika 17.*** Usporedba širine metastabilne zone određene pri linearnom hlađenju otopine zasićene pri temperaturi od 20 °C pri primijenjenim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka.




***Slika 18.*** Usporedba širine metastabilne zone određene pri linearnom hlađenju otopine zasićene pri temperaturi od 25 °C primijenjenim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka.




***Slika 19.*** Usporedba širine metastabilne zone određene pri linearnom hlađenju otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C primijenjenim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka.




***Slika 20.*** Usporedba širine metastabilne zone određene pri linearnom hlađenju otopine zasićene pri temperaturi od 35°C primijenjenim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka.

## 3.4. Određivanje privedene snage miješanja i ultrazvuka tijekom procesa šaržne kristalizacije boraksa

U radu se također ispitao utjecaj brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka u kristalizatoru na vrijednost utroška snage miješanja, *P*.

U sustavu s miješanjem privedena snaga izračunata je iz vrijednosti zakretnog momenta, $F_{zm}$, i brzine vrtnje miješala primjenom izraza:

$$P = F_{zm} \cdot N \cdot 2\pi \tag{22}$$

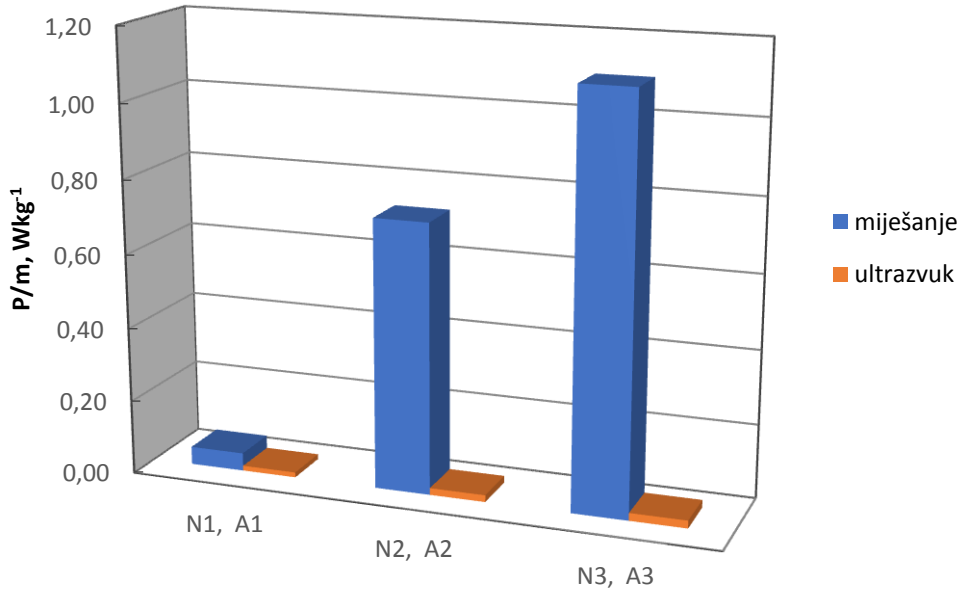
U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem privedena snaga izračunata je prema izrazu

$$P = \frac{Q}{t} = m \cdot c_{\mathrm{p}} \cdot (T_{\mathrm{k}} - T_{\mathrm{p}}) \tag{23}$$

gdje je $m$ masa suspenzije, $c_{\mathrm{p}}$- specifični toplinski kapacitet otopine, $T_{\mathrm{p}}$ početna temperatura otopine, $T_{\mathrm{k}}$ konačna temperatura otopine. Ovaj izraz zapravo predstavlja izraz za količinu topline koju je primila zasićena otopina pri ultrazvučnom djelovanju u sustavu bez hlađenja.

Privedena snage u ovom radu je prikazan kao omjer snage i jedinične mase otopine, odnosno suspenzije koja se miješa, *P*/*m*. Masa suspenzije izračunata je kao umnožak volumena i gustoće suspenzije. U proračunima se koristila vrijednost gustoće otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata zasićene pri temperaturi od 30 °C ($\rho$ = 1030 kg m$^{-3}$). Takva aproksimacija je moguća s obzirom na to da se vrijednost gustoće zasićene otopine nije značajno razlikovala od gustoće nastale suspenzije.

Privedena snaga po jedinici mase suspenzije u sustavu s miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem prikazana je na *slici 21*.

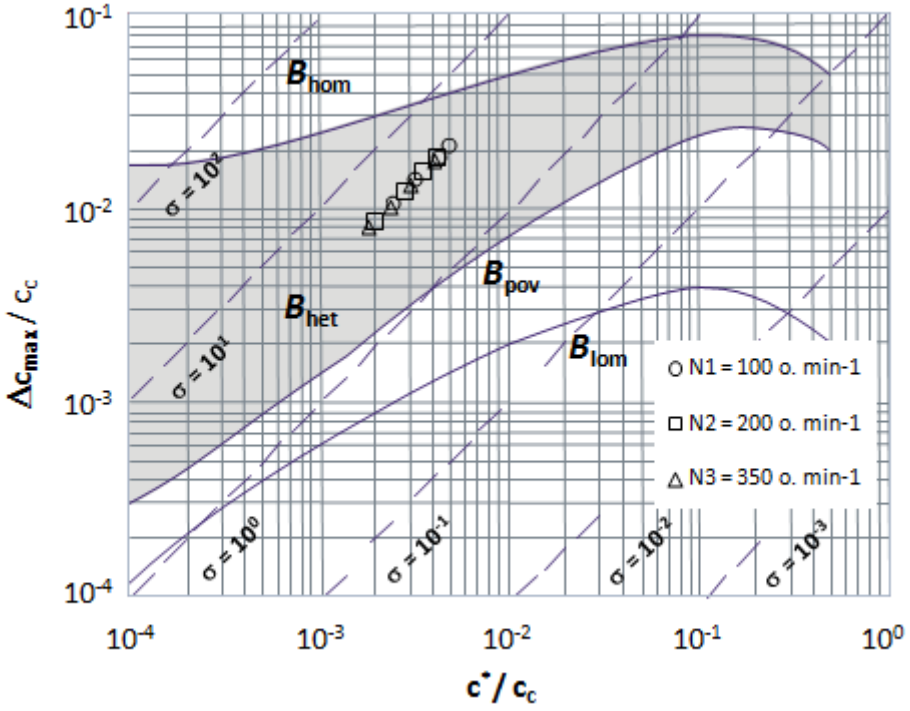



***Slika 21***. Utrošak snage po masi suspenzije u pri različitim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka.

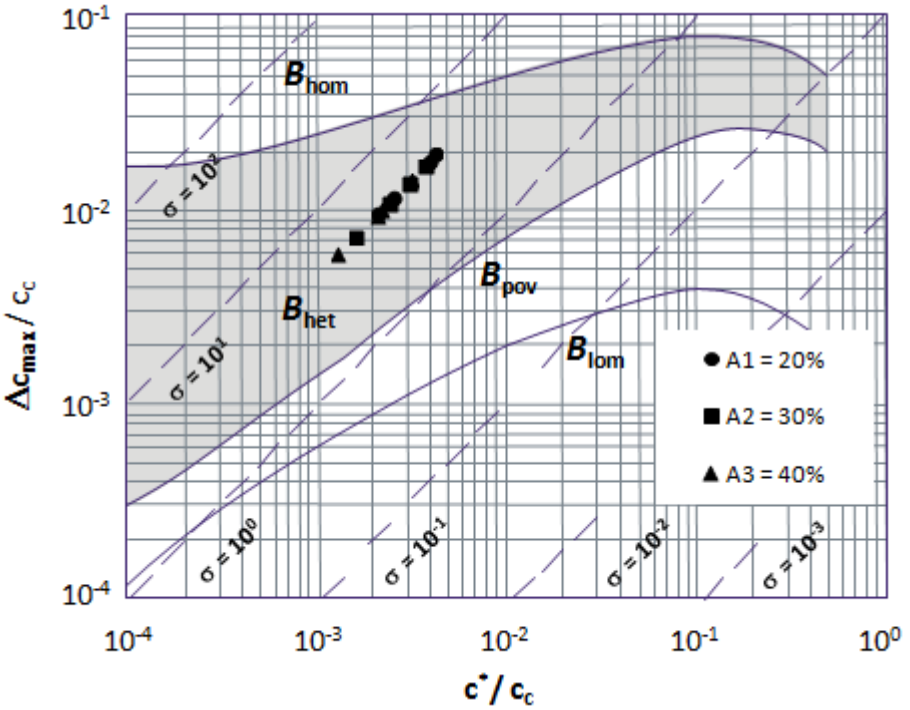
## 3.5. Određivanje dominantnog nukleacijskog mehanizma

U ispitivanom sustavu određivanje dominantnog mehanizma temeljilo se na primjeni tzv. Mersmannov nukleacijski kriterij. On predstavlja odnos bezdimnezijske topljivosti, $c^*/c_c$ i njoj pripadajuće bezdimenzijske širine metastabilne zone, $\Delta c_{max}/c_c$.

Na *slikama 22 i 23* prikazani je Mersmannov nukleacijski kriteriji na kojem je točkama označeno u kojem području, odnosno kojim mehanizmom je započela nukleacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata pri primijenjenim brzinama vrtnje *SBT* miješala odnosno amplituda ultrazvuka za sve ispitivane temperature zasićenja matične otopine.




***Slika 22.*** Određivanje dominantnog nukleacijskog mehanizma pri različitim brzinama vrtnje miješala.




***Slika 23.*** Određivanje dominantnog nukleacijskog mehanizma pri različitim amplitudama ultrazvuka.

## 3.6. Brzine nukleacije u kristalizatoru s miješanjem i u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem

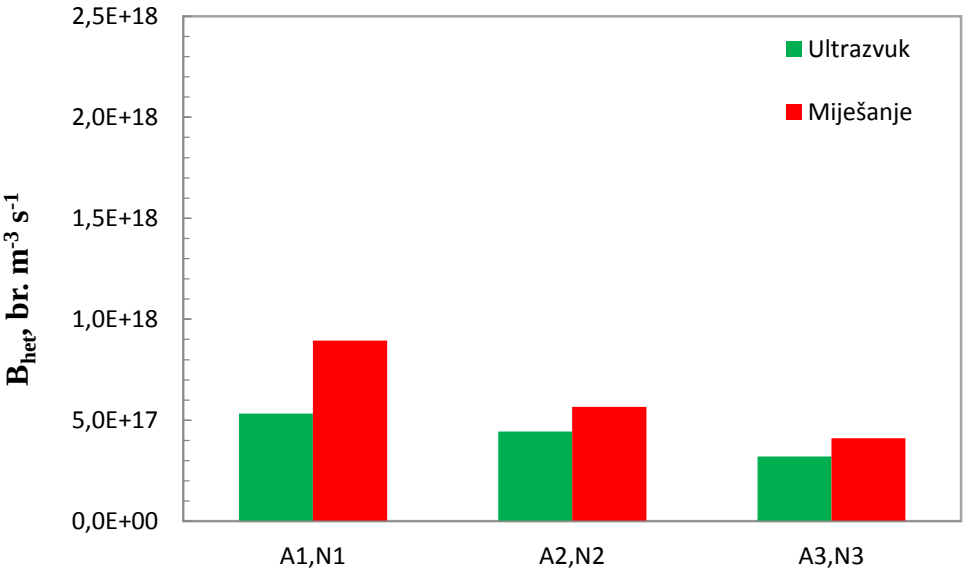
Obzirom da je u sustavu s miješanjem kao i u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem utvrđeno da je dominantan mehanizam primarne heterogene nukleacije izračunate su vrijednosti brzina nukleacije korištenjem *izraza 9.*

Pri računanju brzina nukleacije koeficijent difuzivnosti, $D_{AB}$, za ispitivani sustav izračunat je uporabom Einstanovog *izraza 10* i iznosio je $4{,}98 \cdot 10^{-10}$ $m^2$ $s^{-1}$. Promjer molekule izračunat je prema *izrazu 11. P*ri računanju vrijednost faktora heterogenosti, $\varphi_{het}$, iznosila je $10^{-11}$ dok je vrijednost korekcijskog faktora, $f_{het}$, bila 0,1.

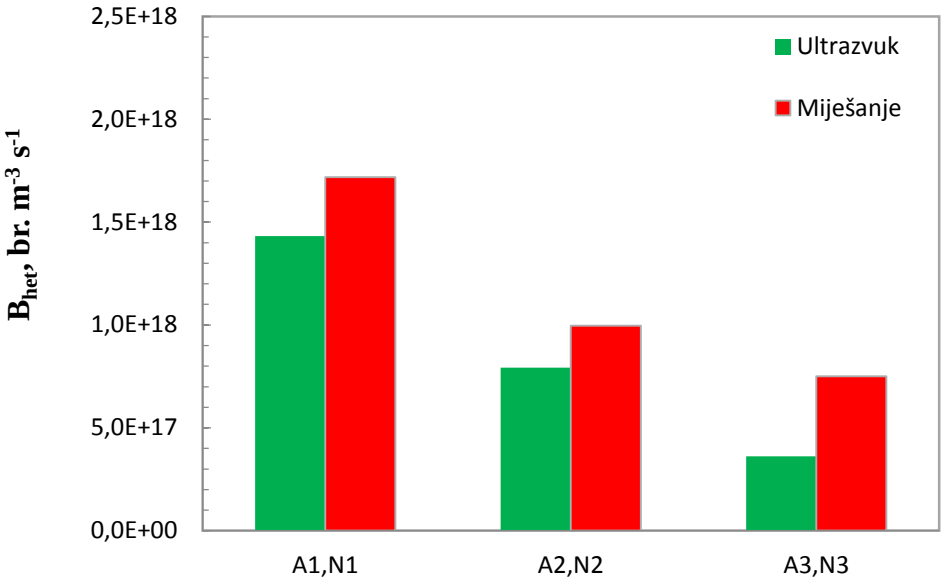
Iznos brzina nukleacije pod utjecajem ultrazvuka i miješanja za svaku temperaturu zasićenja su uspoređeni te prikazani na *slikama od 24 do 27.*



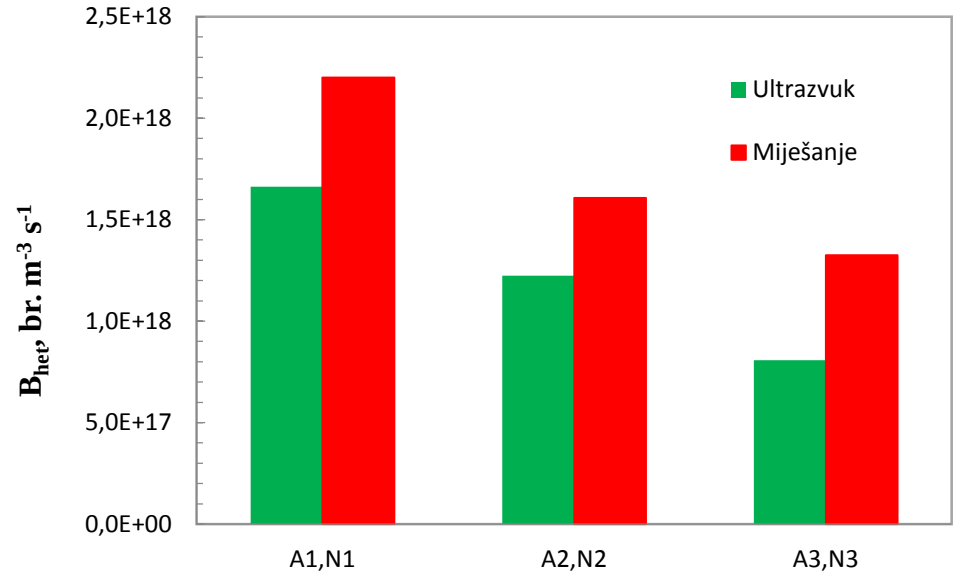

***Slika 24.*** Usporedba brzina nukleacije pri različitim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka otopine zasićene pri temperaturi od 20 °C.




***Slika 25.*** Usporedba brzina nukleacije pri različitim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka otopine zasićene pri temperaturi od 25 °C.




***Slika 26.*** Usporedba brzina nukleacije pri različitim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C.




***Slika 27.*** Usporedba brzina nukleacije pri različitim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka otopine zasićene pri temperaturi od 35 °C.

## 3.7. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na srednji maseni promjer kristala

Po završetku procesa kristalizacije dobiveni kristali dinatrijevog tetraborat dekahidrata podvrgnuti su granulometrijskoj analizi kako bi se sagledao utjecaj brzine vrtnje *SBT* miješala i amplitude ultrazvuka na srednji maseni promjer kristala i standardnu devijaciju veličine kristala. Granulometrijska analiza provedena je postupkom sijanja detaljno opisanim u *poglavlju 2.1.6.*.

Srednji maseni promjer kristala $x_{sr}$ određen je izrazom:

$$x_{\mathrm{sr}} = \frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\omega(x_{\mathrm{i}})}{\sum_{\mathrm{i}=1}^{N} \omega(x_i)} \tag{24}$$

gdje je $x_i$ srednja veličina klase kristala, a $\omega(x_i)$ maseni udio promatrane klase.

Parametar raspršenosti, $\sigma$, tj. standardna devijacija veličine kristala određena je prema relaciji:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{N}(x_{\mathrm{i}} - x_{\mathrm{sr}})^2\,\omega(x_{\mathrm{i}})}{\sum_{\mathrm{i}=1}^{N} \omega(x_{\mathrm{i}})}} \tag{25}$$

Numeričke vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala i standardne devijacije za sve ispitivane procesne parametre prikazane su u *tablici 4.*

***Tablica 4.*** Vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala i standardne devijacije veličine kristala pri provedbi kristalizacije pri zadanim brzinama vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka

| **Mehaničko miješanje** | | | **Ultrazvučno djelovanje** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $N$, o. $min^{-1}$ | $x_{sr}$, μm | $\sigma$, μm | $A$, % | $x_{sr}$, μm | $\sigma$, μm |
| 100 | 105 | 32 | 20 | 60 | 17 |
| 200 | 160 | 52 | 30 | 70 | 20 |
| 300 | 168 | 52 | 40 | 65 | 25 |

# 4. RASPRAVA

Kristalizacija je jedna od najjednostavnijih i najjeftinijih metoda proizvodnje čiste tvari iz nečiste otopine koja se primjenjuju svrhu dobivanja produkta visoke čistoće te odgovarajućih granulometrijskih svojstava, uz male utroške energije. Odabirom načina provedbe kristalizacije, vrste kristalizatora te odabirom procesnih uvjeta može se utjecati na karakteristike nastalog produkta.[27] Pri tome je vrlo bitno detaljno sagledati i geometrijske karakteristike reaktora te vrstu mehaničkog djelovanja na matičnu otopinu.

Da bi otpočeo kristalizacijski proces sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti, nakon čega započinje nukleacija, a potom rast kristal; dva osnovna koraka kristalizacijskog procesa. Nukleacija se može odvijati na česticama nečistoća (heterogena nukleacija) ili stvaranjem embrija (homogena nukleacija), stoga ova dva tipa nukleacije spadaju u primarni oblik. Ukoliko u sustavu već postoje kristali, oni će inicirati naknadnu pojavu nukleacije odnosno tzv. sekundarne nukleacije. Mehanizam i brzina nukleacija značajno utječu na daljnji rast kristala te tako i karakteristike konačnog produkta. Iz navedenog razloga pri odabiru procesnih uvjeta za dobivanje kristala zadanih karakteristika vrlo je bitno zanati i utjecaj istih na kinetiku nukleacije.

U ovom radu će se sagledati kinetika nukleacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata, tj. boraksa ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$). Ova sol ima veoma široku primjenu u mnogim granama industrije. Također je neophodan sastojak deterdženata, dezinfekcijskih sredstava, insekticida, herbicida, fungicida, ali isto tako se koristi i kao pufer te kao disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti. Za komercijalnu uporabu dinatrijev tetraborat dekahidrat se dobiva prekristalizacijom prirodne rude tinkala.

Pri sagledavanju utjecaja procesnih uvjeta na kinetiku uglavnom se koristi šaržni kristalizator laboratorijskog mjerila jer omogućuje ispitivanje utjecaja velikog broja procesnih varijabli na kristalizaciju u relativno kratkom vremenu. U industriji je njegova primjena također dosta raširena zbog relativno lakog održavanja te mogućnosti prilagodbe raznim procesnim zahtjevima.[5] Kako se šaržna kristalizacija, nakon početka nukleacije, odigrava u suspenziji, njezina učinkovitost u velikoj mjeri ovisiti o miješanju. Ovisno o načinu provedbe miješanja odnosno suspendiranja može se utjecati na raspodjela kristala u matičnoj otopini ali i na brzinu prijenosa tvari i energije tijekom kristalizacijskog procesa. Zato je vrlo bitno ispitati utjecaj parametra miješanja na kinetiku ovog procesa. U posljednje vrijeme u cilju pronalaženja procesnih uvjeta koji će osigurati dobivanje kristala zahtjevnih karakteristika sagledava se utjecaj ultrazvuka

na proces kristalizacije. U nekim istraživanjima se uvidjelo da hidrodinamička zbivanja u sustavu generirana pri djelovanju ultrazvuka mogu utjecati na širinu metastabilne zone, veličinu koja određuje kinetiku nukleacije.[24]

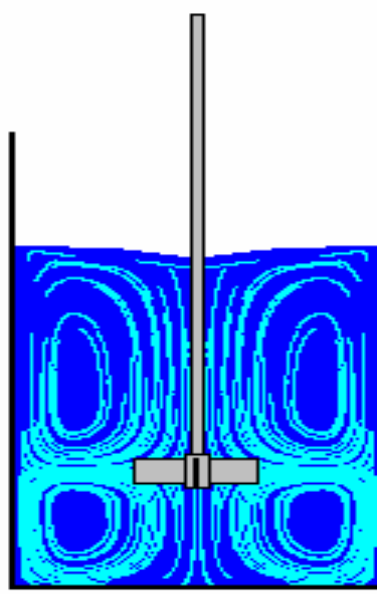
Cilj ovog bio rada je sagledati i usporediti utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem. Pri tome je ispitan je utjecaj brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone, mehanizam i brzinu nukleacije, srednji maseni promjer kristalnog produkta kao i na privedenu snagu po jedinici mase suspenzije.

Eksperimenti u ovome radu provedeni su na aparaturi laboratorijskog mjerila prikazanoj na *slici12.* Osnovni dio aparature predstavlja šaržni stakleni kristalizator u kojem je volumen matične otopine iznosio 2,14 $dm^3$. Sva ispitivanja provodila su se iz matičnih otopina zasićenih u temperaturnom području od 20 do 35 °C i hlađenih brzinom od 6 °C $h^{-1}$. Utjecaja miješanja na kinetiku rasta kristala boraksa ispitivan je primjenom miješalice *Lightnin LabMaster* i radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. *SBT* miješala, dok je utjecaj ultrazvučnog djelovanja na kinetiku ovog procesa sagledavan uporabom ultrazvučnog homogenizatora *Hielscher UP400St* sa sonotrodom valjkastog oblika. Opis karakteristika korištenih uređaja, priprema otopina, određivanja širine metastabilne zone, određivanja raspodjele veličina kristala te snage privedene sustavu detaljno je opisano u *poglavlju 2.1.* Vrijednosti primijenjenih brzina vrtnje miješala te amplitada ultrazvuka navedene su u *tablici 3.*

U prvom dijelu rada određivana je širina metastabilne zone u sustavu s mehaničkim miješanje i to u otopinama zasićenim u području od 20 do 35°C i hlađenim brzinom od 6 °C $h^{-1}$. Ispitivanja su se provodila pri trima brzinama vrtnje miješala od 100 do 350 o. $min^{-1}$. Naime, širina metastabilne zone predstavlja bitan parametar za procjenu mehanizma i brzine nukleacije. Ova veličina predstavlja područje prezasićenosti matične otopine u kojoj neće doći do nukleacije. Može se izračunati iz razlike temperatura između krivulje topljivosti i granice taloženja (*izraz 1*) ili pak, kao u ovom radu, iz razlike koncentracija otopina zasićenih na početku procesa i pri temperaturi nukleacije (*izraz 2*). U ovom radu temperatura nukleacije određena je vizualnom metodom. Ona predstavlja temperaturu pri kojoj se pojavilo prvo zamućenje otopine.

Na *slici 15* predočeni su rezultati utjecaja brzine vrtnje miješala na širinu metastabilne zone boraksa u području od 20 do 35 °C. Iz rezultata je razvidno da se širina

metastabilne zone sužava s povećanjem brzine vrtnje miješala. Ovaj trend posebno je izražen prilikom provedbe ispitivanja iz otopine zasićene pri 30 °C. Rezultati su zapravo ukazali da uvjeti miješanja u kristalizatoru mogu značajno utjecati na ovaj kinetički parametar nukleacije, te ga se može razumjeti ukoliko se analiziraju hidrodinamička zbivanja u ispitivanom sustavu.



***Slika 28***. Simulacija toka kapljevine u kristalizatoru s *SBT* miješalom dobivena uporabom programa *VisiMix 2000 Turbulent*.

Na *slici 28* prikazana je struktura toka kapljevine u kristalizatoru koju razvija primijenjeno *SBT* miješalo. Ovo miješalo nakon što zahvati kapljevinu odbaci je radijalno prema stjenci posude odakle se tok, uslijed sudara sa stjenkom, dijeli na dva podtoka. Jedan je usmjeren prema površini kapljevine, a drugi prema dnu posude. Najveće brzine kapljevine u sustavu prisutne su u zoni miješala, a one najmanjeg intenziteta uz površinu kapljevine (*slika 28*). Povećanjem brzine vrtnje miješala cjelokupni intenzitet cirkulacije kapljevine unutar sustava se povećava a time se povećavaju i lokalne brzine fluida u prostor kristalizatora. Veće brzine fluida u kristalizatoru povećavaju vjerojatnost kontaktiranja i udruživanja iona u nakupine odnosno klastere, koji nakon što dosegnu kritičnu veličinu, prerastaju nukleuse koji spontano nastavaju svoj rast. Zato, veća brzina miješanja uzrokuje nastajanje kritičnog nukleusa ranije, pri većoj temperaturi nukleacije, odnosno već pri manjoj prezasićenosti otopine (*slika 1*).

U drugom dijelu rada izvršeno je određivanje širine metastabilne zone u istovjetnim otopinama u sustavu s djelovanjem ultrazvuka amplitude od 20 do 40 %, pri identičnom načinu hlađenja.

Utjecaj amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone otopina zasićenih u navedenom temperaturnom području prikazano je na *slici 16.* Dobiveni rezultati ukazuju da se širina metastabilne zone sužava s povećanjem amplitude ultrazvuka. I u ovim ispitivanjima navedeni trend posebno je izražen kod otopine zasićene pri 30 °C. Kao i kod miješanja promjena temperature nukleacije, odnosno širine metastabilnih zona posljedica je promjena u hidrodinamičkim zbivanjima unutar promatranog sustava. Suženje širine metastabilne zone s povećanjem intenziteta ultrazvuka primijetili su i drugi istraživači.[22, 23] Iako se utjecaj ultrazvuka u njihovim radovima pripisao povećanju lokalne temperature u sustavu koje je potaknulo raniju pojavu nukleacije. U ovom radu nisu uočena odstupanja od linearne promjene temperature tijekom procesa te se ni navedeni uzroci suženje metastabilne zone ne mogu pretpostaviti. Da bi se objasnio utjecaj ultrazvuka na nukleaciju u prezasićenoj matičnoj otopini boraksa sagledat će se njegovo princip djelovanja u vodenoj otopini. Širenja ultrazvučnog vala kroz kapljeviti medij odigrava se longitudinalnim valovima koji u sustavu uzrokuju izmjenične ciklusa kontrakcije i ekspanzije prostora između molekula kapljevine, što rezultira stvaranjem mjehurića. Kao rezultat oscilacija tlaka u mediju nastali mjehurići osciliraju u veličini te uvijek u fazi ekspanzije malo više narastu nego što se smanje tijekom faze kompresije (*slika 10).*[19] U određenom trenutku mjehurić dosegne kritičnu veličinu pri kojoj ne može više apsorbirati energiju, a kako se bez nje ne može održavati, dolazi do njegove implozije. Ova pojava je poznata pod nazivom kavitacija, a može biti popraćena velikim povećanjem temperature i tlaka u zoni mjehurića. Smanjenje širine metastabilne zone s povećanjem amplitude ultrazvuka se može pripisati interakciji nastalih mjehurica s nakupinama iona u prezasićenoj otopini. Naime nukleacije predstavlja energetski najzahtjevniji korak kristalizacijskog procesa, jer za nastajanje međufazne površine, odnosno površine kritičnog nukleusa unutar matične otopine potrebno je povećati Gibbsovu slobodnu energiju sustava ili smanjiti energetsku barijeru, tj. energiju aktivacije nukleacije. Povećanje slobodne energije postiže se povećanje pokretačke sile odnosno prezasićenosti sustava, dok se smanjenje energije aktivacije postiže katalitičkim djelovanjem površine u sustavu. Naime, poznato je da se za heterogenu primarnu nukleaciju, koja se za razliku od homogene odigrava na česticama jedva vidljivih nečistoća potreban manji iznos ukupne Gibbsove energije, odnosno manji

iznos prezasićenosti, jer površina česticama inducira njezin početaka. U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem prisutnost površine mjehurića odnosno međufazne površine kapljevito/plinovito također smanjuje energiju aktivacije za nukleaciju. S povećanjem amplitude ultrazvuka se povećava i količinu nastalih mjehurića, a time i međufazna površina plinovito/kapljevito što uzrokuje raniji početak nukleacije, odnosno užu metastabilnu zonu.

Na *slikama od 17 do 20* izvršena je usporedba širina metastabilnih zona određenih pri primijenjenim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka za četiri matične otopine zasićene od 20 do 35 ° C. U svim slučajevima uočava se prethodno opisan trend; širina metastabilne zone se smanjuje s povećanjem brzine vrtnje miješala i povećanjem amplitude ultrazvuka. Također, u svim matičnim otopinama širine metastabilnih zona su uže u slučaju ultrazvučnog djelovanja.

Kako mehaničko miješanja i ultrazvučno djelovanje na otopinu uzrokuju različite pojave u sustavu njihova usporedba izvršena je na temeljila privedene snaga po jediničnoj masi matične otopine i to pri kristalizaciji iz otopine zasićene pri temperaturi od 30°C. Iz rezultata o ovisnosti *P/m* o brzini vrtnje miješala odnosno amplitudi ultrazvuka (*slika 21*) uočava se da je u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem privedena energija značajno niža od one u sustavima s miješanjem. Dakle ultrazvučno djelovanje osim što uzrokuje raniji početak nukleacije, pri tome privede sustavu, odnosno utroši i značajno manju količinu energije.

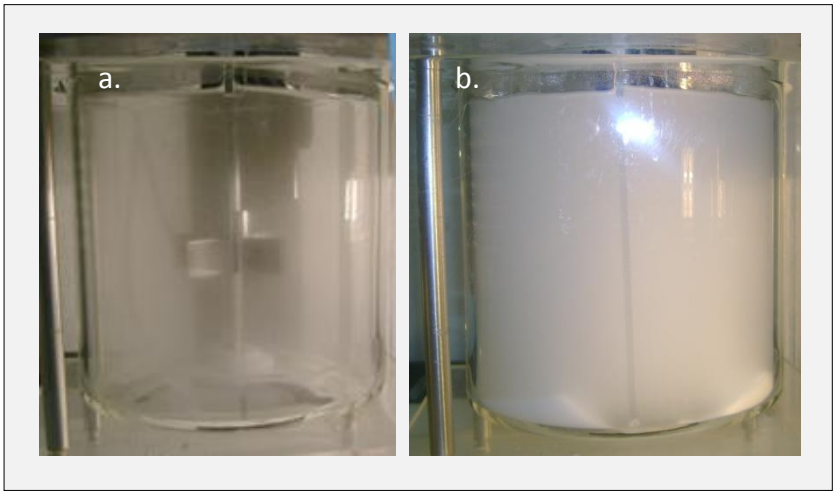
Eksperimentalno određeni podaci o širinama metastabilnih poslužili su potom u svrhu određivanja dominantnog mehanizma nukleacije. Pri tome je primijenjen Mersmannov nukleacijski kriterij koji predstavlja odnos bezdimnezijske topljivosti, $c^*/c_c$ i njoj pripadajuće bezdimenzijske širine metastabilne zone, $\Delta c_{max}/c_c$. Na *slikama 23 i 24* prikazani su Mersmannovi kriteriji sa označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmima kada se kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata provodila pri različitim brzinama vrtnje *SBT* miješala odnosno različitim amplitudama ultrazvuka u ispitanom temperaturnom području. Rezultati su ukazali da je pri svim ispitivanim uvjetima miješanja i ultrazvučnog djelovanja dominantan mehanizam primarne heterogene nukleacije (*slike 22 i 23*). Ovakav rezultat se zapravo mogao i očekivati kako je homogenu nukleacija gotovo nemoguće postići u sustavima velikog volumena. Također se pojava sekundarna nukleacije mogla isključiti s obzirom na to da se nije

provodila cijepljena kristalizacija. Heterogena nukleacija u ustavima s miješanjem mogla je biti inducirana česticama prašine, a u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem još i međufaznom površnom kapljevito/plinovito.

Primjenom jednadžbe za izračunavanje brzine primarne heterogene nukleacije (*izraz 9*) određene su brzine nukleacije izražene brojem nukleusa nastalih u jediničnom volumenu matične otopine po jediničnom vremenu. Za sve ispitivane uvijete miješanja i ultrazvučnog djelovanja u otopinama zasićenim od 20 do 35 °C rezultati su prikazani na *slikama od 24 do 27*. Na navedenim slikama uočava da se pri svim temperaturna zasićenja, s povećanjem brzine vrtnje miješala te povećanjem amplitude ultrazvuka, brzina primarne heterogene nukleacije smanjuje. Ovakvi rezultati su se i mogli očekivati s obzirom da je brzina nukleacije proporcionalna širini metastabilne zone, a za koju je prethodno naveden isti trend.

Na temelju dobivenih rezultata mogu se pretpostaviti karakteristike konačnog produkta kristalizacije. Naime, općenito se pretpostavlja da će se pri velikim brzinama nukleacije, prezasićenost otopine trošiti na rast velikog broja nastalih nukleusa odnosno kristala što će konačno rezultirati produktom okarakteriziranim velikim brojem malih kristala. S druge strane, niže brzine nukleacije rezultirati će nastajanjem produkta sastavljenog od manjeg broja velikih kristala. Da bi se ispitala primjenjivost ove pretpostavke analizirane su vrijednosti srednjeg masenog promjera i standardne devijacije veličine kristala dobivenih pri kristalizaciji iz otopine zasićene pri 30 °C. Naime u ovoj otopini je uočen najveći utjecaj brzine vrtnje odnosno amplitude ultrazvučnog djelovanja na početak nukleacije. Iz numeričkih vrijednosti srednjeg masenog promjera koji su za sve ispitivane uvijete prikazane u *tablici 4* uočava se da se povećanjem brzine vrtnje miješala povećava srednja vrijednost masenog promjera kristala boraksa, dok se s povećanjem amplitude ultrazvuka oni ostaju gotovo isti. Također je uočeno da je u ustavima s miješanjem srednji maseni promjer dobivenih kristala značajno veći. Vrijednosti standardne devijacije veličine kristala, $\sigma$, koja predstavlja prosječno odstupanje od srednjeg masenog promjera i ukazuje na širinu raspodjele su značajno manje u slučaju primjene ultrazvuka kao i pri najmanjoj ispitivanoj brzini vrtnje miješala ($N$ = 100 o. min$^{-1)}$. Zanimljivo je da upravo u navedenim sustavima s uskom raspodjelom nije postignuto stanje potpune suspenzije kristala tijekom kristalizacije. Stanje nepotpune suspenzije kristala bilo je prisutno u kristalizatoru s najmanjom brzinom vrtnje miješala (*slika 29*) te u onim sa svim primijenjenim amplitudama

ultrazvučnog djelovanjem. U ovim sustavima stanje potpune suspenzije prelazi u stanje nepotpune nakon što su kristali dosegnuli veličinu pri kojom sedimentiraju.




***Slika 29.*** Stanja suspenzije reaktoru s miješanjem pri $N$ =100 o. $min^{-1}$: a) potpuna suspenzija - 10 min. nakon nukleacije; b) nepotpuna suspenzija - 40 min. nakon nukleacije.

U sustavu s $N$ = 100 o. $min^{-1}$, s obzirom na vrijednost srednjeg masenog promjera, to je veličina od oko 100 μm, dok je u sustavima s ultrazvučnim djelovanjima ta veličina čak i niža i iznosi oko 60 μm. Kako je za prijenos tvari tijekom procesa rasta kristala bitna potpuna izloženost kristala matičnoj otopini, u sustavu u kojima se ne postiže potpuna suspenzija nije niti moguće pretpostaviti odnos brzine nukleacije i veličine kristala produkta. Pretpostavka o odnosu brzine nukleacije i veličine dobivenih kristala pokazala se primjenjiva u sustavima u kojima je održana potpuna suspenzija kristala.

U ispitivanjima se uočilo da primjena ultrazvuka sužava metastabilnu zonu otopine te smanjuje brzinu nukleacije u usporedbi s primjenom miješala, te tako potencijalno osigurava uvjete za nastajanje produkta s većim kristalima. Uz to primjena ultrazvuka privodi sustavu manju količinu energije odnosno zahtjeva njezin manji utrošak. Međutim njegova najveća primijenjena amplituda ($A$ = 40 %) se pokazala slabija u suspendiranju kristala čak i od najmanje primijenjene brzine vrtnje miješala ($N$ = 100 o.

$min^{-1}$) Zbog ovog kristali dobiveni u ustavu s ultrazvučnim djelovanjem predstavljaju finu frakcija ($x$ < 100 μm) koja može uzrokovati problem pri filtraciji i ispiranju kristala boraksa i zato ih se smatra nepoželjnim produktom. Stoga se niti primjena ultrazvuka pri ispitivanim amplitudama na proces šaržne kristalizacije boraksa ne preporuča.

S obzirom na to da ultrazvuk djeluje na kinetiku nukleacije pozitivno, sužava širinu metastabilne zone i smanjuje brzinu nukleacije trebalo bi svakako sagledati utjecaj kombiniranog djelovanja mehaničkog miješanja i ultrazvuka na kinetiku kristalizacije boraksa pri različitim procesnim uvjetima.

# 5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata ispitivanja djelovanja brzine vrtnje miješala te ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šažnom kristalizatoru mogu se istaknuti sljedeći zaključci:

- Širina metastabilne zone u šaržnom kristalizatoru s miješanjem uz konstantnu brzinu hlađenja, se sužava s povećanjem brzine vrtnje *SBT* miješala u području temperatura zasićenja otopine od 20 do 35 °C. Ovakav rezultat posljedica je povećanog kontaktiranja nakupina molekula s povećanjem brzine vrtnje miješala.

- U šaržnom kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem širina metastabilne zone, se sužava s povećanjem amplitude ultrazvuka u području temperatura zasićenja otopine od 20 do 35 °C. Navedeni trend posljedica je povećavanja količine mjehurića u ustavu, odnosno povećanje međufazne površine kapljevito /plinovito koja se povećava s amplitudom ultrazvuka.

- Širina metastabilne zone određena pri ultrazvučnom djelovanju u kristalizatoru je uža od one određene u sustavima s mehaničkim miješanjem za sve otopine zasićene u području od 20 do 35°C.

- U sustavu s miješanje snaga privedena po jediničnoj masi suspenzije raste s povećanjem brzine vrtnje miješala, a u ustavu s ultrazvučnim s povećanjem amplitude ultrazvučnog djelovanja. Međutim ovaj utrošak je značajno veći u sustavima s mehaničkim miješanjem.

- Primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija utvrđeno je da se pri svim primijenjenim brzinama vrtnje miješala te amplitudama ultrazvuka nukleacija u sustavu započinje primarnim heterogenim mehanizmom u ispitivanom temperaturnom području.

- Brzine primarne heterogene nukleacije opadaju s porastom intenziteta miješanja i ultrazvučnog djelovanja pri svim ispitivanim temperaturama zasićenja otopine. Brzine nukleacije pri svim temperaturama su veće u sustavima s mehaničkim miješanjem.

- Kristali nastali u sustavima s miješanjem se povećavaju s povećanjem brzine vrtnje miješala, dok su u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem njihove vrijednosti gotovo iste. Kristali u sustavu s miješanjem su značajno veći od onih u ustavu s ultrazvučnim djelovanje. Ovakav rezultat posljedica je nemogućnosti postizanja stanja potpune suspenzije kristala u sustavu s ultrazvukom, bez obzira na amplitudu.

- Budući da je suspendiranje kristala bitan uvjet za njihov nesmetan rast, a ultrazvuk svojim djelovanjem to ne može, preporuča se ispitati utjecaj ultrazvučnog djelovanja u sustavu s miješanjem na kinetiku nukleacije.

# 6. LITERATURA

1. *I. Filipović, S. Lipanović,* Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, Zagreb, 1991., str. 473-474.
2. URL: http://www.galleries.com/Borax (5. 7. 2018.)
3. *Goodman and Gillman's*, The Pharmacological Basis of Therapeutics, 6. izdanje, poglavlje Antiseptici i desinfektanti, str. 971.
4. *A. Mayerson*, Handbook of industrial crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002., str. 1-218.
5. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2010., str. 9-85.
6. *K. Vranješ,* Utjecaj miješala na kinetičke parametre nukleacije boraksa, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2011., str. 5-15.
7. *A. G. Jones*, Crystallization process systems, Butterworth-Heinmann, Oxford, 2002., str. 58-140.
8. *I. Vidalin*, Razdvajanje smjese organskih kiselina kristalizacijom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Zagreb, 2016., str. 5-7.
9. *J. W. Mullin*, Crystallization 4thed, Butterworth-Heinmann, Oxford, 2001., str. 86-403.
10. *J. Ulrich, C. Striege*, Some Aspects of Importance of Metastabile Zone Width and Nucleation in Industrial Crystallizers, J. Crystal Growth, **237-239** (2002), 2130-2135.
11. *U. Radulović, P. Sabljić,* Metode provedbe šaržne kristalizacije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Zagreb, 2009., str. 2-9.

12. *L. Štajner,* Mehanizmi nastajanja bio kompozitnih materijala u u sustavima kalcijeva karbonata i biološki značajnih molekula, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Zagreb, 2018., str. 36.
13. *A. Sander*, Toplinsko procesno inženjerstvo, predavanja, 2003./2004.
14. *A. Čavilina,* Utjecaj procesnih parametara na granulometrijska svojstva memantin hidrogen sulfata u procesu šaržne kristalizacije, Diplomski rad, Fakultet kemijsko inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Zagreb, 2015., str. 10.
15. *D. Kralj,* Procesi taloženja – poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, Kemija u Industriji, **45** (1) (1996), 13- 26.
16. *R. Hilfiker*, Polymorphism in the Pharmaceutical Industry, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Njemačka, 2006., str. 350.-368.
17. *M. Hrkovac*, Utjecaj pomoćne komponente na termodinamiku i kinetiku kristalizacije glicina, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zgrebu, Zagreb, 2012., str. 7-12.
18. *A. Vukoja*, Ultrazvuk i primjena, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2017., str. 9-11.
19. *H. Drmić, A. Režek Jambrak,* Ultrazvučna ekstrakcija bio aktivnih spojeva, Prehrambeno- biotehnološki fakultet u Zagrebu, Zagreb, **2** (2) (2010), 22-33.
20. URL: https://www.hielscher.com/hr/ultrasonic-crystallization-and-precipitation.htm (5. 9. 2018.)
21. URL: http://www.innovativeultrasonics.com/applications/crystallization/ (5. 9. 2018.)

22. *D. Bralić*, Uporaba Na ion-selektivne elektrode pri kontinuiranom mjerenju koncentracije boraksa u procesu njegove šaržne kristalizacije hlađenjem, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2009, str.24-37.
23. *M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote,* Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization), Department of Analytical Chemistry, Annex Marie Curie Building, Campus of Rabanales, University of Cordoba, Codoba, Spain, **14 (**2007), 717–724.
24. *A. H. Bari, A. C. Aniruddha, B. Pandit,* Sono-crystallization kinetics of $K_2SO_4$: Estimation of nucleation, growth, breakage and agglomeration kinetics Ultrasonics Sonochemistry, **35** (2017), 196-203.
25. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Zagreb, 2016, str. 70-92.
26. URL: http://www.apellaser.com/produse/aparatura-stiintifica/analizoare-de-particule/granulometre-laser/granulometru-laser-la-300/ (9.10.2018.)
27. *J. Prlić, M. Kirinčić, M. Kalšan,* Šaržna kristalizacija kalijeva sulfata hlađenjem iz vodene otopine, Kemija u industriji, **58** (12) (2009), 589-555.

# 7. PRILOZI

## 7. 1. Simboli

$A$ – amplituda ultrazvuka, m

$B_n$ – brzina nukleacije, br. $m^{-3}$ $s^{-1}$

$B_{prim}$ – brzina primarne nukleacije, br. $m^{-3}$ $s^{-1}$

$B_{sek}$ – brzina sekundarne nukleacije, br. $m^{-3}$ $s^{-1}$

$B_{hom}$ – brzina homogene nukleacije, br. $m^{-3}$ $s^{-1}$

$B_{het}$ – brzina heterogene nukleacije, br. $m^{-3}$ $s^{-1}$

$B_{povr}$ – brzina površinske nukleacije, br. $m^{-3}$ $s^{-1}$

$B_{lom}$ – brzina nukleacije uslijed loma ili habanja kristala, br. $m^{-3}$ $s^{-1}$

$c$ – koncentracija otopine, mol $dm^{-3}$

$c^*$ – ravnotežna topljivost, mol $dm^{-3}$

$c_c$ – množinska gustoća kristala, mol $m^{-3}$

$c_i$ – koncentracija otopljene tvari na granici adsorpcijskog sloja, mol $m^{-3}$

$c_p$ – specifični toplinski kapacitet, J $kg^{-1}$ $K^{-1}$

$c_s$ – koncentracija zasićene otopine, mol $dm^{-3}$

$D_{AB}$ – koeficijent difuzivnosti, $m^2$ $s^{-1}$

$d_m$ – molekularni volumen, m

$Fr^m$ – modificirana Froudova značajka

$F_{zm}$ – zakretni moment, Nm

$f_{he}$ – korekcijski faktor

$G_S$ – slobodna energija površine, J

$G_v$ – slobodna energija volumena, J

$K$ – konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama reaktorskog sustava

$k_d$ – koeficijent prijenosa tvari, m $s^{-1}$

$k_r$ – konstanta brzine površinske ″reakcije″ odnosno ugradnje ili integracije, m s$^{-1}$

$m$ – masa suspenzije, kg

$N$ – brzina vrtnje miješala, o. min-1

$N_p$ – značajka snage miješanja

$n$ – prividni red nukleacije

$P$ – snaga miješanja u i ultrazvučnog djelovanja, W

$r$ – polumjer nukleusa, m

$r_c$ – polumjer kritičnog nukleusa, m

$Re^m$ – modificirana Reynoldsova značajka

$S$ – stupanj zasićenosti

$T$ – temperatura, °C

$T_k$ – konačna temperatura otopine, °C

$T_p$ – početna temperatura otopine, °C

$T_s$ – temperatura zasićenja otopine, °C

$T^*$ – temperatura nukleacije, °C

$x_i$ – srednja veličina klase kristala, μm

**Grčka slova**

$\sigma$ – standarna devijacija veličine kristala, μm

$\Delta c$ – apsolutna prezasićenost matične otopine, mol dm$^{-3}$

$\Delta c_{max}$ – maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine, mol dm$^{-3}$

$\Delta G_{uk}$ – ukupna Gibbsova energija J

$\Delta T_{max}$ – širina metastabilne zone, °C

$\Phi$ – značajka funkcije snage

$\varphi_{het}$ – faktor heterogenosti

$\gamma$ – površinska napetost na granici faza kristal/otopina, J $m^{-1}$

$\rho_L$ – gustoća kapljevine, kg $m^{-3}$

$\mu_L$ – dinamička viskoznost kapljevine, Pa s

$v$ – broj iona u kristalizirajućoj molekuli

$\omega$ – maseni udio promatrane klase, %