

Usporedba utjecaja mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem

Grbavac, Josip

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:167:055252>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-29**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**USPOREDBA UTJECAJA MEHANIČKOG MIJEŠANJA I
ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU RASTA
KRISTALA BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S
HLAĐENJEM**

DIPLOMSKI RAD

JOSIP GRBAVAC

Matični broj: 175

Split, listopad 2018.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA**

**USPOREDBA UTJECAJA MEHANIČKOG MIJEŠANJA I
ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU RASTA
KRISTALA BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S
HLAĐENJEM**

DIPLOMSKI RAD

JOSIP GRBAVAC

Matični broj: 175

Split, listopad 2018.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**COMPARISON OF THE EFFECT OF MECHANICAL STIRRING
AND ULTRASOUND IRRADIATION ON CRYSTAL GROWTH
KINETICS OF BORAX IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER**

DIPLOMA THESIS

**JOSIP GRBAVAC
Parent number: 175**

Split, October 2018

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske-tehnologije

Smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 29. 11. 2017.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić

USPOREDBA UTJECAJA MEHANIČKOG MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA I NA KINETIKU RASTA KRISTALA BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLADENJEM

Josip Grbavac, 175

Sažetak: Cilj ovoga rada je bio ispitati utjecaja miješanja i ultrazvuka u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem na kinetiku rasta kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraks). Proces kristalizacije izvodio se u kristalizatoru laboratorijskog mijerila u kojem je volumen matične otopine boraksa iznosio 2,14 dm³. Detaljno je analiziran utjecaj brzine vrtnje miješala (100, 200, 300 i 350 o. min⁻¹) te amplitude ultrazvuka (20, 30, 40 i 50 %), na promjenu koncentracije odnosno prezasićenosti matične otopine, promjenu linearne dužine kristala tijekom procesa, raspodjelu veličina kristala te privedenu snagu po jediničnoj masi otopine. Pri svim ispitivanjima korištena je otopina zasićena pri temperaturi od 30 °C hlađena je linearnom brzinom od 6°C h⁻¹. Eksperimentalni rezultati ukazali su da brzina vrtnje miješala kao i amplituda ultrazvuka utječu na kinetiku rasta kristala boraksa. U sustavima s miješanjem red rasta kristala iznosi oko 1,3 dok je u sustavima s ultrazvukom njegova vrijednost oko 2,0. U sustavu s miješanjem konstanta brzine rasta kristala raste s porastom brzine vrtnje miješala dok se u sustavu s amplitudom ultrazvuka nije uočen pravilan trend promjene ove veličine s amplitudom. Djelovanje ultrazvuka uzrokuje dobivanje produkta malog masenog promjera čija se veličina značajnije ne mijenja s promjenom amplitude, dok je u sustavu s miješanjem srednji maseni promjer kristalnog produkta raste s porastom brzine vrtnje. Privedena snaga po masi otopine je značajno veća u sustavu s miješanjem, ali u ovom slučaju je postignuto i stanje potpune suspenzije pri brzinama vrtnje većim od 100 o. min⁻¹, dok je u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ovo stanje nije postignuto ni pri najvećoj amplitudi. Zbog toga primjena ultrazvučnog djelovanja u sustavu bez miješanja nije preporučljiva, unatoč velikoj brzini rasta kristala.

Ključne riječi: šaržna kristalizacija, miješanje, ultrazvuk, kinetika rasta kristala, boraks.

Rad sadrži : 76 stranica, 37 slika, 5 tablica, 1 priloga, 66 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić – član - mentor

Datum obrane: 31. listopada 2018. godine.

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

Graduate Study of Chemical Technology

Orientation: Environmental Protection

Scientific area: Technical Science

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 3 of November 29, 2017.

Mentor: Marija Ćosić, PhD, associate prof.

COMPARISON OF THE EFFECT OF MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATION ON CRYSTAL GROWTH KINETICS OF BORAX IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER

Josip Grbavac, 175

Abstract: The aim of this research was to investigate the effects of mechanical stirring and ultrasound irradiation on crystal growth kinetics of disodium tetraborate decahydrate (borax) during the batch crystallization by controlled cooling. The crystallization was carried out in a laboratory scale crystallizer in which volume of the mother liquor was 2,14 dm³. The influence of the impeller speed (100, 200, 300 and 350 rpm) and the ultrasound amplitude (20, 30, 40 and 50%), on the concentration changes of the mother liquor, the changes of linear crystal size over process time, the crystal size distribution of the product and the power consumed per unit mass of the solution was analyzed in details. Experimental results indicated that the impeller speed as well as ultrasound amplitude influence the crystal growth kinetics of borax. In the system with mechanical stirring the value of the crystal growth order is 1.3, while in the systems with ultrasound it is about 2.0. In the agitated systems, the crystal growth rate constant increases with an increase of the impeller speed while in the system with the ultrasound it is not found a regular trend of this parameter with the amplitude. The ultrasound irradiation in the crystallizer causes the production of fines which size does not change significantly with amplitude, while in the agitated crystallizer crystal size increases with increasing impeller speed. The power consumed per unit mass of solution is significantly higher in the stirred crystallizers, but in those systems the state of complete suspension was achieved at the rotation speeds higher than 100 rpm, which in the systems with ultrasound this state was not attained even at maximum amplitude. Therefore, the sonocrystallization alone, without mixing is not recommended, despite of high crystal growth rates.

Keywords: batch crystallization, mixing, ultrasound, crystal growth rate kinetics, borax.

Thesis contains: 76 pages, 37 figures, 5 tables, 1 supplement, 66 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: October 31th, 2018

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

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Čosić u razdoblju od svibnja do rujna 2018. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na mentorstvu i pomoći te stručnom vođenju kroz proces izrade diplomskog rada.

Također zahvaljujem Sunčici Mileti, dipl. ing. na pomoći prilikom provedbe eksperimentalnih mjerenja.

Veliko hvala mojim roditeljima i sestri na neizmjerljivoj podršci i razumjevanju tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Provesti kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata u šaržnom kristalizatoru s miješanjem postupkom kontroliranog hlađenja iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C. Ispitivanja provoditi pri brzinama vrtnje miješala od 100, 200, 300 i 350 o. min⁻¹.
2. Provesti kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata u šaržnom kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem postupkom kontroliranog hlađenja iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C. Ispitivanja provoditi pri amplitudama ultrazvuka od 20, 30, 40 i 50 %.
3. Za zadane uvjete provedbe kristalizacije odrediti promjenu koncentracije otopine tijekom kristalizacijskog procesa potenciometrijskom metodom, te izračunati promjenu apsolutne prezasićenosti otopine za sve zadane uvjete miješanja i ultrazvučnog djelovanja.
4. Nakon početka nukleacije, za zadane brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka, odrediti promjenu linearne dužine kristala tijekom procesnog vremena.
5. Izračunati brzinu rasta kristala boraksa te odrediti kinetičke parametre rasta kristala; red rasta kristala i konstantu brzine rasta kristala pri ispitivanim procesnim uvjetima.
6. Odrediti utjecaj brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala produkta, te odrediti srednji maseni promjer i standardnu devijaciju promjera kristala.
7. Pri zadanim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka odrediti količinu privedene snage po jediničnoj masi otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C.

SAŽETAK

Cilj ovoga rada je bio ispitati utjecaja miješanja i ultrazvuka u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem na kinetiku rasta kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraks). Proces kristalizacije izvodio se u kristalizatoru laboratorijskog mjerila u kojem je volumen matične otopine boraksa iznosio $2,14 \text{ dm}^3$.

Detaljno je analiziran utjecaj brzine vrtnje miješala (100, 200, 300 i 350 o. min^{-1}) te amplitude ultrazvuka (20, 30, 40 i 50 %), na promjenu koncentracije odnosno prezasićenosti matične otopine, promjenu linearne dužine kristala tijekom procesa, raspodjelu veličina kristala te privedenu snagu po jediničnoj masi otopine. Pri svim ispitivanjima otopina zasićena pri temperaturi od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hlađena je linearnom brzinom od $6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$.

Eksperimentalni rezultati ukazali su da brzina vrtnje miješala kao i amplituda ultrazvuka utječu na kinetiku rasta kristala boraksa. S povećanjem brzine vrtnje miješala red rasta kristala iznosi oko 1,3 dok je pri ultrazvučnom djelovanju njegova vrijednost oko 2,0. U sustavu s miješanje konstanta brzine rasta kristala se povećava s porastom brzine vrtnje miješala dok se u sustavu ultrazvukom nije uočen pravilan trend promjene ove veličine s amplitudom. Djelovanje ultrazvuka rezultira dobivanjem produkta malog masenog promjera čija se veličina značajnije ne mijenja s promjenom amplitude, dok je u sustavu s miješanjem srednji maseni promjer kristalnog produkta raste s porastom brzine vrtnje miješala.

Privedena snaga po masi otopine je značajno veća u sustavu s miješanjem, ali u ovom slučaju je postignuto i stanje potpune suspenzije pri brzinama vrtnje većim od 100 o. min^{-1} , dok je u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ovo stanje nije postignuto ni pri najvećoj amplitudi. Zbog toga se provedba ultrazvučne kristalizacije u sustavu bez miješanja smatra neučinkovitom, unatoč velikoj brzini rasta kristala.

Ključne riječi: šaržna kristalizacija, miješanje, ultrazvuk, kinetika rasta kristala, boraks.

SUMMARY

The aim of this research was to investigate the effects of mechanical stirring and ultrasound irradiation on crystal growth kinetics of disodium tetraborate decahydrate (borax) during the batch crystallization by controlled cooling.

The crystallization was carried out in a laboratory scale crystallizer in which volume of the mother liquor was 2,14 dm³. The influence of the impeller speed (100, 200, 300 and 350 rpm) and the ultrasound amplitude (20, 30, 40 and 50%), on the concentration changes of the mother liquor, the changes of linear crystal size over process time, the crystal size distribution of the product and the power consumed per unit mass of the solution was analyzed in details. Experimental results indicated that the impeller speed as well as ultrasound amplitude influence the crystal growth kinetics of borax. In the system with mechanical stirring the value of the crystal growth order is 1.3, while in the systems with ultrasound it is about 2.0. In the agitated systems, the crystal growth rate constant increases with an increase of the impeller speed while in the system with the ultrasound it is not found a regular trend of this parameter with the amplitude. The ultrasound irradiation in the crystallizer causes the production of fines which size does not change significantly with amplitude, while in the agitated crystallizer crystal size increases with increasing impeller speed.

The power consumed per unit mass of solution is significantly higher in the stirred crystallizers, but in those systems the state of complete suspension was achieved at the rotation speeds higher than 100 rpm, which in the systems with ultrasound this state was not attained even at maximum amplitude. Therefore, the sonocrystallization alone, without mixing is not recommended, despite of high crystal growth rates.

Key words: batch crystallization, mixing, ultrasound, crystal size kinetics, borax.

Sadržaj

1.	OPĆI DIO	1
1.1.	Dinatrijev tetraborat dekahidrat (boraks)	2
1.2.	Kristalizacija	5
1.2.1.	Svojstva otopina	7
1.2.2.	Nukleacija	12
1.2.3.	Rast kristala	13
1.3.	Kristalizatori	16
1.4.	Miješanje u kemijskoj industriji	18
1.4.1.	Opće značajke miješanja kapljevina	19
1.4.2.	Miješanje u sustavu čvrsto-kapljevito	20
1.4.3.	Snaga miješanja	21
1.5.	Ultrazvuk	23
1.5.1.	Sonokristalizacija	27
2.	EKSPERIMENTALNI DIO	29
2.1.	Opis aparature za provedbu eksperimenta	30
2.2.	Provedba ispitivanja	32
3.	REZULTATI	40
3.1.	Utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine boraksa	41
3.3.	Usporedba maksimalno postignute prezasićenosti otopine boraksa u sustavu s mehaničkim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem	45
3.4.	Utjecaj brzine miješanja i ultrazvučnog djelovanja na linearan rast kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata	46
3.5.	Utjecaj brzine miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetičke parametre rasta kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata	48
3.6.	Utjecaj brzine miješanja i ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina konačnog produkta kristalizacije	54
3.7.	Utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage tijekom provedbe šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata	57
4.	RASPRAVA	58
5.	ZAKLJUČAK	65
6.	LITERATURA	68
7.	PRILOZI	74
7.1.	Simboli	75

UVOD

Kristalizacija se koristi u proizvodnji anorganskih soli već 3700 godina te predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije. Provodi se s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz plinovite, kapljevite ili čvrste smjese. Kristalizacija se odigrava u prezasićenoj otopini, tj. u onoj u kojoj je koncentracija kristalizirajućih tvari veća od ravnotežne. Prvi stupanj izdvajanja čvrste faze naziva se nukleacija, koju slijedi rast nastalih nukleusa odnosno kristala. Njihov rast zbiva se kroz nekoliko sljedbenih faza: u prvoj fazi dolazi do prijenosa molekula/iona otopljene tvari iz mase otopine do površine rastućeg kristala, u drugoj fazi pristigle molekule/ioni adsorbiraju se na površini kristala te na kraju dolazi do njihove ugradnje u kristalnu rešetku. Rast kristala ovisi o prezasićenosti matične otopine, ali relativnoj brzini rastućeg kristala u otopini odnosno o hidrodinamičkim zbivanjima u kristalizatoru. Kristalizacija se obično provodi u kristalizatorima s miješanjem. Miješenjem se kristali suspendiraju ali im se također nastoji pravilnim odabirom uvjeta miješanja omogućiti što povoljnije uvjete za prijenos tvari i energije tijekom rasta. S obzirom na navedeno jasno je da način na koji se miješanje u kristalizatoru provodi može potencijalno utjecati i na kinetiku rasta kristala, odnosno kristalizacije. U posljednje vrijeme, kao i u mnogim drugim procesima kemijske industrije, sagledava se mogućnost primjene ultrazvuka. Ultrazvučna kristalizacija postaje sve više popularna jer se emitiranjem ultrazvuka na matičnu otopinu može utjecati na veličine koje određuju kinetiku ovog procesa poput širine metastabilne zone i promjene prezasićenosti tijekom vremena. Kako djelovanje ultrazvuka najčešće nije skupo, on potencijalno može poslužiti za kontrolu i poboljšanje rezultata ovog procesa. U ovom slučaju to su karakteristike dobivenih kristala, koje zbog zahtjeva tržišta često trebaju biti definiranih karakteristika s obzirom na veličinu, čistoću i raspodjelu veličina.

U ovom radu će se ispitati i usporediti utjecaj mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem na kinetiku rasta kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata, tj. boraksa. Ova sol ima dosta veliku potražnju na tržištu jer se koristi u različitim granama kemijske i srodnih industrija i to kao dodatak pri proizvodnji različitih proizvoda. Posebno važnu ulogu ima u industriji sapuna, deterdženata, ali i u staklarskoj industriji pri proizvodnji borosilikatnog stakla. Različita područja industrije zahtijevaju različita ali točno definirana svojstva kristala boraksa, s obzirom na čistoću, veličinu i raspodjelu veličina. Boraks se u velikim količinama dobiva iz prirodne rude tinkala i to prekristalizacijom.

Prilikom sagledavanja procesnih parametar na proces kristalizacije najčešće se koristi šaržni kristalizator, jer omogućuje definiranje ovisnosti kinetike kristalizacije o procesnim veličinama i to u relativno kratkom periodu.

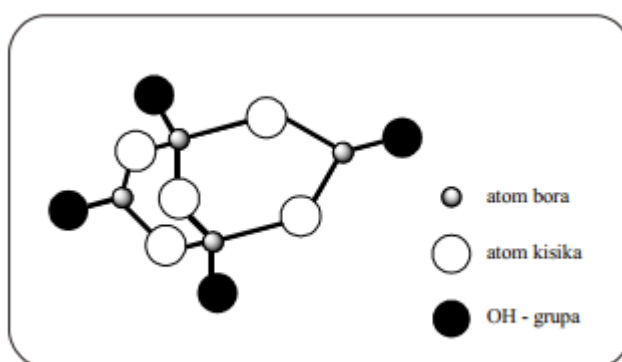
U ovom radu prilikom sagledavanja mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na matičnu otopinu izvršiti će se ispitivanje utjecaja brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na kinetiku rasta kristala boraksa. Pri tome će se odrediti utjecaj navedenih veličina na promjenu koncentracije, odnosno prezasićenosti matične otopine, na promjenu veličine kristala tijekom procesa ali i na raspodjelu veličina kristala produkta. Konačno će se sagledati količina privedene snage po masi matične otopine.

Na temelju rezultat ispitivanja pokušat će se definirati uvjeti koji osiguravaju veliku brzinu rasta kristala te dobivanje kristala što većeg srednjeg masenog promjera pri što nižim utrošcima snage.

1. OPĆI DIO

1.1. Dinatrijev tetraborat dekahidrat (boraks)

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) predstavlja kompleksan spoj bora poznatog pod komercijalnim nazivom boraks. Poznato je oko 150 minerala koji u svom sastavu imaju bor, jedino boraks uz kolemanit i uleksit ima značajnu komercijalnu uporabu. Naziv boraks potječe iz srednjovjekovnog latinskog jezika, koji dalje vuče korjene od arapske riječi (burqa), odnosno perzijske riječi (burah), što znači bijel. Iako se njegova kemijska formula piše kao $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, bolje se može objasniti ako se napiše kao $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ budući da sadrži $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ kojeg karakterizira prisutnost aniona sastavljenog od BO_3 i BO_4 grupa¹⁻³.



Slika 1. Struktura iona $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$

Moguće ga je pronaći i u prirodi i to ponajviše u koritima ispranih jezera, koja obično nastaju u bezvodnim područjima slijevanjem voda s obližnjih planina tijekom kišnih perioda. Koncentracija bora je tu iznimno velika te dolazi do formiranja boraksa ili drugih minerala bora. Također moguće ga je i sintetizirati iz drugih spojeva bora. Boraks se na sobnoj temperaturi nalazi u obliku bijelog kristalnog praha sastavljenog od bezbojnih kristala, lako topljivih u vodi prikazanih na *slici 2*⁴.



Slika 2. Kristal boraksa i boraks u prahu

Njegova uporaba datira još iz vremena faraona, međutim, prva komercijalna nalazišta i komercijalna uporaba boraksa započinje u VII. stoljeću. On se tada iz tibetanskih presušanih jezera transportirao kavanskim putevima, poznatim kao *Put svile*, do arapskih zlatara i srebrana. U X. stoljeću “otkrivaju ga” i Kinezi koristeći ga prvenstveno za izradu postojanih keramičkih glazura ⁴.

Tablica 1. Osnovne fizikalne karakteristike dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa)

<i>Oblik</i>	<i>Kristaličan</i>
<i>Boja/sjaj</i>	<i>Proziran do bijel</i>
<i>Prozirnost</i>	<i>Potpuno proziran do zamućen</i>
<i>Kristalni sustav</i>	<i>Monoklinski</i>
<i>Talište</i>	<i>75 °C</i>
<i>Vrelište</i>	<i>320 °C</i>
<i>pH otopine(20 ° C)</i>	<i>9,2</i>
<i>Gustoća</i>	<i>1700 kg m⁻³</i>
<i>Ploha cijepanja</i>	<i>Izvrсна u jednom smijeru</i>
<i>Okus</i>	<i>Slatko lužnati</i>
<i>Tvrdoća</i>	<i>2,0 – 2,5</i>
<i>Miris</i>	<i>Bez mirisa</i>
<i>Topljivost (0/20 °C/40 °C)</i>	<i>19,9/49,8/127,8 kg m⁻³</i>

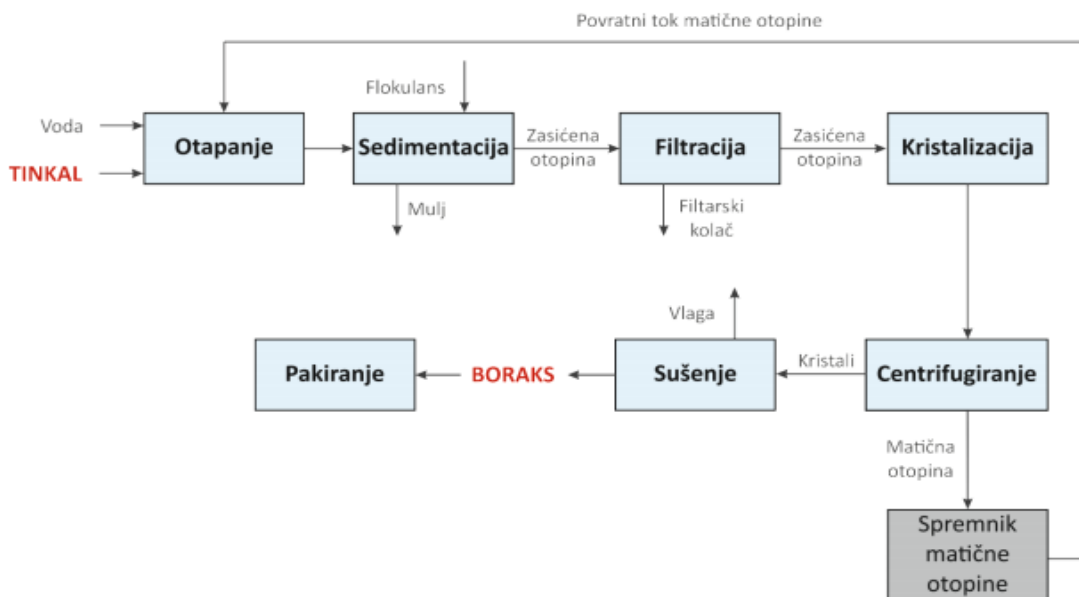
U *tablici 1* prikazane su osnovne fizikalne karakteristike dinatrijevog tetraborat dekahidrata. Zbog dobrih fizikalnih karakteristika primjenjuje se u različitim granama industrije. Tako se koristi kao dodatak sapunima, deterđentima, fungicidima, herbicidima, insekticidima, dezinfekcijskim sredstvima, sredstvima za gašenje požara, za zaštitu drva dok se u industrijskoj proizvodnji koristi kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, kao adhezivno sredstvo u proizvodnji papira, itd.

Jedna od njegovih najvažnijih primjena je u proizvodnji keramičkih materijala te posebice u proizvodnji visoko kvalitetnog stakla. Razlog tome je što borati vrlo uspješno modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski i tehnički otpornijim. Upravo

zbog te njegove primjene važno je provoditi proces kristalizacije pri uvjetima koji će osigurati dobivanje kristalia boraksa željene čistoće i veličine uz što niže troškove.

Postupak šaržne kristalizacije rude tinkala ili kontinuirani postupak kristalizacije u vakum kristalizatorima iz rude kernita dva su najčešća postupka dobivanje dinatrijevog tetraborat dekahidrata za komercijalnu primjenu.

Na slici 3 prikazana je shema industrijskog šaržnog postupka proizvodnje boraksa prekrizacijom rude tinkala⁵. Usitnjena ruda veličine do 1200 μm otapa se u vodi zagrijanoj na temperature od 80 °C do 100 °C. Koncentrirana otopina se nakon bistrenja i filtriranja uvodi u kristalizator. Prezasićenost otopine postiže se hlađenjem, nakon čega započinje proces kristalizacije hidratiziranog dinatrijevog tetraborata. “Osiromašena” matična otopina ponovno se vraća u proces koristeći se za pripremu koncentrirane otopine dok se dobiveni kristalni produkt odvodi na sušenje i pakiranje.



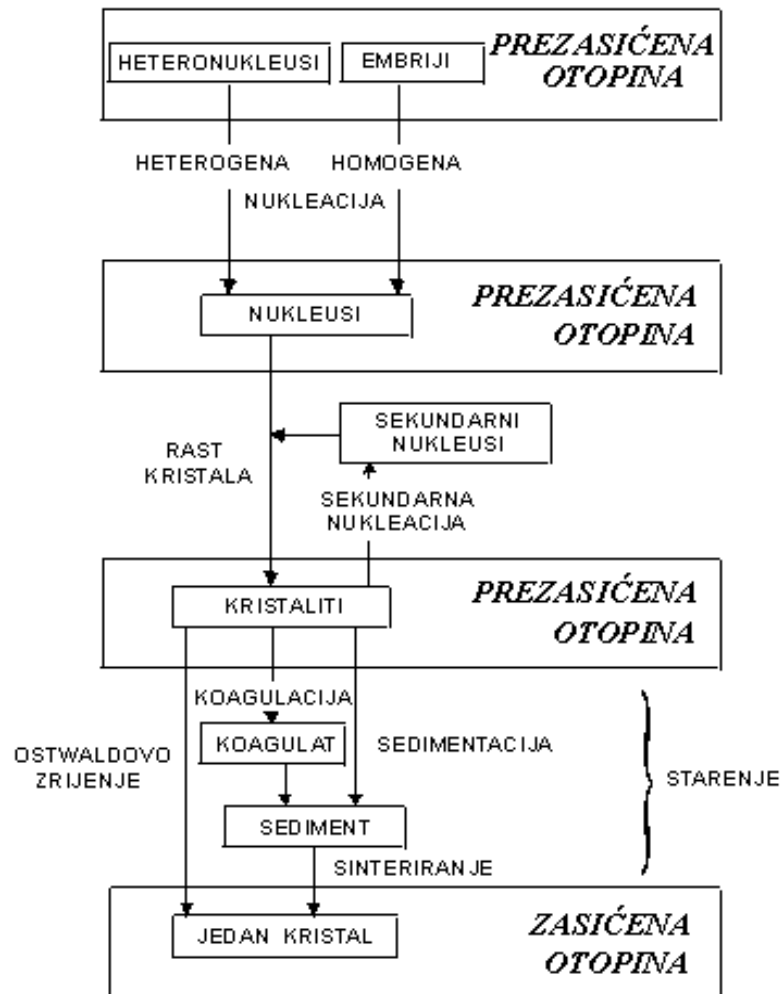
Slika 3. Shema dobivanja boraksa iz prirodne rude tinkala postupkom šaržne kristalizacije hlađenjem

1.2. Kristalizacija

Kristalizacija je jedan od najznačajnijih separacijskih procesa u kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Procjenjuje se da se oko 90% proizvoda farmaceutske industrije dobiva procesom kristalizacije. Osnovni zadatak ovog procesa sastoji se u izdvajanju čvrste faze u obliku kristala iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze⁶. Primjenjuje se u kemijskoj industriji pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje završnog produkta nekog procesa ili kao metoda uporabe vrijednijih materijala. Da bi došlo do kristalizacije sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti. Dakle, to neravnotežno stanje osnovni je uvjet nastajanja i rasta nastalih kristala. S obzirom na način postizanja prezasićenosti razlikuje se⁷⁻⁸:

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

Proces kristalizacije odvija se u kristalizatorima kroz nekoliko međufaza⁹⁻¹². Spoznaja o tim fazama razvijala se napretkom eksperimentalnih tehnika. Na *slici 4* prikazan je uobičajen proces kristalizacije. Proces započinje u prezasićenoj otopini nastankom heteronukleusa, tj. nukleacijom na česticama nečistoća (heterogena nukleacija) ili stvaranjem embrija (homogena nukleacija). Nastavlja se rastom stvorenih nukleusa i nastajanjem kristala. Prisutnost kristala u sustavu inducira naknadnu pojavu nukleacije kojom se stvaraju tzv. sekundarni nukleusi. Pri kraju procesa, ako su nastali kristali određeno vrijeme u kontaktu s matičnom otopinom, dolazi do procesa starenja kristala. Tim procesom koji se odvija u uvjetima bliskim ravnotežnim, mijenjaju se fizička i kemijska svojstva kristala u smjeru povećanja njihove veličine i stabilnosti.



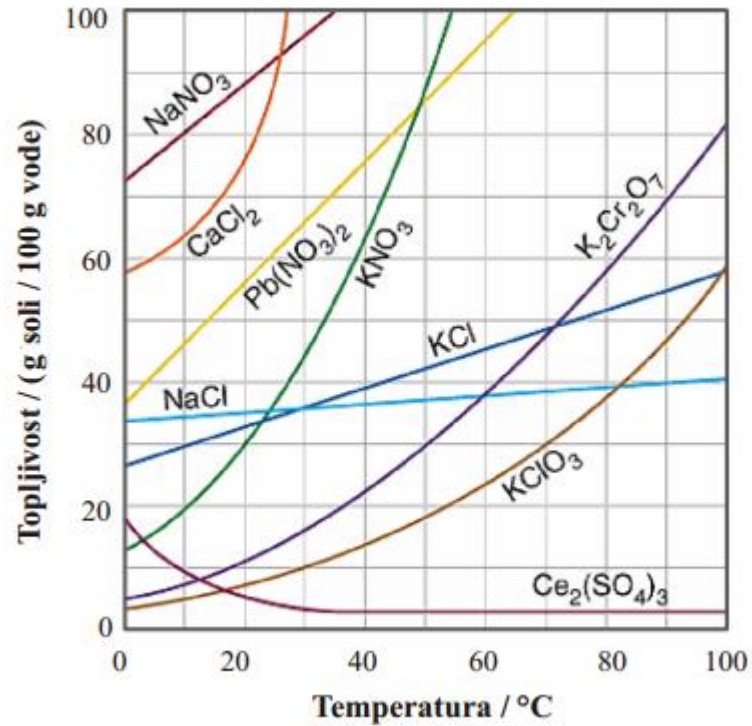
Slika 4. Shematski prikaz procesa kristalizacije

1.2.1. Svojstva otopina

Otopine su homogene smjese čistih tvari. Sadrže dvije ili više tvari pomiješanih u stanju molekularne disperzije. Čestice u otopinama manje su od 1 nm. Tvari koje čine otopinu nazivaju se komponentama. Ona komponenta koja se u otopini nalazi u većoj količini od ostalih naziva se otapalo, dok se sve ostale komponente nazivaju otopljenim tvarima. Obzirom na agregatno stanje otopljene tvari i otapala razlikujemo tri vrste tekućih otopina: otopine čvrstih tvari u tekućinama, otopine tekućina u tekućinama i otopine plinova u tekućinama³³.

Topljivost je najveća količina neke tvari koja se može otopiti u nekoj količini otapala pri određenoj temperaturi. Otopina koja sadrži maksimalnu ravnotežnu količinu otopljene tvari pri danim uvjetima naziva se zasićenom otopinom. Pri određenim uvjetima količina otopljene tvari može biti nešto veća od ravnotežne, a nastala metastabilna otopina naziva se prezasićenom. Topljivost se najčešće izražava kao množinska ili masena koncentracija, ili pak kao množinski ili maseni udio otopljene tvari u otapalu.

Topljivost soli u određenom otapalu ponajviše ovisi o temperaturi i kod većine soli povećava se povećanjem temperature otapala. Soli čija topljivost raste porastom temperature otapala ubrajaju u grupu soli s tzv. pozitivnim koeficijentom topljivosti. Međutim, topljivost soli može se i neznatno mijenjati ili čak smanjivati povećanjem temperature što je vidljivo na *slici 5*⁸.



Slika 5. Promjene topljivosti anorganskih soli s promjenom temperature

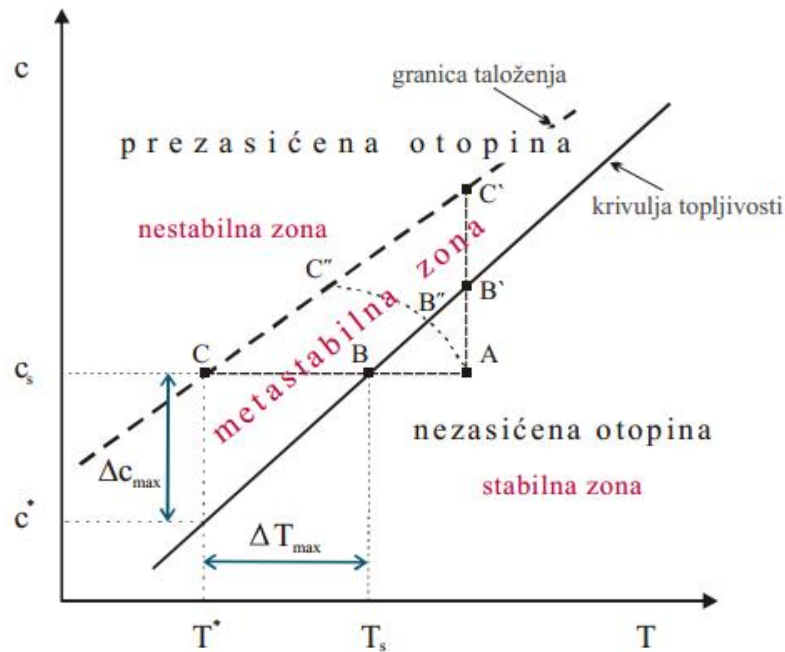
Na temelju ovih podataka s dijagrama topljivosti može se odrediti kakvo će biti iskorištenje na produktu primjenom određenog postupka kristalizacije, odnosno utvrditi je li odabrani postupak pogodan za kristalizaciju promatrane soli. Može se uočiti da natrijev klorid ima izrazito niski temperaturni koeficijent topljivosti u vodi, kristalizacija hlađenjem u tom slučaju nije pogodna, već je mnogo prikladniji postupak kristalizacije isparavanjem otapala.

1.2.1.1. *Metastabilna zona*

Za svaki kristalizacijski proces najvažnije je postizanje prezasićenosti otopine. Prezasićenost otopine postiže se hlađenjem zasićene otopine ili isparavanjem otapala pri čemu koncentracija otopljene soli postaje veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri danoj temperature. Ona nije u stanju ravnoteže, a u nastojanju da to stanje postigne, iz nje se izdvaja čvrsta tvar, tj. dolazi do kristalizacije¹³⁻¹⁶.

Fazni dijagram čvrsto / kapljevito prikazan na *slici 6* može se podijeliti na tri karakteristična područja:

- Područje desno od krivulje topljivosti predstavlja stabilnu zonu, odnosno nezasićenu otopinu. Zbog nezasićenosti otopine tu nisu zadovoljeni uvjeti za nastajanje kristala, ukoliko su kristali i prisutni, oni će se jednostavno otopiti.
- Područje između krivulje topljivosti i granice taloženja naziva se metastabilna zona, gdje je koncentracija otopljene soli veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperature. U metastabilnoj zoni može se pojaviti rast kristala, ali se spontana nukleacija ne pojavljuje. Tek kada se u sustavu dostigne granica taloženja započinje nukleacija. Granica taloženja predstavlja temperaturne i koncentracijske uvjete pri kojima dolazi do nastajanja prvih vidljivih nukleusa. Međutim, ukoliko bi se u ovom području otopine npr. cijepljenjem dodali kristali, isti bi nastavili spontano rast.
- Područje lijevo od granice taloženja naziva se nestabilnom zonom. U njoj je otopina prezasićena te dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije.



Slika 6. Shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito

Na slici 6 vidljivo je da se stanje prezasićenosti otopine, odnosno početak nukleacije može postići na više načina. Jedan od načina prikazan je linijom $AB'C'$, gdje se nezasićena otopina predstavljena točkom A zagrijava po liniji $AB'C$. Isparavanjem određene količine otapala spontana nukleacija zbiva se tek u točki C , tj. na granici taloženja. Prezasićenost otopine može se postići hlađenjem po liniji ABC kod koje se spontana nukleacija isto zbiva na granici taloženja, u točki C' . U praksi se najčešće primjenjuje kombinirani postupak kristalizacije hlađenjem i isparavanjem prikazan linijom $AB''C''$ na slici 6.

Područje metastabilnosti otopine, odnosno širine metastabilne zone, jedan je od značajnijih parametara za provedbu procesa kristalizacije. Osim što određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije, ova veličina također utječe i na rast odnosno raspodjelu veličina dobivenih kristala. Širina metastabilne zone definirana je razlikom temperature na krivulji topljivosti i granici taloženja. Obično se izražava maksimalno postignutim pothlađenjem, ΔT_{\max} :

$$\Delta T_{\max} = T_S - T^* \quad (1)$$

gdje je T_S temperatura zasićenja otopine, a T^* temperatura nukleacije, odnosno temperatura na kojoj se u sustavu pojavljuju prvi vidljivi nukleusi. Širina metastabilne zone može se izraziti i koncentracijom, odnosno kao maksimalno postignuta prezasićenost, Δc_{\max} :

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

gdje je c_s koncentracija otopine zasićene pri temperature T_S , a c^* ravnotežna topljivost, tj. koncentracija matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije T^* .

Odnos maksimalno postignutog pothlađenja ΔT_{\max} , i maksimalno postignute prezasićenosti, Δc_{\max} , može se predočiti na sljedeći način:

$$\Delta c_{\max} = \int_{T^*}^{T_S} \left(\frac{dc^*}{dT} \right) dT \quad (3)$$

Vrijednosti maksimalno postignute prezasićenosti, odnosno pothlađenosti uglavnom su veoma male. Kako se u tom temperaturnom intervalu dc^*/dT može smatrati konstantnim, izraz (3) poprima oblik:

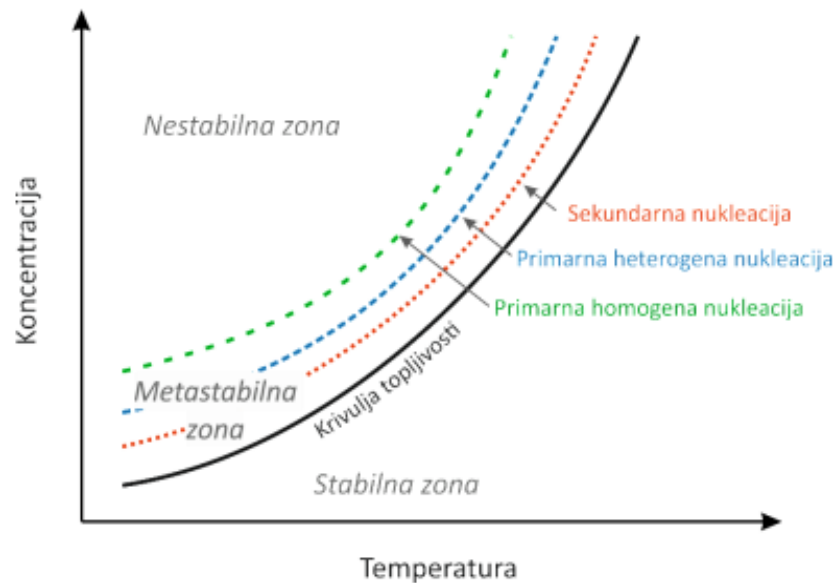
$$\Delta c_{\max} = \left(\frac{dc^*}{dT} \right) \Delta T_{\max} \quad (4)$$

Na širinu metastabilne zone utječu brojni čimbenici, od kojih su najvažniji:

- temperatura
- toplinsko tretiranje otopine
- prisutnost nečistoća i topljivih dodataka otopini
- mehanički utjecaji (trešnja, miješanje, bilo koji oblik mehaničke energije koji djeluje na otopinu)
- brzina hlađenja.

1.2.2. Nukleacija

Nukleacija predstavlja prvu fazu izdvajanja čvrste faze iz prezasićene otopine. Novonastale jedinice nazivaju se nukleusi¹⁷. Nukleacija može biti primarna i sekundarna. Primarna nukleacija zahtijeva visoki stupanj prezasićenosti matične otopine, djeluje na homogenu i heterogenu.



Slika 7. Ovisnost mehanizma nukleacije o širini metastabilne zone

Pri heterogenoj nukleaciji proces nukleacije induciran je prisustvom kontaminirajućih (stranih) čestica, dok se homogena nukleacija javlja samo u idealnim čistim otopinama ili pri visokoj prezasićenosti otopine. Heterogena nukleacija predstavlja mnogo češći mehanizam od homogene, budući da je u praksi prisutnost nečistoća gotovo neizbježna u kristalizirajućim otopinama. Javlja se na granicama faza¹⁷ čvrsto/kapljevito (na površinama nečistoća, na stijenkama i razbijalima virova kristalizatora, na osovini i rubovima miješala i sl.)

Sekundarna nukleacija zbiva se u prezasićenim otopinama u kojima su već prisutni kristali. Ti kristali mogu biti ciljano unijeti u otopinu ili mogu nastati tijekom procesa. U tom slučaju nukleacija započinje pri nižem iznosu slobodne energije¹⁷⁻²¹ te je za nju potrebna niža prezasićenost kao što je prikazano na slici 7.

1.2.3. Rast kristala

Nakon nastajanja nukleusa sljedeći korak procesa kristalizacije je adsorpcija otopljenih molekula ili iona na njihovoj površini u prezasićenoj otopini. Rast kristala anizotropno je svojstvo, što znači da kristali rastu različito u različitim smjerovima. Konačna raspodjela veličina čestica u sustavu uvjetovana je rastom kristala, nukleacijom i starenjem taloga. Promjena neke karakteristične dimenzije kristala s vremenom naziva se linearna brzina kristala, a njome se opisuje rast kristala.

Brzinu kojom kristal raste moguće je izraziti¹⁷:

- kao prirast plohe rastućeg kristala u smjeru normale po jedinici vremena, v_{khl} , (ms^{-1}),
- kao maseni fluks, R_G , koji predstavlja ukupnu masu izdvojene tvari, m_c , po jedinici kristalne površine A_c u jedinici vremena t :

$$R_G = \frac{1}{A_c} \cdot \frac{dm_c}{dt} \quad (5)$$

- kao brzinu linearnog rasta, G_L , karakteristične dimenzije rastućeg kristala, L

$$G_L = \frac{dL}{dt} \quad (6)$$

Berthouda i Valeton¹⁸ predstavljaju i danas prihvaćenu difuzijsko - integracijsku teoriju rasta kristala. Prema toj teoriji rast kristala zbiva se kroz dvije sljedbene faze. U prvoj dolazi do prijenosa (prijelaza) molekula ili iona otopljene tvari iz mase otopine do površine rastućeg kristala. U drugoj fazi pristigle molekule ili ioni se ugrađuju (integriraju) u kristalnu rešetku. Ta dva procesa zbivaju se pod utjecajem potpuno različitih pokretačkih sila. Prva faza opisuje se izrazom:

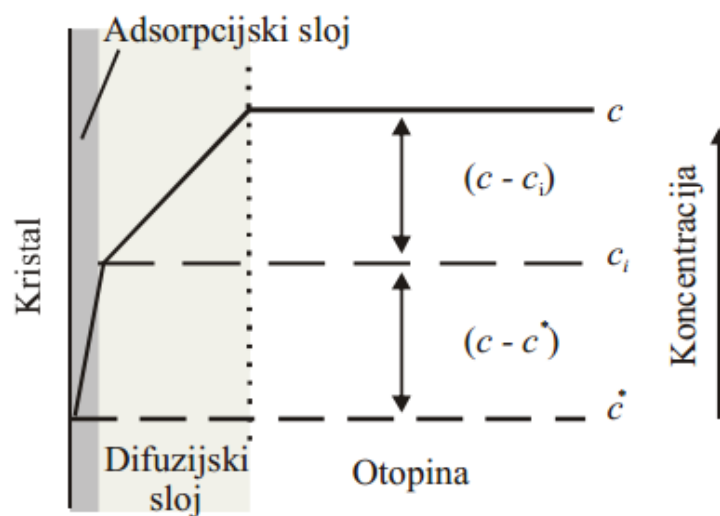
$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A_c \cdot (c - c_i) \quad [\text{prijelaz}] \quad (7)$$

u kojem je k_d koeficijent prijenosa (prijelaza) tvari određen difuzivnošću tvari i debljinom difuzijskog graničnog sloja ($k_d = \frac{D_{AB}}{\delta_D}$). U ovom slučaju pokretačka sila prijenosa tvari je razlika koncentracija otopljene tvari u masi otopine, c , i na granici adsorpcijskog sloja, c_i .

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

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A_c \cdot (c_i - c) \quad [\text{ugradnja}] \quad (8)$$

gdje je k_r konstantna brzina površinske “reakcije”, odnosno ugradnje ili integracije. Pokretačku silu ovdje predstavlja razlika koncentracije otopljene tvari na granici adsorpcijskog sloja i ravnotežne koncentracije, odnosno koncentracije zasićene otopine koja egzistira uz samu površinu kristala.



Slika 8. Mehanizam rasta kristala

Na slici 8 prikazane su faze rasta kristala te se može uočiti da je pad koncentracije kroz difuzijski granični sloj i adsorpcijski sloj linearan. Međutim taj pad koncentracije otopine u praksi najčešće nije linearan. Zbog nemogućnosti određivanja

vrijednosti c_i , taj član se eliminira uvođenjem “ukupne” pokretačke sile, $c - c^*$, tako da jednadžba za rast kristala poprima oblik:

$$\frac{dm}{dt} = K_G \cdot A_C (c - c^*)^g \quad (9)$$

K_G predstavlja koeficijent ukupnog rasta kristala ($\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_r}$), dok je g red ukupnog rasta kristala čija vrijednost za većinu anorganskih soli iznosi od 1 do 2. Ova vrijednost ukazuje da je rast kristala kontroliran prijelazom tvari iz mase otopine do površine rastućeg kristala ($g = 1$) ili ugradnjom iona, tj. njihovom integracijom u kristalnu rešetku ($g = 2$).

Obično obje faze procesa utječu na brzinu rasta kristala. Ukoliko se procesi zbivaju serijski, odnosno ukoliko nakon prijelaza slijedi ugradnja na površini, onda će ukupna brzina rasta kristala biti kontrolirana od sporijeg stupnja. Međutim, proces rasta kristala mnogo je kompleksniji od opisanog dvofaznog procesa. U biti se pri kristalizaciji neke soli iz otopine istovremeno događa nekoliko procesa:

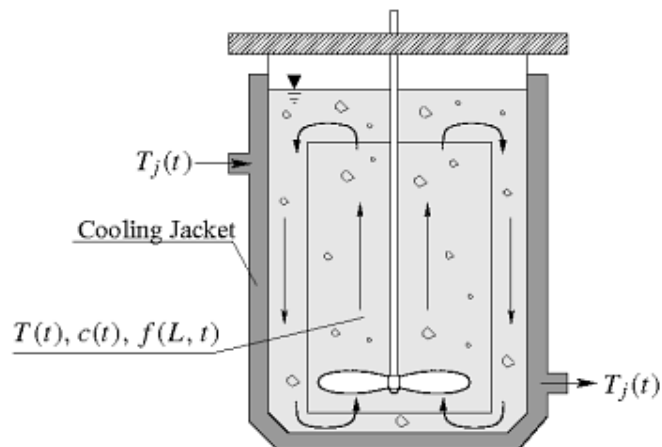
- difuzija hidratiziranih iona kroz difuzijski granični sloj,
- difuzija hidratiziranog iona kroz adsorpcijski sloj,
- površinska difuzija hidratiziranog iona,
- djelomična ili potpuna dehidracija iona,
- ugradnja iona u kristalnu rešetku,
- difuzija otpuštene vode u suprotnom smjeru kroz adsorpcijski sloj,
- difuzija otpuštene vode u suprotnom smjeru kroz granični difuzijski sloj.

1.3. Kristalizatori

Kristalizatori su uređaji u kojima se provodi operacija kristalizacije. Oni mogu raditi šaržno i kontinuirano.

Šaržni kristalizator - koristi se u kemijskoj industriji za proizvodnju visokokvalitetnih kemikalija širokog raspona. Obično u manjim uređajima, posebice kada se radi o kemijskim sustavima s kojima je teško upravljati zbog njihove izražene viskoznosti ili toksičnih svojstava. Zahtijevaju manja kapitalna ulaganja, relativno su jednostavni, laki za održavanje, prilagodljivi (fleksibilni) te uključuju manje razvojnih procesa u odnosu na kontinuirane^{23,22}.

Pomoću eksperimenata u šaržnom kristalizatoru moguće je dobiti veliki broj operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu, te uže raspodjele veličine kristala nego u kontinuiranom. Skupe i složene sustave za odvijanje u kontinuiranim kristalizatorima, prethodno se mogu ispitati u šaržnom kristalizatoru uz minimalna ulaganja u kratkom vremenu. Zbog toga se za ispitivanje u laboratorijskim uvjetima najčešće upotrebljava šaržni, dok većina velikih proizvodnih procesa koristi opremu koja radi kontinuirano.

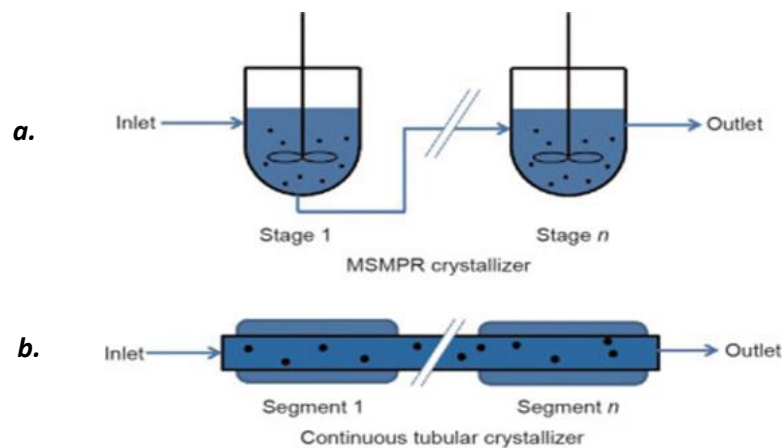


Slika 9. Šaržni kristalizator s duplom stjenkom²⁴

Kontinuirani kristalizatori uglavnom se koriste u slučajevima proizvodnih kapaciteta, većih od 50 tona zbog isplativosti. Da bi se kontinuirani kristalizator mogao

primjenjivati u kemijskoj industriji, ponajviše farmaceutskoj, potrebno je riješiti dva osnovna problema. Prvi se odnosi na dizajn kristalizatora, koji najprije mora imati mogućnost proizvodnje traženog kristala. Drugi problem podrazumjeva proizvodnju kristala odgovarajuće veličine i raspodjele veličina kristala kroz duži vremenski period. Dvije glavne vrste kontinuiranih kristalizatora (*slika 10*) su:²⁵

- kristalizatori s miješanom suspenzijom i miješanim uklanjanjem proizvoda (MSMPR, eng. *Mixed - Suspension, Mixed – Product - Removal*)
- kontinuirani cjevasti kristalizator.



Slika 10. MSMPR kristalizator (a) i kontinuirani cjevasti kristalizator (b)²⁶

1.4. Miješanje u kemijskoj industriji

Učinkovitost brojnih operacija u kemijskoj industriji ovisi o uspješno provedenom miješanju. Operacija miješanja jedna je od najčešće izvedenih operacija u kemijskoj industriji. Primjenjuje se kada se želi u određenoj količini materijala uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu²⁷⁻³¹.

Ovisno o broju pristunih faza, miješanje se može provoditi u jednofaznim ili višefaznim sustavima. Tipičan primjer ove operacije u jednofaznim sustavima je homogenizacija mješljivih kapljevina. Taj relativno jednostavan problem smanjenja razlike koncentracija do prihvatljive razine, postaje složeniji u slučajevima veće razlike u viskoznosti i gustoći tretiranih kapljevina.

Najjednostavniji primjer miješanja u dvofaznim sustavima je suspendiranje čvrstih čestica u kapljevinama relativno male viskoznosti. Miješanje u sustavima plinovito/kapljevito predstavlja kontaktiranje plina i kapljevine, s ciljem dispergiranja mjehurića plina u kontinuiranoj kapljevitoj fazi. Nastala međufazna površina pogoduje intenzivnijem prijenosu tvari²². Miješanje nemješljivih kapljevina ima za cilj uspostavljanje pogodnih uvjeta za prijenos tvari i energije (npr. ekstrakcija). Prestanak miješanja u tom slučaju uzrokuje ponovno razdvajanje tih kapljevina i izrazito smanjenje međufazne površine.

Miješanje u trofaznim sustavima (plinovito/kapljevitom/čvrsto) je još uvijek nedovoljno ispitano i trenutno predstavlja veliki interes znanstvenih istraživanja.

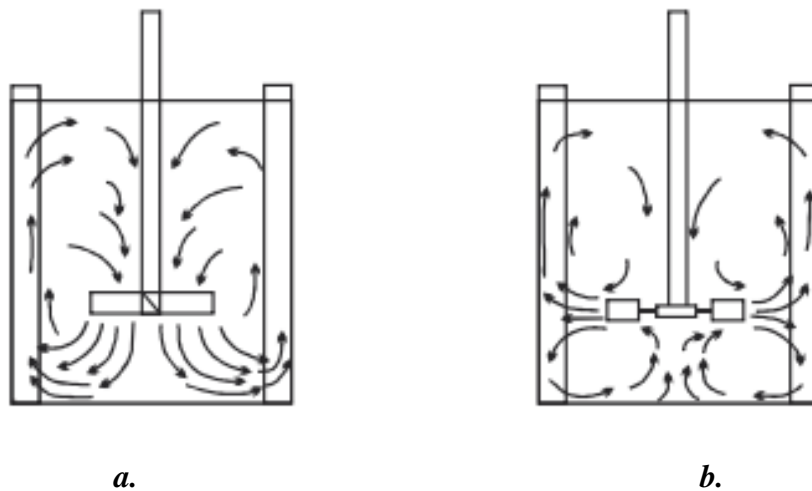
Specifičan primjer operacija miješanja u kemijskoj industriji je miješanje čvrstih čestica tzv. suhih nasipina, koje se provodi bez prisustva fluida. Obično se odvija šaržno, ali u posljednje vrijeme javlja se veliki interes za kontinuirana postrojenja³¹.

1.4.1. Opće značajke miješanja kapljevina

S obzirom na režim strujanja u kojem se odvija, miješanje može biti laminarno i turbulentno^{34,35}. U većini slučajeva tok ukupne mase kapljevine uzrokovan rotacijom miješala turbulentnog je karaktera. To se posebice odnosi na sustave čija je viskoznost kapljevine koja se miješa manja od 10 mPa s. U takvim sustavima se slojevitost koja je prisutna pri laminarnom strujanju gubi, a gibanje fluida postaje kaotično zbog čega su prijenos topline i količina gibanja poboljšani.

Pri intenzivnom miješanju često dolazi do nepoželjne pojave nastanka vira u masi koja se miješa. On uzrokuje pojavu površinske aeracije koja umanjuje učinkovitost operacije miješanja. Da bi se izbjegla ta pojava na unutarnju stijenku posude ugrađuju se razbijala virova čija je uobičajna širina u odnosu na promjer posude $R_v = (0,10 - 0,12) d_T$.

Svakako jedan od bitnijih zadataka pri izvedbi uređaja za miješanje pravilan je odabir miješala³⁶. Postoje dva osnovna tipa cirkulacije kapljevine u posudi za miješanje - aksijalno i radijalno.



Slika 11. Aksijalan (a) i radijalan (b) tok kapljevine u posudi za miješanje

Aksijalan tok kapljevine je paralelan s osovinom - dio kapljevine struji niz osovinu, dok uzlazni struji uz stijenku posude. Miješala koja generiraju ovakav tip toka uglavnom se koriste u sustavima u kojima je potrebno ostvariti intenzivnu cirkulaciju kapljevine i/ili suspendirati čestice u kapljevini³⁷.

Kod radijalnih miješala tok kapljevine usmjeren je prema stijenci posude gdje se razdvaja na dvije strane - jedna koja struji prema površini i druga koja struji prema dnu

posude odakle ponovno dospijeva u os vrtnje. U toku kapljevine kojeg generira radijalno miješalo, vrlo su izražene *smične sile* te se ovaj tip miješala često koristi za miješanje nemješljivih kapljevina³⁸.

Izbor tipa miješala prvenstveno ovisi o vrsti procesa, veličini posude i viskoznosti sustava koji se miješa.

1.4.2. Miješanje u sustavu čvrsto-kapljevito

Miješanje se naziva suspendiranje kada se u sustavima u kojima se ono provodi čvrsta faza želi suspendirati u kapljevitoj fazi bez obzira radi li se o česticama koje se talože ili plutaju na površini kapljevine. S obzirom na odnos gustoće čestica i gustoće kapljevine razlikuju se *sedimentirajuće* (koje imaju veću gustoću kapljevine) i *plutajuće* (koje imaju manju gustoću od kapljevine u kojoj se suspendiraju) čestice.

Turbinsko miješalo preporuča se za provedbu suspendiranja jer 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 podstavlja bliže površini kapljevine.

Suspendiranje se najčešće provodi aksijalnim miješalima u miješalicama Rushtonovih dimenzija u kojima je visina kapljevine jednaka promjeru posude ($H = D$). Četiri razbijala ugrađena u posudu sprječavaju nastajanje vira, dno posude je zaobljeno kako bi se izbjegla "mrtva zona" u kojoj nema miješanja, dok promjer miješala zauzima trećinu promjera posude. Prilikom suspendiranja učinkovitost značajno ovisi o parametrima miješnja kao što su tip miješala, brzina vrtnje miješala, promjer miješala te udaljenosti miješala od dna posude.

Različite industrijske operacije zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti. Prema karakteristikama stanja u kojima se suspendirane čestice mogu nalaziti razlikuje se³⁹⁻⁴¹:

- *stanje nepotpune suspenzije* - karakterizira prisutnost mogućih nakupina ili pak nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje,
- *stanje potpune suspenzije* - postiže se u trenutku kada su sve čestice podignute s dna posude i nalaze se u stanju gibanja, stanje potpune suspenzije sedimentirajućih

čestica postiže se pri brzinama miješanja pri kojima ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde,

- *intermedijarna suspenzija* - kada se sedimentirajuće čestice ne nalaze na dnu posude, čak ni u onom kratkom periodu predviđenom za stanje potpune 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 (eng. *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.

1.4.3. Snaga miješanja

Snaga miješanja predstavlja količinu gibanja koju je potrebno utrošiti da bi se ostvarilo gibanje fluida uslijed provedbe mehaničkog miješanja. Utrošak snage za pogon miješala, jedan je od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje⁴². Snaga potrebna za miješanje određuje se na temelju sljedećeg izraza:

$$P = N_p \cdot N \cdot D^5 \cdot \rho \quad (10)$$

Značajka snage, N_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:

$$N_p = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \quad (11)$$

Re^m u prethodnom izrazu predstavlja modificiranu Reynoldsovu značajku u kojoj je karakteristična veličina promjer miješala:

$$\text{Re}^m = \frac{\rho_L \cdot N \cdot D}{\mu_L} \quad (12)$$

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

Fr^n u *izrazu 11* predstavlja modificiranu Froudovu značajku, te se prikazuje izrazom:

$$\text{Fr} = \frac{D \cdot N^2}{g} \quad (13)$$

odnos između ove dvije značajke može se prikazati izrazom:

$$\frac{N_p}{\text{Fr}^n} = K \cdot \text{Re}^m \quad (14)$$

Odnosno kao funkcija snage:

$$\phi = K \cdot \text{Re}^m \quad (15)$$

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 se *izraz 15* se može prikazati na sljedeći način:

$$\phi = N_p = K \cdot \text{Re}^m \quad (16)$$

1.5. Ultrazvuk

Ultrazvuk je zvuk čiji su valovi frekvencije iznad gornje osjetljivosti za ljudsko uho (iznad 20 kHz) pa sve do 10^{10} Hz (hiperzvuk). Ultrazvučni valovi su longitudinalni valovi. Neke životinje (šišmiši, dupini, insekti, određene pasmine pasa i dr.) mogu čuti zvuk u navedenim rasponima frekvencija jer anatomski imaju drugačije građeno uho od ljudskog⁴³⁻⁴⁵.

Temeljno svojstvo po kojem se razlikuje ultrazvuk od zvuka je gotovo pravocrtno prostiranje. Zvuk se u obliku kuglastih valova širi u svim smjerovima dok se ultrazvuk može usmjeriti u određenom pravcu. U zraku, duljine ultrazvučnih valova iznose do 0,5 μm dok u tekućinama i čvrstim tijelima iznose od 2 do 6 μm zbog bržeg širenja valova. Izvori ultrazvuka uglavnom se dobivaju pretvaranjem električnih oscilacija u mehaničke⁴⁶.

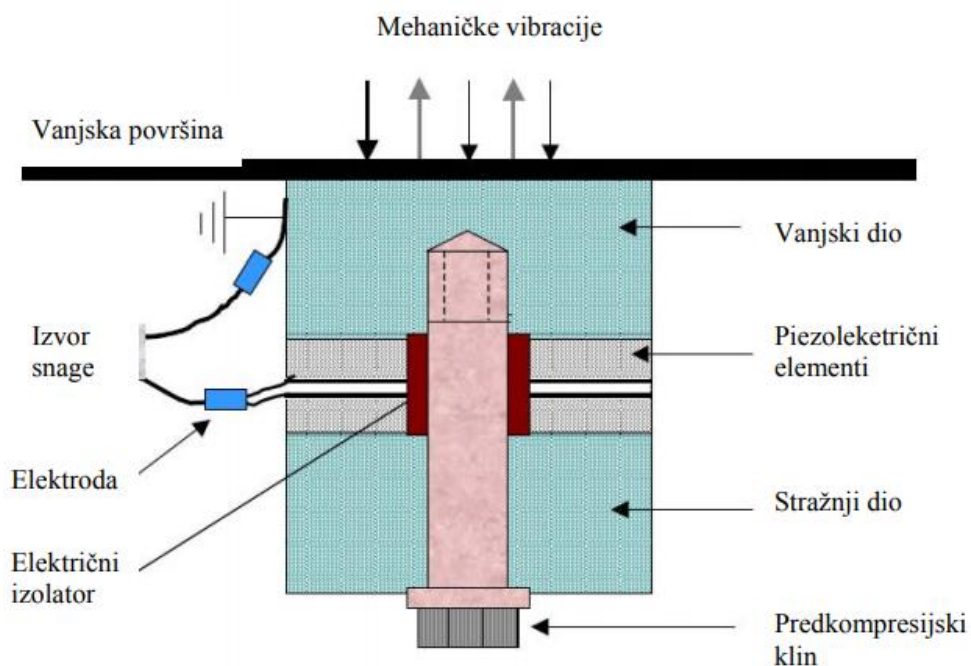
Temelj korištenja ultrazvuka u industriji, medicini i drugim područjima je činjenica da ultrazvuk iste jakosti ima znatno veću energiju i snagu od zvuka. Tako ultrazvuk proizvodi razne mehaničke, kemijske i toplinske efekte koje zvuk ne može proizvesti⁴⁷. Razvitkom tehnologije ultrazvučni sustavi su pronašli svoju svrhu, osim u medicini i u izrazito širokom spektru industrije. Neke od primjena su: ispitivanje homogenosti materijala, medicinska dijagnostika, mjerenje dubine mora, navigacija, mikro-masaža, uništavanje bakterija, stvaranje finih emulzija, bušenje itd. Ultrazvuk, zahvaljujući malim duljinama valova, može izazvati fragmentaciju mikroorganizama i velikih molekula suspendiranih u tekućinama. Također uzrokuje kavitaciju, tj. rasplinjavanje tekućina⁴⁸.

U prirodi se ultrazvuk pojavljuje uz zvučne valove, a umjetno se može proizvesti ultrazvučnim generatorima, odnosno pretvaračima drugih oblika energije (električne i mehaničke) u energiju ultrazvučnih valova i to pomoću⁴⁹:

Piezoelektričnih pretvarača – najčešće upotrebljavana vrsta pretvarača. U njihovoj konstrukciji koriste se određeni kristali (npr. kremen, topaz, turmalin) i keramičke mase (npr. barijev titanat, olovo - metaniobat) koji se deformiraju (šire i skupljaju) u promjenjivom električnom polju, uzrokujući stvaranje tlačnih valova koji se šire kroz medij. Njihov rad temelji se na inverznom piezoelektričnom efektu tzv.

Lippmannovom efektu otkrivenom 1880. godine od francuskih fizičara Jackues i Pierre Curie.

Za primjenu pretvarača potrebne su karakteristične konstante keramičkog materijala koji je u mogućnosti ostati stabilan u ovisnosti o vremenu, mehaničkom stresu, električnom polju i temperaturi. Zbog toga se koriste materijali koji imaju niske dielektrične i mehaničke gubitke, kao što su niobati, olovo - zikronat - titanat, barij - titanat i dr. Zbog svoje krhkosti keramički materijali se stavljaju u “sendvič” između blokova metala (*slika 12*). Ovakvom strukturom ne samo da se štiti keramika od loma nego se sprječava i njihovo pregrijavanje jer metalni blokovi odvođe toplinu^{50,51}.



Slika 12. Piezoelektrični pretvarač³⁷

Magnetostrikcijskih pretvarača – rade na principu magnetostrikcije, a to je pojava pri kojoj se mijenja duljina tijela načinjenog od feromagnetičnih materijala pod djelovanjem magnetskog polja. Ovom fenomenu pripisuje se i tendencija potkovastog tijela od feromagnetičnog materijala da se u longitudinalnom magnetnom polju ispravi. Uzrokuje promjenu kristalne rešetke feromagnetičnog materijala pod djelovanjem magnetnog polja, jer se njezini elementi nastoje postaviti u smjeru tog polja. Šipka načinjena od feromagnetičnog materijala (najčešće nikla i nekih njegovih slitina) na svojim krajevima generira ultrazvuk. Ova pojava iskorištena je u tehnici za stvaranje

zvučnih valova visoke frekvencije i velikih amplituda pomoću magnetostriksijskog rezonatora. Njegova radna frekvencija ograničena je na 100 kHz. Glavna mu je prednost kompaktna konstitucija jer omogućava stvaranje velike pokretačke snage. Međutim oko 40% električne energije izgubi se kao toplina te je stoga potrebno vanjsko hlađenje.

Uspoređujući ova dva najčešće korištena pretvarača, piezoelektrični osigurava višu elektromagnetsku pretvorbu, 95 % su učinkovitiji zbog čega mogu djelovati u cijelom zvučnom području, malih su dimenzija, lagani su i jeftini. Međutim manje su izdržljivi budući da se piezoelektrični materijal troši s vremenom te stvorena vibracijska energija postaje sve slabija. Postoje još i drugi manje korišteni pretvarači:

Elektrostriksijski – koristi pojavu elektrostrikcije, odnosno promjenu duljine tijela načinjenog od dielektrika u električnom polju,

Mehanički – najjednostavniji pretvarač koji u osnovi predstavlja zviždaljku ili sirenu koja stvara zvučne valove u ultrazvučnom području,

Elektrostatički i elektrodinamički – pobuđuju titranje pomične kondenzatorske ploče ili pokretnog vodiča vrtložnim strujama u električnom ili magnetnom polju, što rezultira nastankom ultrazvuka.

Parametri ispitivanja ultrazvukom uključuju veličine koje se odnose na ultrazvučnu energiju kojom se provodi ispitivanje, ali i niz drugih fizikalnih veličina koje definiraju opremu, tehniku rada i objekt ispitivanja. Većina akustičkih veličina koje treba uzeti u obzir i/ili odabrati pri provođenju ispitivanja, a potom i pratiti, ovisna je o akustičnim svojstvima ispitivanog objekta.

Osnovni parametri koji utječu na ispitivanje su:

- frekvencija ultrazvuka,
- brzina ultrazvuka u sredstvu,
- impedancija sredstva,
- zvučni tlak,
- intenzitet ultrazvuka.

Za odnos valne duljine, frekvencije i brzine ultrazvuka vrijedi relacija:

$$\lambda \cdot f = v \quad (17)$$

gdje su:

λ - valna duljina [m],

f - frekvencija [Hz],

v - brzina prostiranja [m s^{-1}].

Frekvencija ultrazvuka je izrazito utjecajni čimbenik u ispitivanju. Izravna povezanost frekvencije s osjetljivošću metode čini frekvenciju parametrom kontrole koji se mora pažljivo odabrati. Izbor frekvencije određuje duljinu ultrazvučnih valova u ispitivanom materijalu. Valna duljina je u izravnoj svezi s veličinom pogreške tj. osjetljivosti metode. Povećanjem frekvencije smanjuje se valna duljina.

$$f = \frac{1}{t} \quad (18)$$

gdje je:

t - vremenski period jednog titraja [s].

Brzina ultrazvuka u sredstvu ovisi o vrsti vala, gustoći i elastičnosti materijala u kojem se val širi te o temperaturi i naprezanju. Ovisnost brzine širenja ultrazvuka o temperaturi te unutaršnjem ili vanjskom naprezanju treba uzeti u obzir u onim slučajevima kada promjene brzina ultrazvučnih valova nisu zanemarive u odnosu na primijenjenu tehniku i dopuštenu mjernu netočnost.

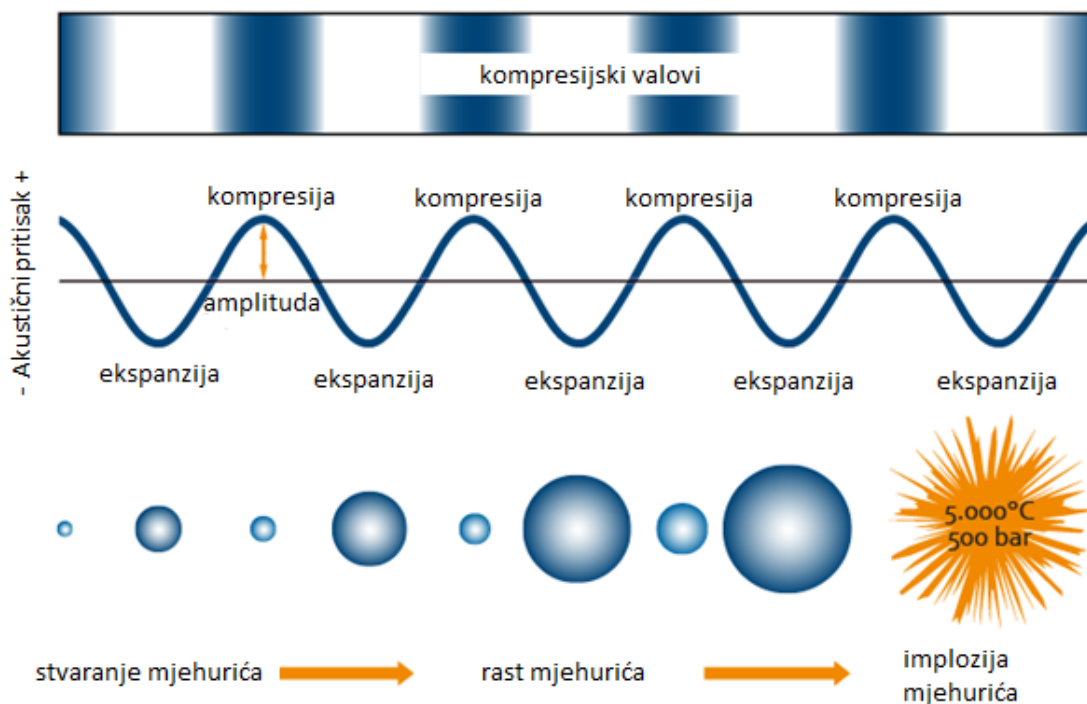
1.5.1. Sonokristalizacija

Za kristalizaciju uz djelovanje ultrazvuka koristi se i naziv sonokristalizacija. Ona podrazumjeva primjenu energije ultrazvuka za kontrolu procesa kristalizacije. Iako je već davne 1927. godine Alfred L. Loomis otkrio neobične utjecaje djelovanja ultrazvuka na kristalizaciju, to je relativno nova tehnika koja bilježi značajan rast tek u posljednjih 20 – tak godina. Razlog sve veće primjene leži u tome što pri dva najčešće korištena procesa kristalizacije (hlađenje otopine, isparavanje otapala) nukleacija i rast kristala se događaju spontano i teško ih je kontrolirati, dok pri primjeni ultrazvuka to nije slučaj⁵³⁻⁵⁵.

Točan mehanizam djelovanja ultrazvuka na kristalizaciju nije moguće precizno objasniti, no iz većine predloženih se može zaključiti da utjecaj ultrazvuka nije zbog širenja ultrazvučnih valova, već zbog pojave kavitacije.

Ultrazvučni valovi visokog inteziteta uzrokuju razdvajanje molekula unutar medija te za vrijeme smanjene gustoće vala (eng. *rarefaction phase*) nastaju vrlo male šupljine u tekućini. Ove šupljine postaju mjehurići ispunjeni vodenom parom ili plinom, rastu u produženoj fazi (eng. *extension phase*), a sakupljaju se u fazi kompresije (eng. *compression phase*) sve dok se ne rasprsnu, ta pojava se naziva kavitacija (*slika 13*). Pri pucanju mjehurića oslobađa se tlak od 2000 atm i temperature od 5000 °C, a veliki kavitacijski mjehurići nastaju od 20 do 100 kHz. Tijekom rasta mjehurića, na površini šupljine (kavitacije) dolazi do isparavanja te se na osnovu toga može pretpostaviti da ovaj mehanizam uzrokuje lokalno prezasićenje otopine, što rezultira pojavom nukleacije^{56,57}.

S druge strane, Nalajala i Moholkar⁵⁸ povezuju to s djelovanjem pritiska udarnih valova nastalih pucanjem kavitacijskog mjehurića koji izbacuju molekule otopine velikom silom. Dolazi do sudaranja između molekula koje se skupljaju u grupe koje prevladavaju granicu površine i količinu slobodne energije potrebne za nukleaciju. Prema njima nastali udarni valovi sposobni su razbiti postojeće kristale, stvarajući nove jezgre.



Slika 13. Prikaz ultrazvučne kavitacije⁶⁵

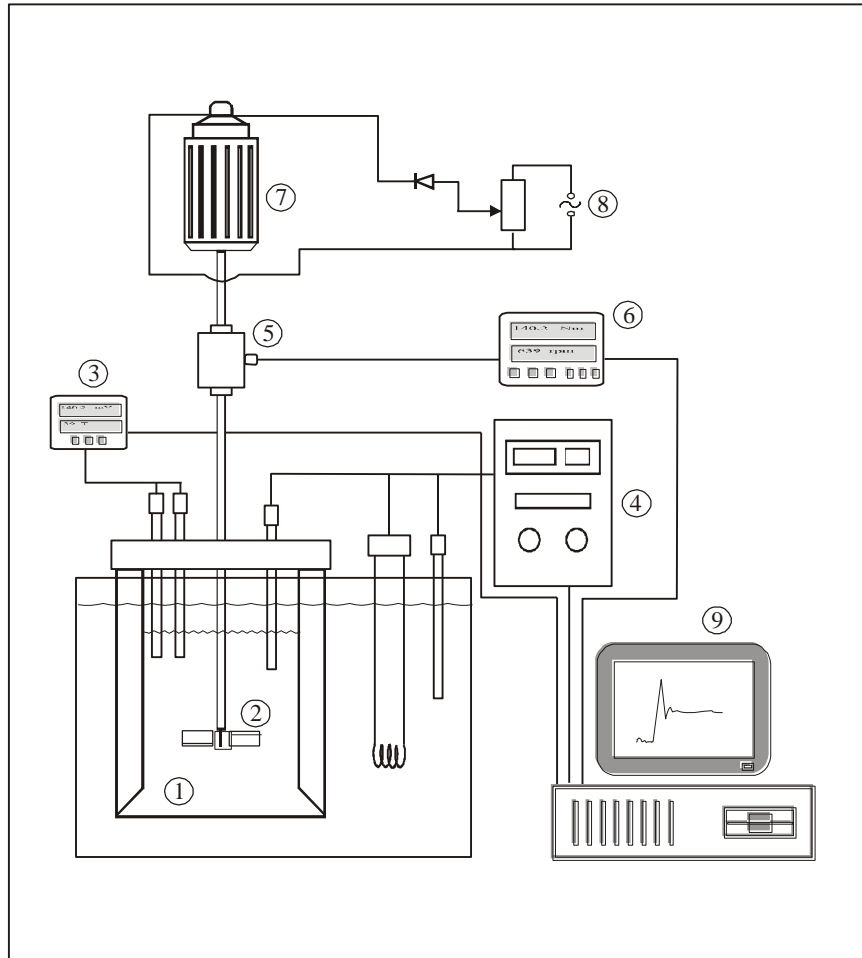
Druge hipoteze⁵⁹ povezane s efektom udarnog vala pretpostavljaju da je nukleacija inicirana zbog odvajanja otapala i otopljene tvari u blizini granice mjehurića. To je uzrokovano visokim pritiskom koji se javlja u posljednjoj fazi pucanja mjehurića. Schembecker grupa⁶⁰ koja je nedavno radila na utjecaju ultrazvuka na heterogenu nukleaciju, došla je do zaključka da se kavitacijski mjehurići ponašaju kao heterogena mjesta za nukleaciju.

Također postoji i teorija koja pretpostavlja da je djelovanje kavitacije uzrokovano pojavom električnog naboja na površinskom sloju šupljine (Margulis i Margulis 2004).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Opis aparature za provedbu eksperimenta

Utjecaj ultrazvučnog djelovanja kao i utjecaj miješanja na postupak šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja ispitivan je korištenjem aparature prikazane na slici 14.



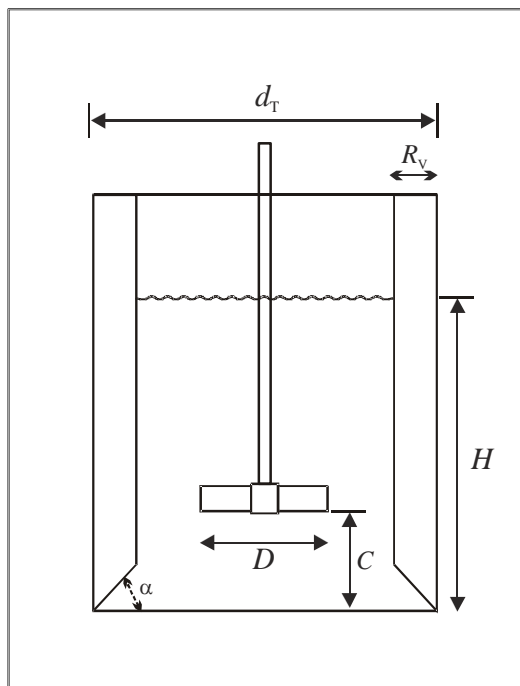
Slika 14. Aparatura za provedbu eksperimenta

(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.)

Proces kristalizacije provodio se u staklenom kristalizatoru promjera $d_T = 0,14$ m u kojem je volumen otopine iznosio $2,14$ dm³. Kristalizator ravnog dna sadržavao je četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($R_v = d_T/10$), postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stijenku kristalizatora. Dna razbijala virova su bila izvedena pod kutem od 45° , kako bi se pospješila cirkulacija kapljevine u posudi, tj. izbjeglo stvaranje tzv. "mrtvih zona" u sustavu. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora

prikazane su na slici 15.

Da bi se omogućilo vizualno praćenje stanja sustava tijekom vremena, kristalizator je bio uronjen u kupelj izrađenu od pleksiglasa. Visina stupca matične otopine bila je jednaka promjeru kristalizatora ($H = d_T$).



Slika 15. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora s miješanjem

Za kontinuirano praćenje brzine hlađenja reaktorskog sustava te temperature kupelji i kristalizatora koristio se programirani termostat tipa *Huber CC3* čija je točnost iznosila $\pm 0,01$ °C.

Kontinuirano praćenje promjene koncentracije otopine u kristalizatoru provodilo se potenciometrijskom metodom. Metoda se temeljila na uporabi polimerne natrijeve ion – selektivne elektrode (*Na – ISE*) priključene na milivoltmetar tipa *Metrohm*. Kao referentna elektroda u radu je korištena *Ag/AgCl* elektroda. Određivanje koncentracije potenciometrijskom metodom te postupak baždarenja ion selektivne elektrode detaljno je opisan u Završnom radu D. Bralić⁶⁶.

Utjecaj ultrazvuka sagledavan je primjenom ultrazvučnog homogenizatora tipa *Hielscher UP400St* za laboratorijsku upotrebu maksimalne je snage od 400 W i

frekvencije od 24 kHz. Ultrazvučno djelovanje na otopini izvršeno je sonotrodom valjkastog oblika.

Miješalicom tipa *Lightnin LabMaster* se miješanje. Ona je bila opremljena osjetilom i mjerilom zakretnog momenta, koji omogućava precizno podešavanje brzine vrtnje i kontinuirano praćenje utroška snage miješala.

Utjecaj miješanja na proces kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata ispitivan je uporabom turbinskog miješala s četiri ravne lopatice koje razvija radijalan tok kapljevine unutar reaktorske posude (tzv. SBT tip miješala). Omjer promjera miješala i kristalizatora D/d_T , iznosio je 0,33, kao i udaljenost miješala od dna posude, C/H .

2.2. Provedba ispitivanja

U cilju što uspješnije provedbe kristalizacije boraksa, tj. sagledavanja utjecaja miješanja i ultrazvučnog djelovanja na rast i karakteristike dobivenih kristala eksperimenti u ovom radu vršeni su na prethodno opisanoj aparaturi (*slika 14*).

➤ Priprava zasićene otopine boraksa i provedba šaržne kristalizacije hlađenjem uz djelovanje ultrazvuka

Zasićena otopina boraksa pri temperaturi od 30°C pripravljena je otapanjem soli analitičke čistoće (p.a.) u ultračistoj vodi ($\kappa = 0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$). Masa dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara njegovoj topljivosti pri danoj temperaturi, kako bi se osiguralo zasićenje otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata. Pripremljena suspenzija se miješala uz brzinu vrtnje miješala od 300 o. min⁻¹ pri konstantnoj temperaturi do ustaljenja vodljivosti. Otopina je potom filtrirana kroz stakleni sinter - lijevak čiji je otvor pora iznosio od 10 do 16 μm (N° 4).

Tijekom filtracije filtrat je zagrijavan nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja kako bi se izbjeglo pothlađenje otopine, odnosno kako bi se izbjegla moguća pojava nukleacije. Tako filtrirana otopina se uvela u reaktor te se nakon ponovnog ustaljenja temperature zasićenja i potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode hladila do 10 °C konstantnom brzinom hlađenja ($b = 6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$).

U prvom dijelu rada sagledan je utjecaj amplitude ultrazvuka na početak nukleacije, te promjenu prezasićenosti, veličine kristala kao i na raspodjelu veličina kristala boraksa dobivenih pri četiri amplitudama ultrazvuka.

Tablica 2. Korištene amplitude i brzine vrtnje miješala u eksperimentu

Amplituda ultrazvuka, A, %	Brzine vrtnje miješala, N, o. min⁻¹
20	100
30	200
40	300
50	350

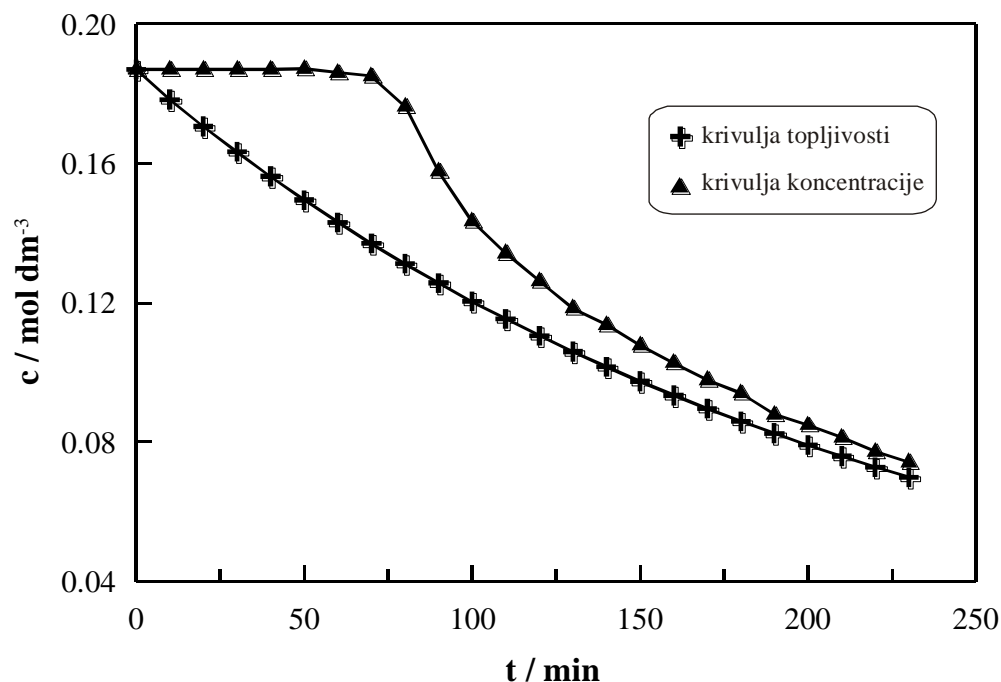
U drugom dijelu rada sagledavan je utjecaj brzine vrtnje SBT miješala na početak nukleacije te promjenu prezasićenosti, veličine kristala kao i na raspodjelu veličina dobivenih kristala boraksa.

Tijekom procesa računalo je bilježilo vrijednosti temperature otopine i potencijala ion -selektivne elektrode koji će, uz korištenje već izrađene baždarne krivulje, poslužiti za određivanje koncentracija otopine tijekom procesa.

Nakon završetka procesa kristalizacije dobiveni kristali odvojeni su od otopine filtracijom korištenjem sinter - lijevaka te su na kraju isprani acetonom prethodno zasićenim boraksom. Dobiveni kristali sušeni su 24 h pri sobnoj temperaturi, nakon čega je raspodjela veličina kristala određivana granulometrijskom analizom prosijavanjem.

➤ **Određivanje prezasićenosti otopine tijekom procesa kristalizacije**

Prezasićenost otopine može se postići i definirati na više načina, a u ovom radu ona je definirana kao apsolutna. Apsolutna prezasićenost matične otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata određena je korištenjem eksperimentalno određenih promjena koncentracije otopine tijekom kristalizacije hlađenjem i podataka koji se odnose na topljivost ispitivane soli (*slika 16*).



Slika 16. Primjer promjene koncentracije otopine i promjene topljivosti boraksa tijekom provedbe kristalizacije

Vrijednost apsolutne prezasićenosti otopine, tj. pokretačke sile procesa kristalizacije određene su prema *izrazu*:

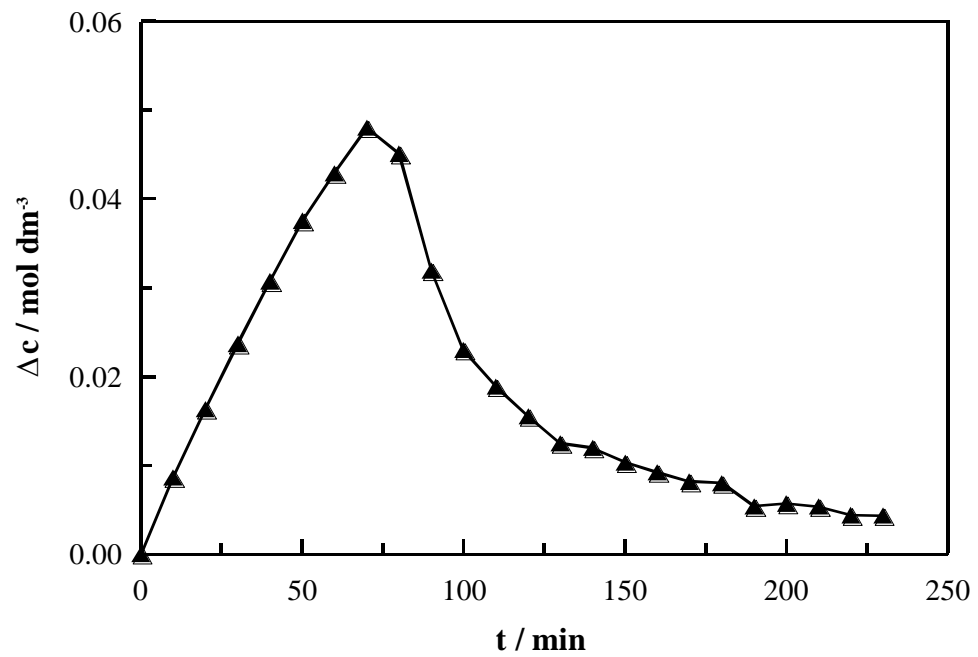
$$\Delta c = c - c^* \quad (19)$$

gdje je:

c - koncentracija otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata u određenom vremenu

c^* - ravnotežna topljivost te soli pri istoj temperature pri kojoj je određena vrijednost c

Postavljanjem tih dviju razlika koncentracija u odnos s procesnim vremenom dobije se krivulja promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem (*slika 17*).



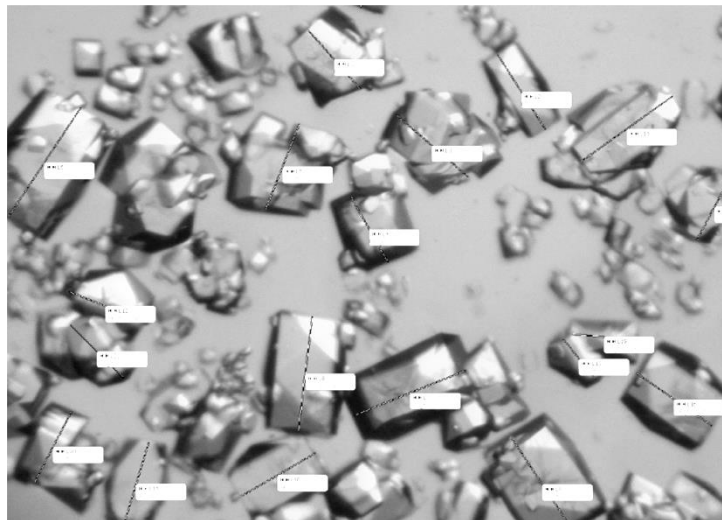
Slika 17. Vremenska promjena apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem

➤ **Određivanje veličine kristala tijekom procesa kristalizacije**

Uzorkovanjem suspenzije analizirana je brzina rasta nastalih kristala. Prvi uzorak uzet je nakon početka nukleacije, a zorkovanje se provodilo u točno određenim vremenskim razmacima pomoću injekcije s posebnim metalnim nastavkom, volumena 3 ml i to uvijek s iste pozicije u kristalizatoru ($h_y / H = 0.89$; $d_x / d_T = 0.25$). Uzorkovani kristali podvrgnuti su analizi svjetlosnim mikroskopom tipa Citoval (*Carl Zeiss Jena*) uz uvećanje od 100 puta. Fotografirani su digitalnim fotoparatom direktno spojenim na mikroskop, a dobivene slike su su potom analizirane programom *Motic Images Plus 2.0*. Srednja linearna dužina rastućeg kristala, L , izračunata je prema *izrazu 20*:

$$L = \frac{\sum L_i}{n_c} \quad (20)$$

gdje je L_i linearna dužina pojedinačnog kristala, a n_c broj izmjerenih kristala.



Slika 18. Primjer slike analizirane programom *Motic Images Plus 2.0*.

➤ **Određivanje oblika i raspodjele veličine kristala**

Finalni produkti kristalizacije podvrgnuti su granulometrijskoj analizi prosijavanjem uz uporabu mehaničke tresilice tipa *Retsch AS 200* i sita tipa *Fisher Scientific* čiji je otvor očica bio u rasponu od 45 μm do 300 μm. Vrijeme prosijavanja vršeno je u trajanju od 15 minuta pri amplitudi trešnje od 3 mm.



Slika 19. Aparatura za provedbu granulometrijske analize prosijavanjem i svjetlosni mikroskop

Kumulativnom funkcijom raspodjele, $Q_3(x)$, obrađeni su rezultati granulometrijske analize definirane *izrazom*:

$$Q_3(x) = \sum \frac{m(x)}{m_{uk}} \quad (21)$$

gdje je:

$Q_r(x)$ - kumulativni udio čestica većih od oznake finoće x

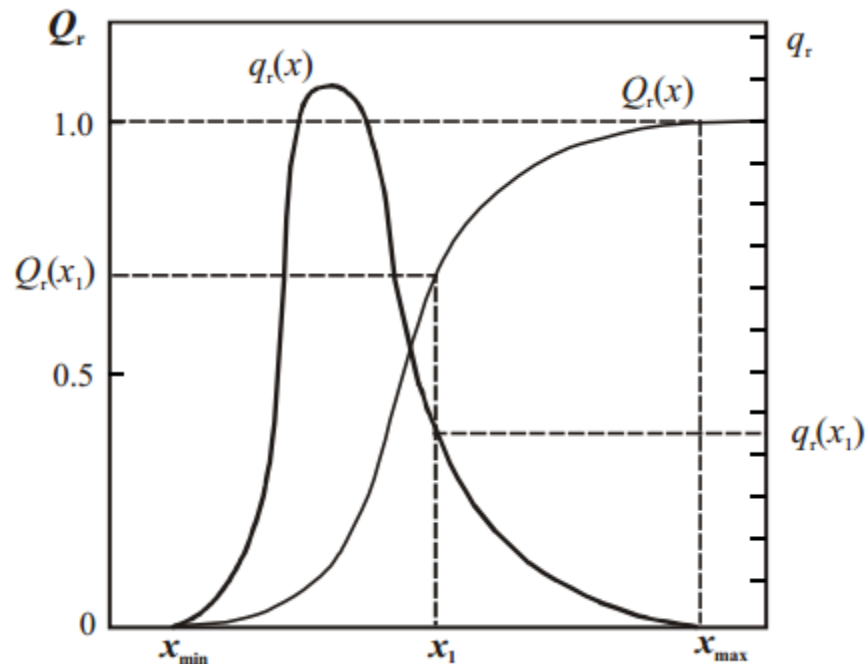
$m(x)$ - masa kristala na situ finoće x

m_{uk} - ukupna masa prosijanog uzorka

Diferenciranjem navedene jednadžbe $dQ_3(x)/dx$ dobivena je funkcija gustoće raspodjele, $q_3(x)$:

$$q_3(x) = \frac{m(x)}{m_{uk}} \quad (22)$$

gdje indeks 3 ukazuje da se radi o masenoj raspodjeli. Opći oblici funkcija gustoće raspodjele i kumulativne raspodjele prikazani su na slici 20.



Slika 20. Funkcija gustoće raspodjele, $q_r(x)$ i kumulativna funkcija raspodjele, $Q_r(x)$

➤ **Određivanje utroška snage tijekom procesa šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata**

U radu je također ispitan i utrošak snage koja je jedna od važnijih veličina u operaciji miješanja i ultrazvučnog djelovanja o kojoj djelomično ovise i ostale procesne veličine. Utrošak snage miješanja u ovom istraživanju izračunat je iz podataka o zakretnom momentu, τ (koji je kontinuirano mjereno uporabom prijenosnika zakretnog momenta *Himmelstein & Co*) korištenjem izraza:

$$\frac{P}{m} = \frac{2 \pi N \tau}{m} \quad (23)$$

gdje je:

N - brzina vrtnje miješala [o. s^{-1}]

m - masa suspenzije [kg]

dok je utrošak snage ultrazvučnog djelovanja izračunat je korištenjem izraza:

$$Q = c_p m (T_k - T_p) \quad (24)$$

gdje je: c_p - specifični toplinski kapacitet otopine boraksa zasićene pri temperaturi od 30 °C, T_k - konačna i T_p početna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka. Masa suspenzije u *izrazima 23* i *24* izračunata je kao umnožak volumena i gustoće suspenzije. U proračunima se koristila vrijednost gustoće otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata zasićene pri temperaturi od 30 °C ($\rho = 1030 \text{ kg m}^{-3}$).

3. REZULTATI

3.1. Utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine boraksa

U prvom dijelu rada sagledan je utjecaj mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine boraksa određene potenciometrijskom metodom prema postupku objašnjenom u *poglavlju 2.1*. Ispitivanja su provedena u otopinama zasićenim pri temperaturi od 30 °C koje su bile hladene konstantnom brzinom od 6 °C h⁻¹.

Da bi se sagledao utjecaj brzine vrtnje turbinskog miješala tipa *SBT* na promjenu prezasićenosti, eksperimenti su se provodili pri četiri brzine vrtnje miješanja:

$$N1 = 100 \text{ o. min}^{-1} \quad (Re_{m1} = 7\,765)$$

$$N2 = 200 \text{ o. min}^{-1} \quad (Re_{m2} = 15\,530)$$

$$N3 = 300 \text{ o. min}^{-1} \quad (Re_{m3} = 23\,269)$$

$$N4 = 350 \text{ o. min}^{-1} \quad (Re_{m4} = 27\,170)$$

Pri sagledavanju ultrazvučnog djelovanja mjerenja su izvršena pri četiri amplitude:

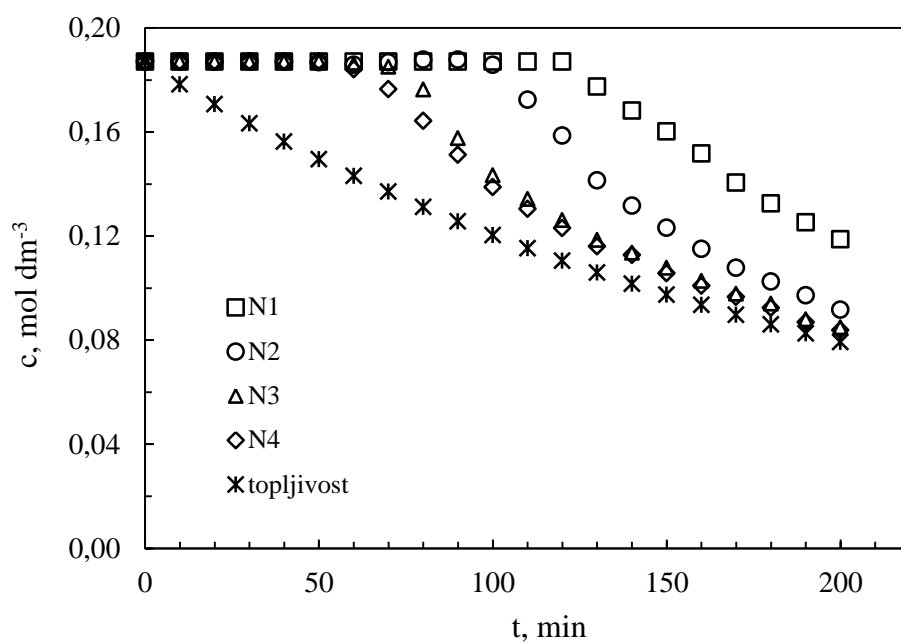
$$A1 = 20\%$$

$$A2 = 30\%$$

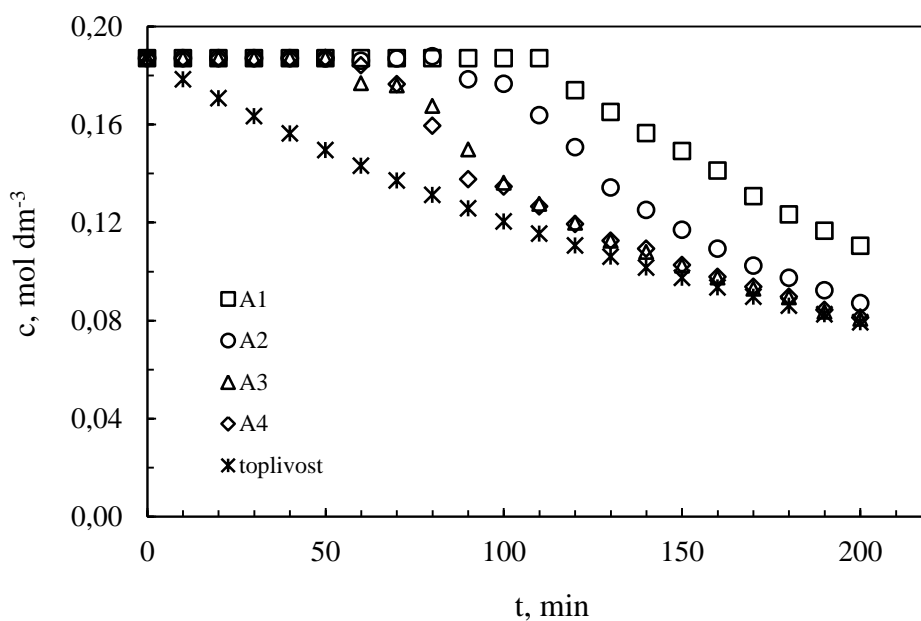
$$A3 = 40\%$$

$$A4 = 50\%$$

Rezultati ispitivanja za oba mjerenja predočeni kao odnos, c - t prikazani su na *slikama 21 i 22*.



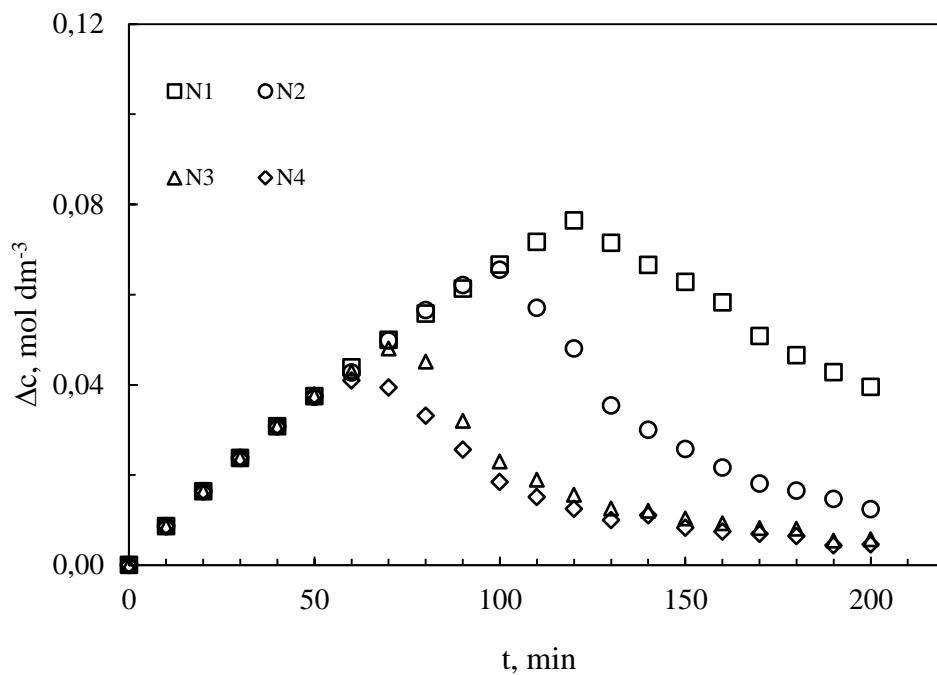
Slika 21. Utjecaj brzine vrtnje SBT miješala na promjenu koncentracije matične otopine boraksa



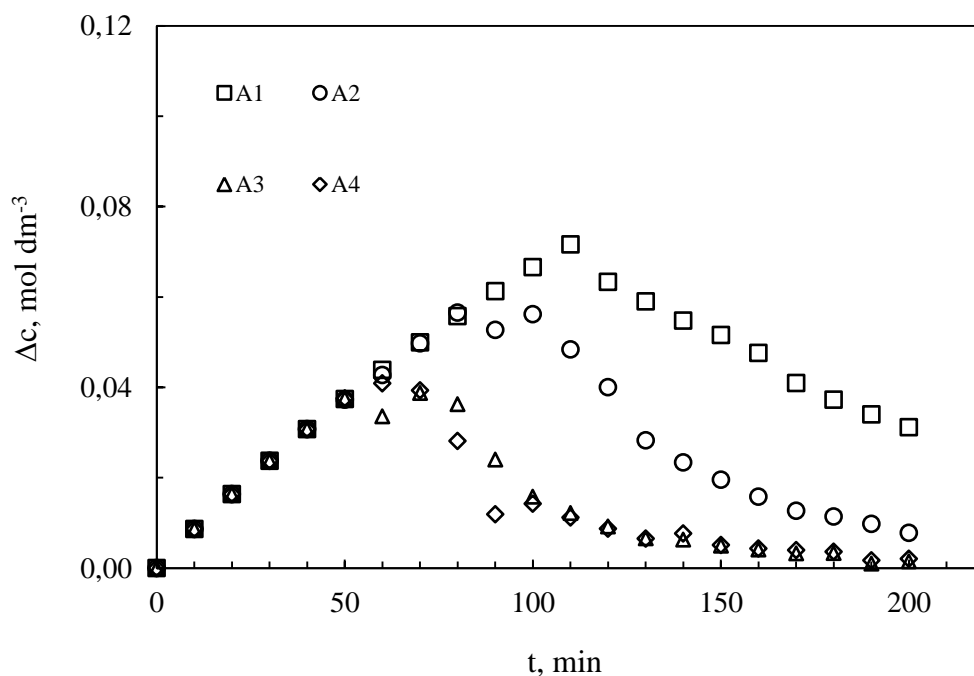
Slika 22. Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine boraksa

3.2. Utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa

Promjene apsolutne prezasićenosti otopine s promjenom uvjeta miješanja i ultrazvučnog djelovanja određene su prema postupku detaljno opisanom u *poglavlju* 2.2. Dobiveni rezultati prikazani su na *slikama* 23 i 24 u ovisnosti o procesnom vremenu.



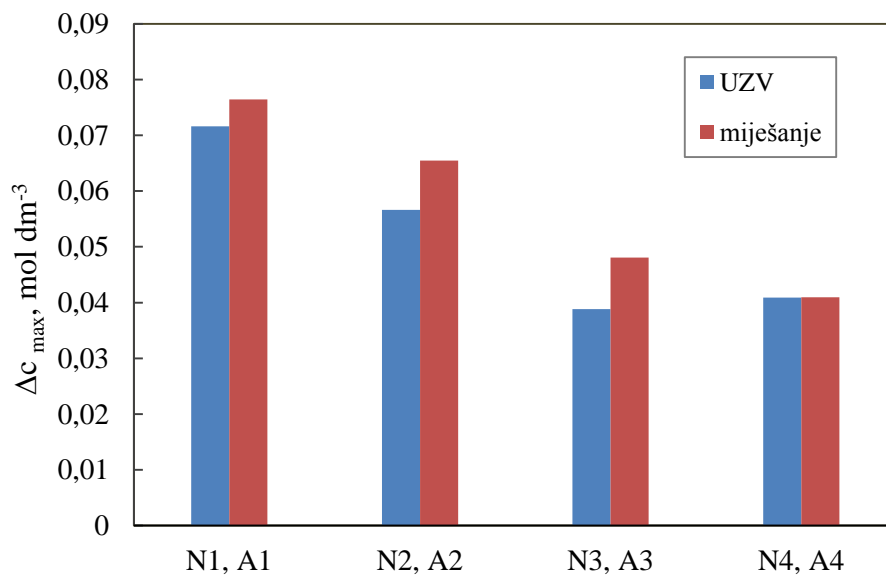
Slika 23. Utjecaj brzine vrtnje miješala na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa tijekom kristalizacije



Slika 24. Utjecaj amplitude ultrazvuka na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa tijekom kristalizacije

3.3. Usporedba maksimalno postignute prezasićenosti otopine boraksa u sustavu s mehaničkim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem

Na slici 25 prikazana je usporedba maksimalnih vrijednosti prezasićenosti, odnosno širine metastabilnih zona određenih pri ispitivanim brzinama vrtnje miješala i amplitudama ultrazvuka.



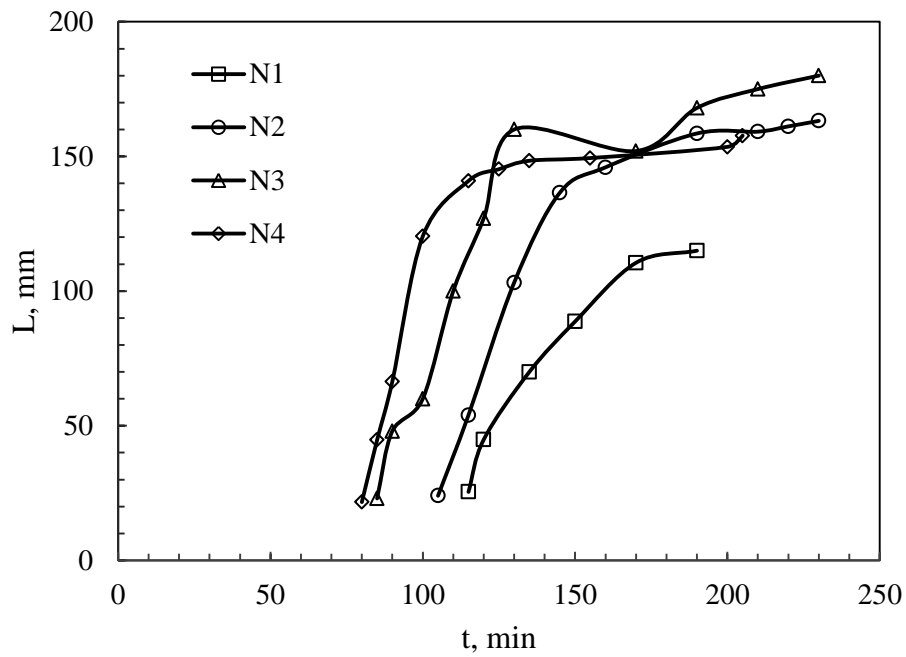
Slika 25. Usporedba maksimalno postignutih prezasićenosti u sustavima s mehaničkim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem

3.4. Utjecaj brzine miješanja i ultrazvučnog djelovanja na linearan rast kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata

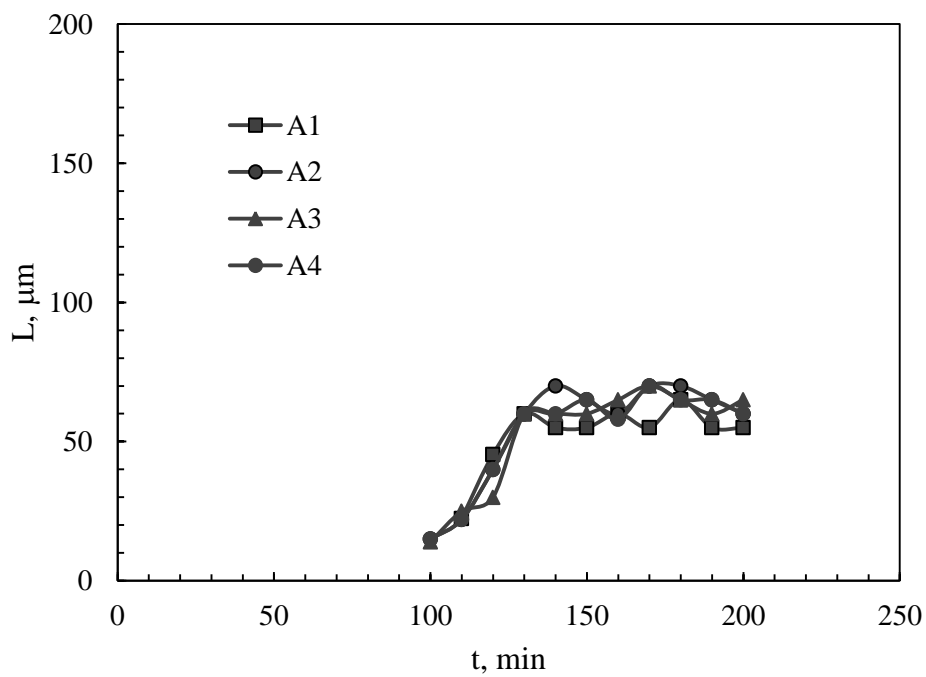
S ciljem što potpunijeg sagledavanja utjecaja brzine miješanja i amplitude ultrazvuka na kinetiku rasta kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata u radu je ispitivan i utjecaj na promjenu linearne veličine kristala. Nakon postizanja granice taloženja, tj. nakon postizanja nukleacije tijekom procesa kristalizacije određivana je promjena linearne dužine nastalih kristala. Način uzorkovanja kristala kao i mjerenje njihovih veličina detaljno je opisano u *poglavlju 2.2*.

Srednja linearna dužina kristala, L , računata je korištenjem *izraza 20*.

Promjena linearne dužine kristala tijekom procesa kristalizacije u sustavu s miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem prikazane su na *slikama 26 i 27*.



Slika 26. Promjena linearne veličine kristala promjenom brzine vrtnje miješala



Slika 27. Promjena linearne veličine kristala s promjenom amplitude ultrazvuka

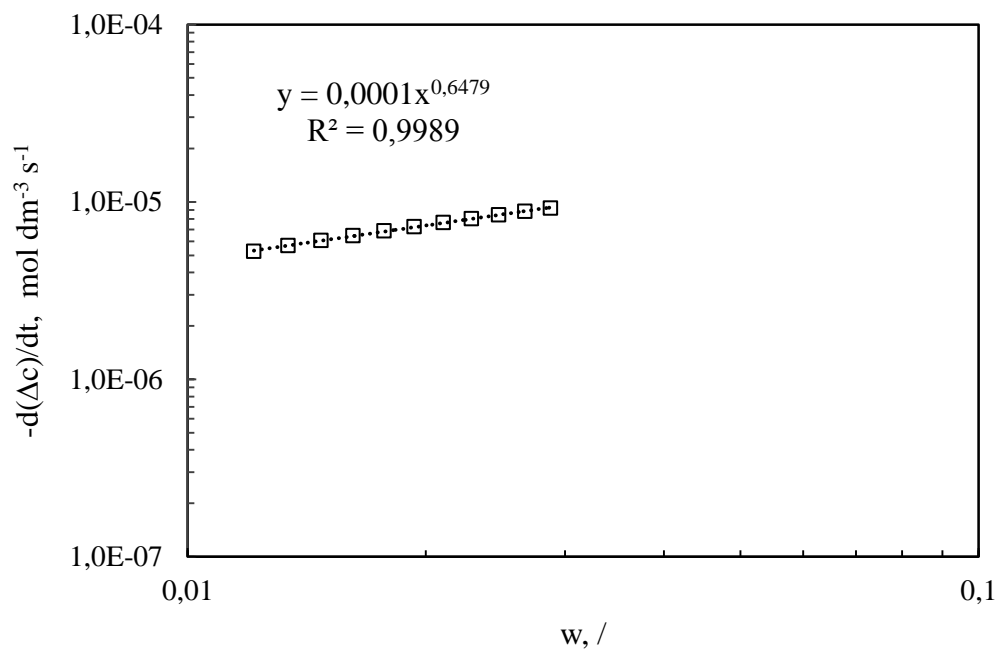
3.5. Utjecaj brzine miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetičke parametre rasta kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata

Kinetički parametri rasta kristala za ispitivane brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka procjenjeni su iz ovisnosti brzine rasta kristala o apsolutnoj prezasićenosti matične otopine izraženoj masenim udjelima, w . Brzina rasta kristala određena je iz promjene apsolutne prezasićenosti matične otopine i izražena količinom izdvojene soli jediničnom volumenu matične otopine po jedinici vremena:

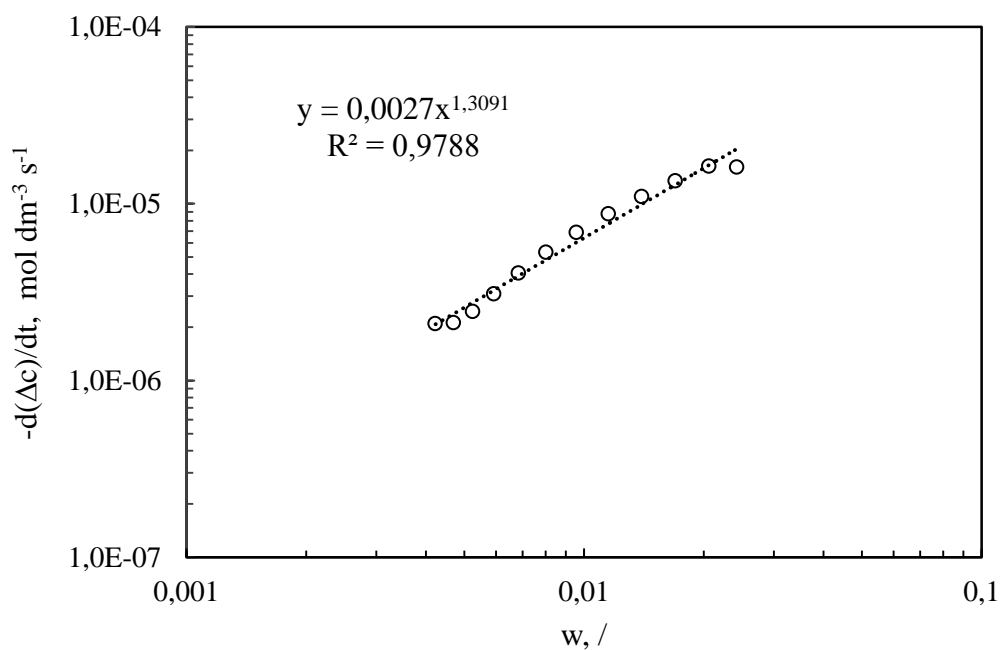
$$-\frac{d(\Delta c)}{dt} = k_g * (\Delta c_i - \Delta c_{i-1})^g \quad (25)$$

gdje su koeficijent brzine rasta kristala, k_g i red rasta kristala, g , određeni su metodom usklađivanja (eng. *fitting*) eksperimentalno određenim vrijednostima brzine rasta kristala s eksponencijalnom funkcijom.

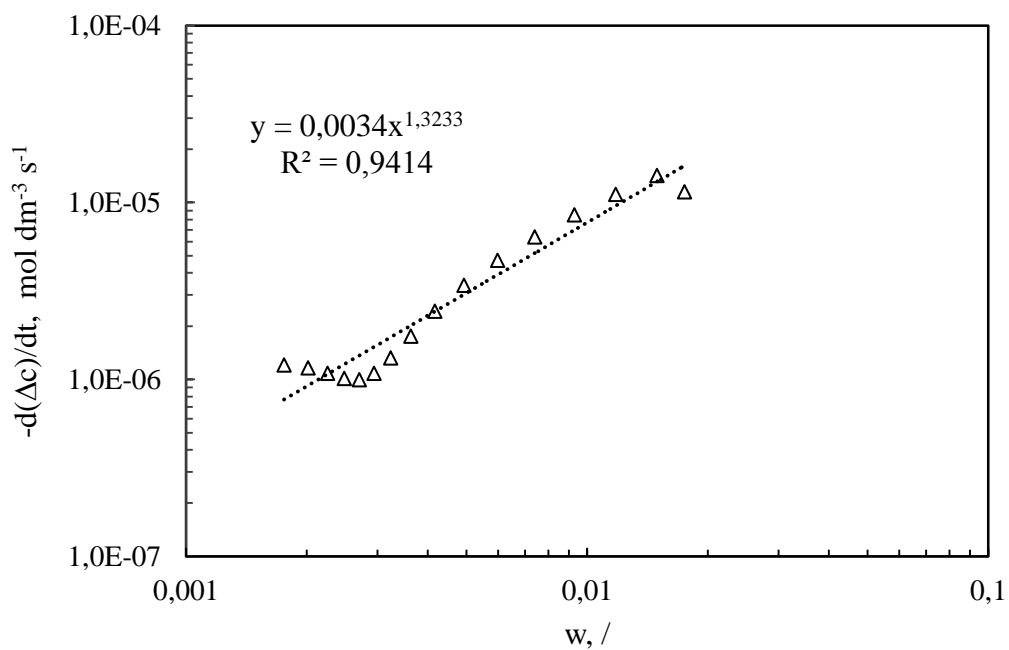
Brzine rasta kristala pri ispitivanim uvjetima miješanja i ultrazvučnog djelovanja prikazane su na *slikama 28 do 35* dok su vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala prikazane u *tablici 3*.



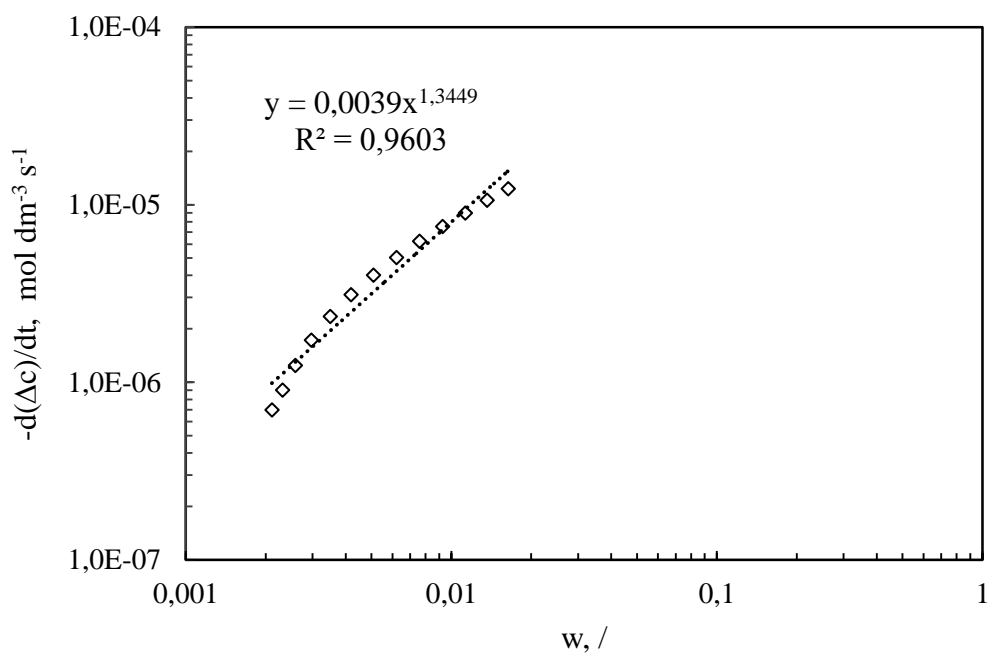
Slika 28. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti otopine pri brzini vrtnje miješala od 100 o. min⁻¹



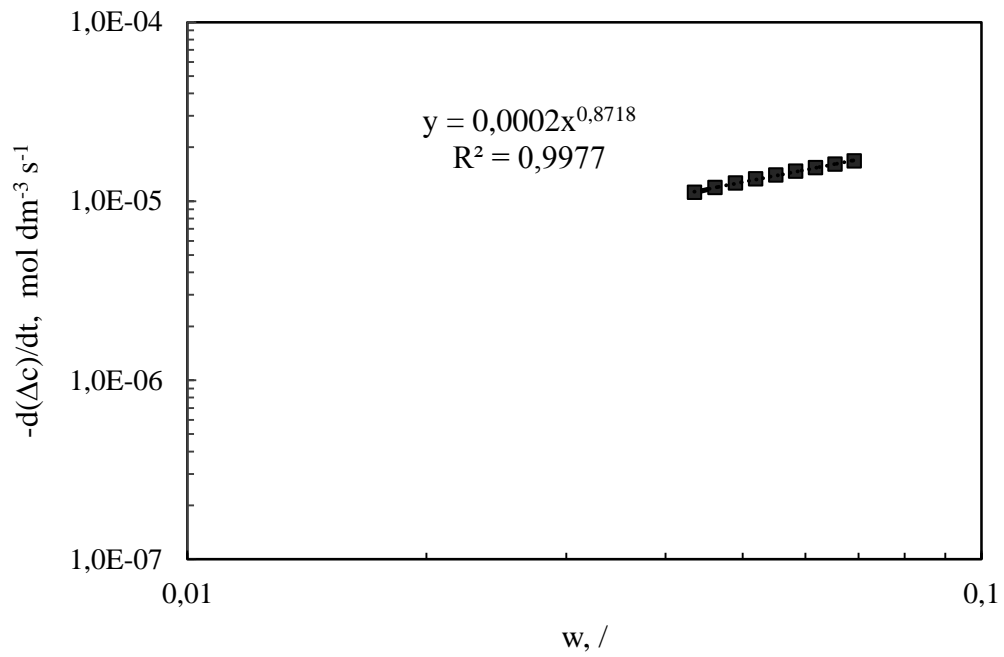
Slika 29. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti otopine pri brzini vrtnje miješala od 200 o. min⁻¹



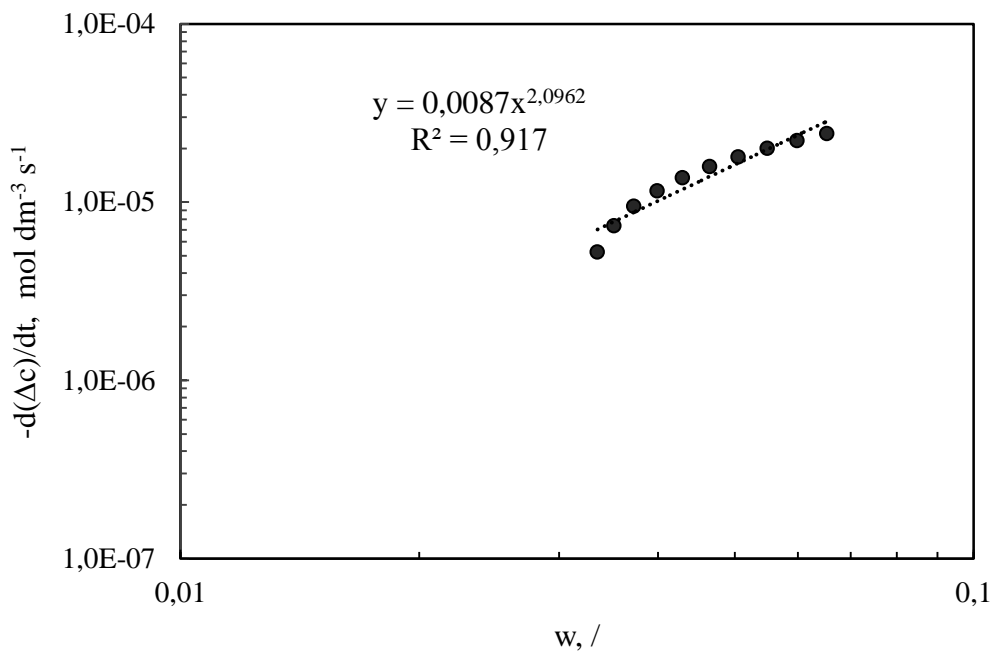
Slika 30. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti otopine pri brzini vrtnje miješala od 300 o. min⁻¹



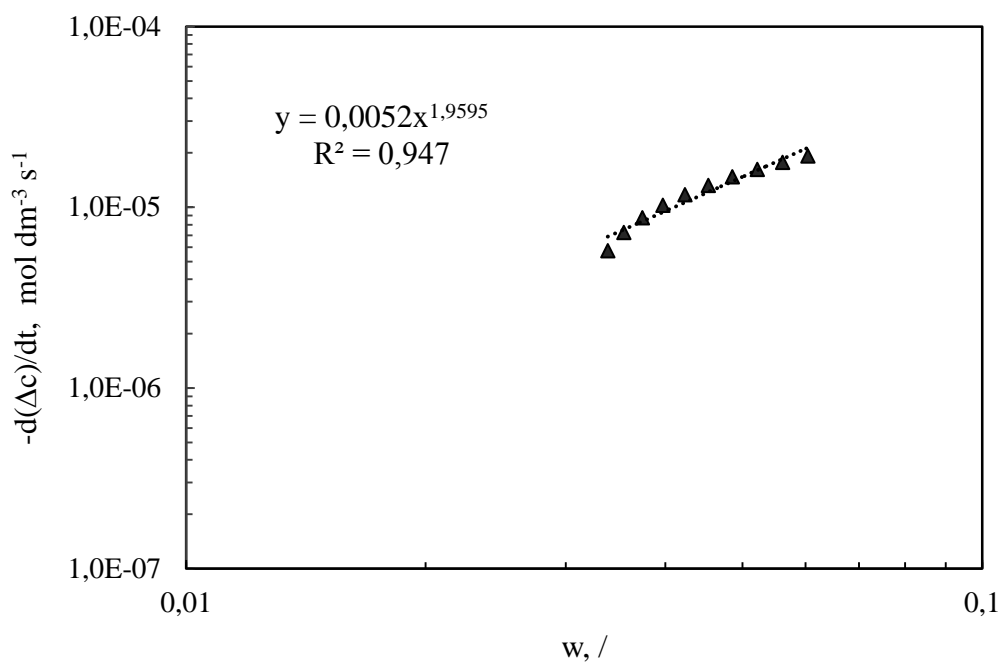
Slika 31. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti otopine pri brzini vrtnje miješala od 350 o. min⁻¹



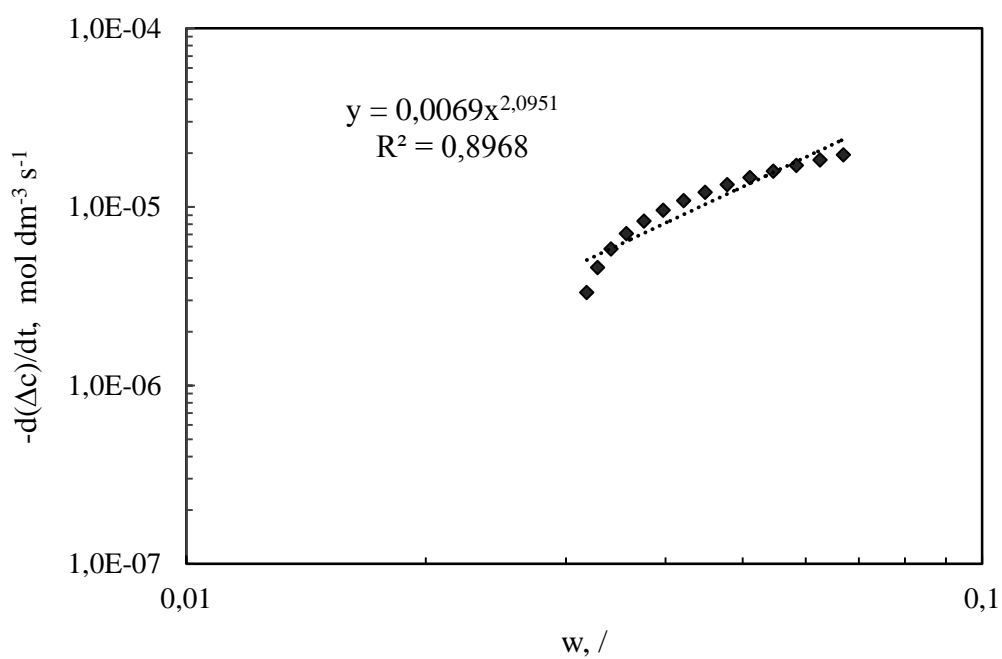
Slika 32. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti matične otopine pri amplitudi od 20%



Slika 33. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti matične otopine pri amplitudi od 30%



Slika 34. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti matične otopine pri amplitudi od 40%



Slika 35. Brzina rasta kristala boraksa s promjenom prezasićenosti matične otopine pri amplitudi od 50%

Tablica 3. Usporedba vrijednost kinetičkih parametara rasta kristala pri različitim brzinama miješanja i ultrazvučnog djelovanja

<i>Miješanje</i>		
<i>N, o min⁻¹</i>	<i>g</i>	<i>k_R / m s⁻¹</i>
100	0,65	1·10 ⁻⁴
200	1,31	2,7·10 ⁻³
300	1,32	3,4·10 ⁻³
350	1,34	3,9·10 ⁻³

<i>Ultrazvuk</i>		
<i>A, %</i>	<i>g</i>	<i>k_R / m s⁻¹</i>
20	0,87	2·10 ⁻⁴
30	2,10	8,7·10 ⁻³
40	1,96	5,2·10 ⁻³
50	2,10	6,9·10 ⁻³

3.6. Utjecaj brzine miješanja i ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina konačnog produkta kristalizacije

Produkti kristalizacije podvrgnuti su granulometrijskoj analizi kako bi se sagledao utjecaj brzine vrtnje miješala i ultrazvučnog djelovanja na konačnu raspodjelu veličina kristala. Granulometrijska analiza provedena je postupkom sisanja detaljno opisanim u poglavlju 2.2. Rezultati analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele, $q_3(x)$, dobivenom diferenciranjem kumulativne funkcije raspodjele $dQ_3(x) / dx$ (slike 36 i 37).

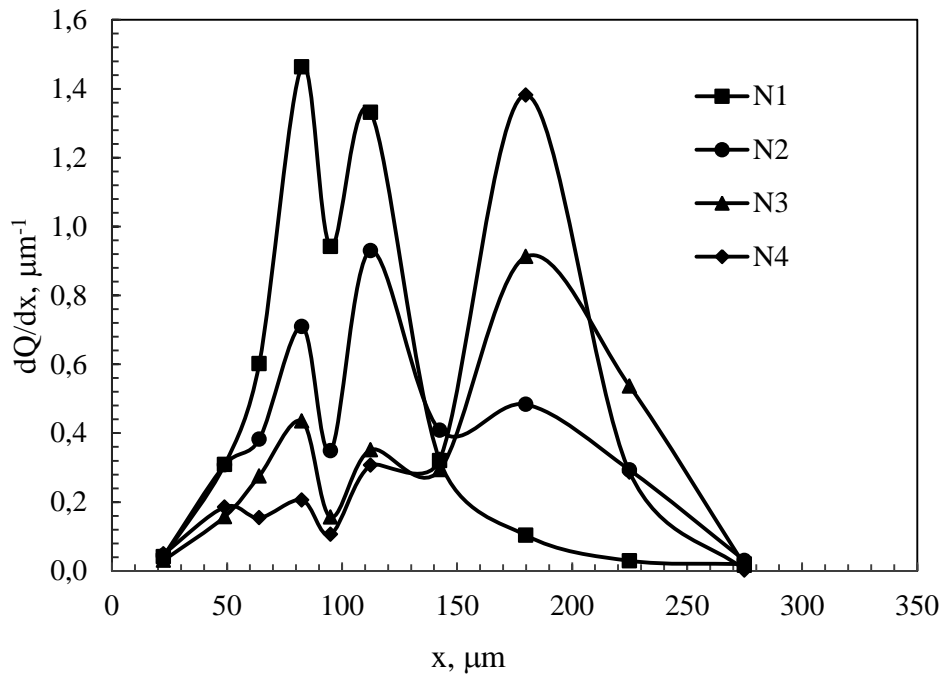
Srednji maseni promjer kristala x_{sr} određen je izrazom:

$$x_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_3(x_i)} \quad (26)$$

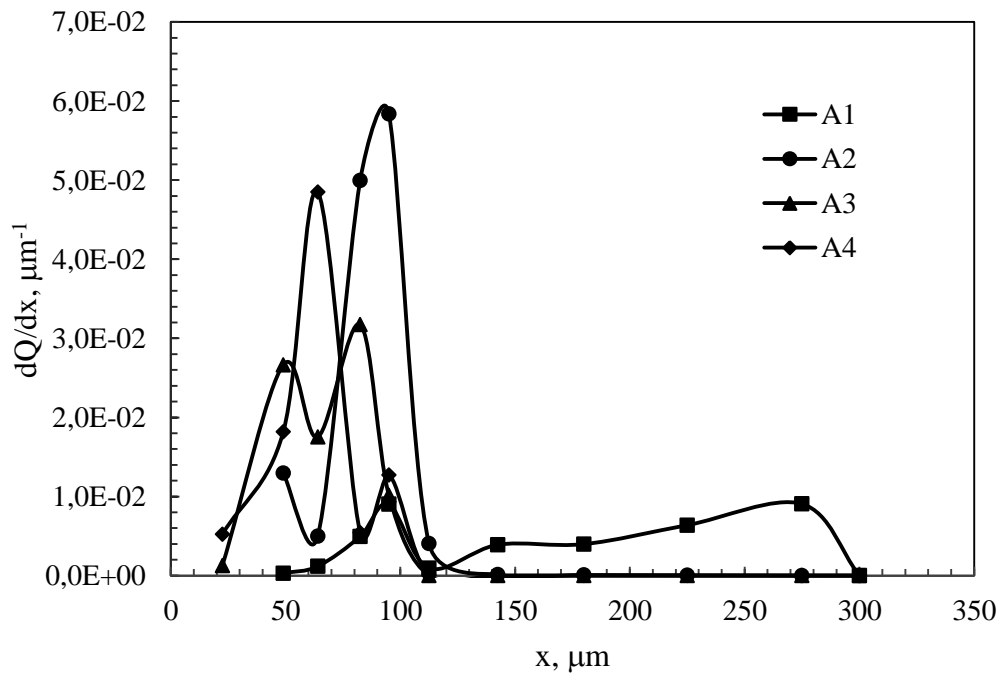
dok je parameter raspršenosti, σ_d , tj. standardna devijacija određena prema izrazu:

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_{sr})^2 \Delta Q(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q(x_i)}} \quad (27)$$

Numeričke vrijednosti srednjeg masenog promjera i standardne devijacije veličine kristala prikazane su u *tablici 4*.



Slika 36. Utjecaj brzine vrtnje miješala na raspodjelu veličina kristala boraksa



Slika 37. Utjecaj amplituda ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala boraksa

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

Mehaničko miješanje			Ultrazvučno djelovanje		
N, o. min ⁻¹	x _{sr} , μm	σ, μm	A, %	x _{sr} , μm	σ, μm
100	104	32	20	70	35
200	158	51	30	60	20
300	165	52	40	65	30
350	168	49	50	58	20

3.7. Utjecaj miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage tijekom provedbe šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata

Tijekom procesa šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata određivan je i snaga privedena tijekom miješanja i ultrazvučnog djelovanja prema postupku detaljno opisanih u *poglavljju 2.2.* Privedena snaga izražena po jedinici mase suspenzije izračunata je primjenom *izraza 23 i 24.*

Tablica 5. Usporedba utroška snage po jediničnoj masi suspenzije pri primjenjenim brzinama vrtnje miješanja i amplitudama ultrazvučnog djelovanja

		<i>Miješanje</i>				<i>Ultrazvuk</i>	
<i>N, o. min⁻¹</i>		<i>P/m, W kg⁻¹</i>		<i>A, %</i>		<i>P/m, W kg⁻¹</i>	
100		0,049		20		0,013	
200		0,194		30		0,018	
300		0,727		40		0,030	
350		1,102		50		0,042	

4. RASPRAVA

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) poznat pod komercijalnim nazivom boraks, prirodni je mineral i sol borne kiseline koji se u velikim količinama koristi u različitim granama industrije. Tako je neophodan dodatak proizvoda za domaćinstvo te se nalazi u sastavu sapuna, deterdženata, dezinfekcijskih sredstava, sredstvima za gašenje požara i sl. Koristi se i u keramičkoj, drvnoj, staklarskoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. Posebno važnu ulogu ima u staklarskoj industriji gdje služi kao dodatak za modifikaciju strukture borosilikatnog stakla. Boraks je moguće pronaći u prirodi i to ponajviše u koritima ispranih jezera, međutim njegova primjena zahtjeva visoku čistoću kristala, definiran oblik te raspodjelu veličina kristala. Za komercijalnu uporabu boraks se najviše dobiva prekrizacijom prirodne rude tinkala pri čemu se uglavnom koristi postupak šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem.

Kristalizacija predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije koji se provodi u svrhu dobivanja čvrste faze u kristalnoj formi iz neke smjese. Formiranje čvrste faze tvari postiže se prekoračenjem ravnotežnih uvjeta topljivosti, odnosno prevođenjem sustava u prezasićeno stanje. Uslijed nastojanja sustava da ponovno postigne ravnotežno stanje dolazi do izdvajanja čvrste faze. Najveća prednost procesa kristalizacije je ta što u samo jednom procesnom koraku omogućuje dobivanje produkata visoke čistoće i željenih granulometrijskih svojstava uz malu potrošnju energije. Iako se temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije, kristalizacija ovisi o fizikalno - kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira te uvjetima provedbe procesa. Tako svojstva dobivenih kristala zapravo mogu značajno ovisiti upravo o procesnim parametrima kao što su brzina postizanja prezasićenosti, hidrodinamički uvjeti u kristalizatoru i sl.²²

U ovom radu provodila se šaržna kristalizacija boraksa postupkom kontroliranog hlađenja i to u kristalizatoru s miješanjem i kristalizatoru s ultrazvučnog djelovanjem. Naime operacija miješanja ima vrlo značajan utjecaj na kristalizaciju. Prije nukleacije miješanjem se nastoji ostvariti ujednačena prezasićenost matične otopine u kristalizatoru, a potom nakon nukleacije, se nastoji ostvariti stanje suspenzije kristala te osigurati povoljne hidrodinamičke uvjete za njihov nesmetani rast. Pravilnim odabirom hidrodinamičkih uvjeta u kristalizatoru može se značajno utjecati na svojstva kristalnog produkta.

Novija istraživanja su pokazala da se i emitiranje ultrazvučnih valova u kristalizadoru može također odraziti na svojstva produkta kristalizacije. Ultrazvučno zračenje može potencijalno utjecati na mehanizam i brzinu nukleacije tako što djeluje na vrijeme indukcije i metastabilnu zonu. Nadalje, ono može utjecati i na rast kristala; kristali nekih soli dobiveni kristalizacijom pod utjecajem ultrazvuka bili su manji i uže raspodjele veličina od onih dobivenih kristalizacijom uz primjenu miješanja. S druge strane, ultrazvučni valovi mogu uzrokovati fragmentaciju rastućih kristala.⁵⁶⁻⁵⁸

Iz svega navedenog je sasvim jasno da se prije provedbe kristalizacije s miješanjem ili ultrazvučnim djelovanjem treba detaljno ispitati utjecaj procesnih parametra miješanja odnosno ultrazvuka na kinetiku kristalizacijskog procesa. Za ispitivanje utjecaja procesnih parametara na kinetiku kristalizacije obično se koristi šaržni kristalizador jer omogućuje dobivanje velikog broja eksperimentalnih podataka u relativno kratkom vremenu.

U ovom radu ispitivani su i uspoređeni utjecaj mehaničkog miješanja i utjecaj ultrazvučnog djelovanja na kinetiku rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizadoru s hlađenjem. Ispitivanja utjecaja miješanja sagledavalo primjenom različitih brzine vrtnje miješala dok je utjecaj ultrazvuka sagledavan primjenom različitih amplituda ultrazvuka. Iznosi brzina vrtnje miješala i amplituda ultrazvuka primijenjenih u ovim ispitivanjima dane su u *tablici 2*.

Eksperimenti u ovome radu provedena su na aparaturi laboratorijskog mjerila prikazanoj na *slici 14*. Osnovni dio aparature predstavlja šaržni stakleni kristalizador u kojem je volumen matične otopine iznosio 2,14 dm³. Sva ispitivanja provodila su se iz matične otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C i hlađene brzinom od 6 °C h⁻¹. Utjecaja miješanja na kinetiku rasta kristala boraksa ispitivan je primjenom miješalice *LightninLab Master* 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 koncentracije odnosno prezasićenosti otopine, određivanja veličine i raspodjele veličina kristala te snage privedene sustavu detaljno je opisano u *poglavlju 2.2.*

U prvom dijelu rada sagledavan je utjecaj brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na promjenu koncentracije matične otopine. Opis određivanja koncentracije

potenciometrijskom metodom je opisan u *poglavlju 2.2.*. Promjene koncentracije s vremenom određene pri četiri brzine vrtnje miješala u rasponu od 100 do 350 o. min⁻¹ prikazane su na *slici 21*, dok su one određene pri četiri amplitude ultrazvuka u rasponu od 20 do 50 % prikazani na *slici 22*. U sustavima i s miješanjem i s ultrazvučnim djelovanjem uočava se istovjetan trend promjene koncentracije s vremenom. Ona ostaje konstantna sve dok u određenom trenutku ne počne opadati. Konstantna vrijednost ukazuje da se u otopini nisu dogodile koncentracijske promjene koje uzrokuje nukleacija ili rast kristala. Naime, nastajanja nukleusa i njihov daljnji rast uzrokuje potrošnju koncentracije, odnosno smanjenje prezasićenosti matične otopine. Iz rezultata se nadalje može vidjeti da se upravo pad koncentracije odigrava ranije u procesnom vremenu pri većim brzinama vrtnje miješala, odnosno pri većim amplitudama ultrazvuka.

S obzirom da je pokretačka sila procesa kristalizacije prezasićenost matične otopine, iz podataka o koncentraciji i topljivosti pri određenim temperaturama otopine izračunata je prezasićenost koja je u ovom radu izražena kao apsolutna prezasićenost, Δc . Promjena prezasićenosti u sustavima pri zadanim brzinama vrtnje miješala prikazana je na *slici 23* dok je ona određena pri različitim amplitudama ultrazvuka predočena na *slici 24*. Prezasićenost u svim slučajevima linearno raste, postiže maksimalnu vrijednost nakon koje opada. Istovjetan, linearan porast prezasićenosti pri svim ispitivanim uvjetima ukazuje da on ne ovisi o brzini vrtnje miješala niti o amplitudi ultrazvuka već o brzini hlađenja matične otopine i topljivosti soli. S druge strane, maksimum krivulje, Δc_{\max} , koji predstavlja maksimalno postignutu prezasićenost, tj. širinu metastabilne zone, se smanjuje s povećanjem brzine vrtnje miješala i s povećanjem amplitude ultrazvuka.

Kako bi se sagledala razlika između mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja uspoređene su maksimalne vrijednosti prezasićenosti odnosno širina metastabilnih zona. Rezultati prikazani na *slici 25* ukazuju da ultrazvučno djelovanje značajnije sužava metastabilnu zonu, odnosno inducira nastajanje kristala pri manjem iznosu prezasićenosti od mehaničkog miješanja.

Dok maksimum krivulje prezasićenosti predstavlja uvjete pri kojima dolazi do nukleacije, daljnji pad prezasićenosti posljedica je, kako je već navedeno, potrošnje otopljene soli na rast kristala boraksa, ali i/ili na sekundarnu nukleaciju. Iz rezultat se uočava da je u sustavu s mehaničkim miješanjem kao i u sustavu s ultrazvučnim

djelovanjem smanjenje prezasićenosti intenzivnije što je veća brzina vrtnje miješala (*slika 23*), odnosno amplituda ultrazvuka (*slika 24*). Također se može uočiti da je pri primjeni ultrazvuka smanjenje prezasićenosti izraženije od onog u sustavima s miješanjem

U drugom dijelu rada određena je promjena linearne dužine kristala tijekom procesnog vremena u sustavu s miješanjem (*slika 26*) i ultrazvučnim djelovanjem (*slika 27*). Iz rezultata se uočava je da porast linearne dužine kristala u sustavu s miješanjem počinje ranije i odigrava se intenzivnije kako se brzine vrtnje miješala povećavaju (*slika 26*). Raniji početak je zapravo posljedica uže metastabilne zone, odnosno ranije nukleacije u sustavu. S druge strane, u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem promjene linearne dužine započinju nešto ranije u sustavu s većim amplitudama ultrazvuka, međutim njihov prirast je skoro identičan i gotovo da ne ovisi o primijenjenoj amplitudi (*slika 27*). Ukoliko se usporede promjene dužine kristala tijekom vremena u sustavima s miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem može se uočiti da je ona u sustavima s miješanjem značajno intenzivnija i doseže konačne vrijednosti od oko 180 μm , dok u sustavima s ultrazvukom najveća vrijednost je manja od 100 μm .

U sustavima s mehaničkim miješanjem opadanje prezasićenosti tijekom vremena proporcionalno prati porast veličine rastućih kristala. Međutim, u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem iako smanjenje prezasićenosti postaje značajno intenzivnije s povećanjem amplitude ultrazvuka, promjena veličine rastućih kristala u ovim sustavima je gotovo identična. Zbog navedenog brzina rasta kristala sagledavati će se na temelju one veličine koja se intenzivnije mijenja s promjenom primijenjenih uvjeta miješanja i ultrazvučnog djelovanja, a to je prezasićenost. Brzina rasta kristala izraziti će se tzv. masenom brzinom, $d(\Delta c)/t$, koja predstavlja količinu iskristalizirane soli u jediničnom volumenu matične otopine i jediničnom vremenu, prema izrazu.

$$-\frac{d(\Delta c)}{dt} = k_g * (\Delta w_i - \Delta w_{i-1})^g \quad (28)$$

gdje k_g predstavlja konstantu brzine rasta kristala, a g red rasta kristala dok Δw predstavlja apsolutnu prezasićenost izraženu masenim udjelima. Na *slici 28 do 31* za brzine vrtnje miješala od 100 do 350 o. min⁻¹, prikazane su brzine rasta kristala boraksa kao funkcija bezdimenzijske apsolutne prezasićenosti, u skladu s *izrazom 28*, dok je na *slici 32 do 35* ista ovisnost prikazana za četiri amplitude ultrazvuka u području od 20 do

50 %. Iz slika se uočava da se brzina rasta kristala povećava s povećanjem brzine vrtnje miješala odnosno amplitude ultrazvuka, te da su brzine u sustavima s ultrazvukom veće. Ovaj tren dokazuju i procijenjene vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala, k_g i g , čije su numeričke vrijednosti za sve primijenjene brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka procijenjene metodom usklađivanja (eng. *fitting*) eksperimentalno određenih vrijednosti brzine rasta kristala s eksponencijalnom funkcijom (eng. *power function*).

Iz numeričkih vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala razvidno je da u sustavu s mehaničkim miješnjem red rasta kristala iznosi oko 1,3, dok u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem srednja vrijednost g iznosi oko 2,0. Odstupanja u oba sustava su prisutna pri najmanjoj primijenjenoj brzini vrtnje miješala odnosno amplitudi ultrazvuka. Nadalje se uočava da se u sustavu s miješanjem konstanta brzine rast kristala povećava s povećanjem brzine vrtnje miješala dok u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem nije uočen pravilan trend ovog parametra s amplitudom.

Potpuniji uvid u utjecaj parametara miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku rasta kristala boraksa može se dobiti ukoliko se sagledaju karakteristike produkta dobivenog pri ispitivanim uvjetima. Rezultati granulometrijske analize predočeni su funkcijom gustoće raspodjele, $q_3(x)$, za sustav s miješanjem na *slici 36*, odnosno na *slici 37* za sustav s ultrazvučnim djelovanjem.

Iz rezultata prikazanih na *slici 36* uočava se da su u sustavu s miješanjem funkcija raspodjele ima bimodalan karakter, odnosno da funkcija sadrži dva vrha, odnosno maksimuma. Viši maksimum koji se nalazi u grubljem veličinskom području i predstavlja frakciju velikih kristala koji su mogli nastati pravilnim rastom ili pak aglomeracijom. Drugi vrh prisutan u finijem području veličina, $x < 50 \mu\text{m}$, ukazuje na postojanje sekundarne nukleacije čak i na kraju proces kristalizacije. Naime sekundarna nukleacija u sustavima s miješanjem je vrlo uobičajena pojavama jer zbog sudara miješalo-kristal dolazi do sekundarne nukleacije uslijed fragmentacije, tj. loma kristala. Ovo je posebno izraženo ukoliko se koristi radijalno miješalo kao u ovom slučaju. Nadalje se uočava da se s povećanjem brzine vrtnje miješala maksimum funkcije pomjera prema većim veličinama. Ovakvi rezultat odrazili su se na vrijednosti srednjeg masenog promjera i standardne devijacije (*tablica 5*). S posvećenjem brzine vrtnje miješala raste srednji maseni promjer produkta ali i standardna devijacija, koja odražava širinu raspodjele.

U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem funkcije gustoće raspodjele su monomodalne (*slika 37*), tj. okarakterizirane su samo jednim maksimumom, te su pomaknute u područje finih kristala, dok kristala u grubljim frakcijama gotovo nema. Ukoliko se sagledaju vrijednosti srednjeg masenog promjera i standardne devijacije jasno je da kristali dobiveni u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ne mijenjanju značajno s amplitudom te da su značajno manji od onih dobivenih u sustavu s miješanjem.

Ovakav rezultat se može razumjeti ukoliko se sagledava stanje u ispitivanim kristalizatorima. Naime, u sustavu s miješanjem pri svim ispitivanim brzinama vrtnje miješala, osim pri najmanjoj ($N = 100 \text{ o. min}^{-1}$) je bilo postignuto stanje potpune suspenzije rastućih kristala, dok u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ovo stanje nije postignuto niti pri najvećoj amplitudi ultrazvuka. U ovom sustavu kristali nakon što dosegnu veličinu od $50 \mu\text{m}$ sedimentiraju na dno posude, te se prisutnost malih kristala na kraju procesa može pripisati intenzivnoj pojavi sekundarna nukleacija u prezasićenoj otopini. Osim toga, ultrazvučno djelovanje na otopinu uzrokuje nastajanje mjehurića, tj. kavitaciju koja zbog generiranja međufazne površine na granici kapljevitog/plinovito dodatno pospešuje pojavu sekundarne nukleacije

Kako bi se sagledala energetska zahtjevnost provedenih ispitivanja u radu je određena i privedena snaga miješanja po masi suspenzije odnosno snaga ultrazvuka po masi suspenzije P/m . Ova veličina predstavlja utrošak snage, a određena je prema postupku opisanom u *poglavlju 2.2*. Vrijednosti P/m za ispitivane uvjete miješanja i ultrazvučnog djelovanja prikazane su u *tablici 6*. Iz rezultat je jasno da se u sustavu s miješanjem utrošak snage povećava s povećanjem brzine vrtnje miješala. Sličan trend prisutan je i u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem; utrošak snage se povećava s povećanjem amplitude. Međutim utrošak snage u sustavu s miješanjem je veći za više od 10 puta.

S obzirom na to da u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem kristalizacija počinje ranije, pri nižem stupnju prezasićenosti te da je brzina rasta kristala veća od one u sustavu s miješanjem, i sve to pri značajno nižem utrošku snage, utjecaj ultrazvuka na kinetiku kristalizacije boraksa potencijalno se može smatrati pozitivnim. Međutim činjenica da ultrazvuk nije u mogućnosti suspendirati kristale u matičnoj otopini čine ga neprimjerenim za provedbu ultrazvučne kristalizacije boraksa. Međutim, svakako bi trebalo ispitivati utjecaj kombinirane primjene miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku promatranog procesa kristalizacije.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata eksperimentalnih istraživanja utjecaja brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka na kinetiku rasta kristala boraksa u šažnom kristalizatoru mogu se istaknuti sljedeći zaključci:

- Linearan porast apsolutne prezasićenosti matične otopine ne ovisi o brzinama vrtnje miješala niti amplitudama ultrazvuka. Najveća postignuta vrijednost, Δc_{\max} , se smanjuje s povećanjem brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka. Opadanje prezasićenosti matične otopine uslijed rasta kristala i /ili sekundarne nukleacije postaje izraženije s povećanjem brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka, no amplituda ultrazvuka ima jači utjecaj.
- Povećanje linearne džine kristala tijekom procesa počinje ranije s povećanjem brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka. U sustavu s miješanjem ovaj porast postaje izraženiji s povećanjem brzine miješanja, dok je u sustavima s ultrazvukom porast veličine kristala gotovo identičan bez obzira na amplitudu. Konačne veličine rastućih kristala su značajno veće u sustavima s miješanjem.
- Brzina rasta kristala izražena količinom soli iskristalizirane u jediničnom volumenu i vremenu, povećava se s povećanjem brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka, ali je pri ultrazvučnom djelovanju veća.
- U sustavima s miješanjem red rasta kristala, g , dosiže vrijednost oko 1,3, dok u sustavima s ultrazvukom oko 2,0. Odstupanja od ove vrijednosti prisutna su pri najmanjoj brzini vrtnje miješala i amplitudi ultrazvuka. Konstanta brzine rasta kristala, k_g , povećava se s porastom brzine vrtnje miješala, dok nije uočen pravilan trend promjene ove veličine s amplitudom ultrazvuka
- Srednji maseni promjer kristala, x_{sr} , raste s povećanjem brzine vrtnje miješala, dok se povećanje amplitude ultrazvuka ne odražava na ovu veličinu. Kristali dobiveni u sustavima s miješanjem su značajno veći od onih u sustavima s ultrazvukom.
- Utrošak snage povećava se s povećanjem brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka, ali je u sustavu s miješanjem veći za više od 10 puta.

- Kako je u kristalizadoru s ultrazvučnim djelovanjem brzina rasta kristala veća od one u sustavu s miješanjem, i sve to pri značajno nižem utrošku snage, utjecaj ultrazvuka na kinetiku kristalizacije boraksa potencijalno se može smatrati pozitivnim.
- Činjenica da primijenjene amplitude ultrazvuka nisu bile u mogućnosti suspendirati kristale u matičnoj otopini čine ultrazvuk neprimjerenim za provedbu ultrazvučne kristalizacije boraksa. Međutim, svakako bi trebalo ispitivati utjecaj kombinirane primjene miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku promatranog procesa kristalizacije.

6. LITERATURA

1. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991, str. 875.
2. *J. Wisniak*, Borax, Boric Acid, And Boron-From Exotic to Commodity, Indian J. Chem. Technol. **12** (2005) 488-500.
3. URL:<https://www.thoughtco.com/what-is-borax-where-to-get-608509> (12. 10. 2018.).
4. URL:<http://www.galleries.com/minerals/carbonat/borax/borax.html>. (12. 10. 2018.).
5. *J. Y. Elbeyli*, Utilization of Industrial Borax Waste (BW) for Portland Cement Production, Turkis J. Eng. Env. Sci. **28** (2004) 281-287.
6. *D. Zhang, S. Xu, J. Wang, J. Gong*, Progress of Pharmaceutical Continuous Crystallization Eng. **3(3)** (2017) 354-364.
7. *D. Skansi, I. Širola, S. Starčević*, Utjecaj načina provedbe kristalizacije na raspodjelu veličina kristalnog produkta, Kem. Ind. **44** (1995) 141-145.
8. URL:<http://www.cheresources.com/content/articles/separation-technology/crystallization>. (12. 10. 2018.).
9. *D. Kralj*, Procesi Taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, Kem. Ind. **45 (1)** (1996) 3-26.
10. *B. Težak*, Methodics of Precipitation from Electrolytic Solutions as Revealed through Relationship between Concentrational Factors and Kinetics of Solid Phase Formation, Croat. Chem. Acta **42** (1970) 351-362.
11. *B. Težak*, Chemistry of Interfaces with Special Respect to Precipitation Phenomena, Croat. Chem. Acta **45** (1973) 1-11.
12. *A. E. Nielsen*, Precipitation, Croat. Chem. Acta **42** (1970) 319-333.
13. *J. W. Mullin*, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86-403.
14. *A. Myerson*, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str. 1-218.
15. *A. G. Jones*, Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58-141.

16. *O. Sohnel, J. Garside*, Precipitation, Basic Principles and Industrial Application, Butterworth Heinemann, Oxford, 1992, str. 41-112.
17. *J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt*, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2nd edition, IChem, 2002, str. 12-172.
18. *N. P. Rajesh et al.*, Effect of EDTA on the Metastable Zone Width of ADP, *J. Crystal Growth* **213** (3-4) (2000) 389-394
19. *A. Mersmann, M. Kind*, Chemical Engineering Aspects of Precipitation from Solution, *Chem. Eng. Technol.* **11** (1988) 264-276.
20. *G. M. van Rosmalen*, Secondary Nucleation, u *J. P. van der Eerden, O. S. L. Bruinsma*, Science and Technology of Crystal Growth, Kluwer Academic Publisher, 1995, Dordrecht, str. 259-277.
21. *T. W. Evans, G. Margolis, A. F. Sarofim*, Models of Secondary Nucleation Attributable to Crystal-Crystallizer and Crystal-Crystal Collisions, *AIChE J.* **20** (1974) 959-966.
22. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Doktorska disertacija, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2010.
23. *E. P. K. Ottens, E. J. De Jong*, A Model for Secondary Nucleation in a Stirred Vessel Cooling Crystallizer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **12** (1973) 179-184.
24. *N. S. Tavare* Batch Crystallizer. In: *Industrial Crystallization*. The Springer Chemical Engineering Series. Springer, Boston, MA (1995)
25. *U. Vollmer, J. Raisch*, Control of batch cooling crystallization processes based on orbital flatness, *Int.J.Control.* **76** (2003) 1635-1643.
26. *Q. Su, Z. K.Nagy, C. D. Rielly*, Pharmaceutical crystallisation processes from batch to continuous operation using MSMPR stages: Modelling, design, and control *Chem Eng Process: Process Intens.* **89** (2015) 41-53.
27. *Y. H. Cheon, K. J. Kim, S. H. Kim*, A Study on Crystallization Kinetics of Pentaerythritol in a Batch Cooling Crystallizer, *Chem. Eng. Sci.* **60** (17) (2005) 4791-4802

28. *M. Zlokarnik*, *Stirring: Theory and Practice*, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 2002, str. 206-211.
29. *C. D. Rielly*, *Mixing in Food Processing*, u P. J. Fryer, D. L. Pyle, C. D. Rielly, *Chemical Engineering for the Food Industry*, Blackie Academic and Professional, 1997, London, 381-431.
30. *R. J. McDonough*, *Mixing for the Process Industries*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, str. 19-36.
31. *G. B. Tatterson*, *Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes*, McGraw-Hill, New York Inc., 1994, str. 1-53.
32. *S. Nagata*, *Mixing – Principles and Applications*, Kodancho Ltd. and John Wiley and Sons, Tokyo and New York, 1975, str. 1-331.
33. *A. Kaćunić*, *Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima*, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Split, Doktorska disertacija, 2016.
34. URL: <https://ultrawaves.de/technology/ultrasonic-disintegration>. (16. 9. 2018.)
35. *S. M. Kresta, R. S. Brodkey*, *Turbulence in Mixing Applications*, u: *Handbook of Industrial Mixing*, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta (ur.), 2003, str. 19-83.
36. *I. Tennekes, J. L. Lumley*, *A First Course in Turbulence*, The MIT Press, Cambridge, 1989, str. 1-24.
37. *K. S. M. S. Raghav Rao, V. B. Rewatkar, J. B. Joshi*, *Critical Impeller Speed for Solid Suspension in Mechanically Agitated Contactors*, *AIChE J.* **34** (8) (1988) 1332-1340.
38. URL: <http://www.dynamixinc.com/mixing-101-the-basic-principles-of-mixing-and-impellers> (13.10.2018.).
39. <http://www.sharpmixers.com/radial.html> (13.10.2018.).
40. *W. Ostwald*, *Grundriss der allgemeinen Chemis*, W. Engelmann (ur.), Leipzig, 1899.
41. *I. N. Stranski, D. Totomanov*, *Rate of formation of (crystal) nuclei and the Ostwald step rule*, *Z. Phys. Chem. A* **163** (1933) 399-408.

42. URL:<http://www.innvista.com/science/chemistry/elements/etymology-ofelements/> (25. 10. 2018.)
43. *G. Ascanio, B. Castro, E. Galindo*, Measurement of power consumption in stirred vessels – a review, *Trans IChemE –A* **82(A9)** (2004) 1282-1290.
44. *M. R. Kasaai*, Input power - mechanism relationship for ultrasonic Irradiation: Food and polymer applications, *Nat. Sci.* **05** (2013), 14-22.
45. *M. Ashokkumar, T.J. Mason*, Sonochemistry *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2007), str. 353-372.
46. URL: <http://www.ultrazvuk.hr/sto-je-ultrazvuk/> (21. 10. 2018.).
47. *M. Paić*, Gibanja, sile, valovi: udžbenik za studente Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Školska knjiga Zagreb, 1997.
48. *V. Krstelj*, Ultrazvučna kontrola, Repozitorij Veleučilišta u Karlovcu, 2002.
49. *V. Henč-Bartolič*, Valovi i optika: udžbenik fizike za studente Elektrotehničkog fakulteta, Školska knjiga Zagreb, 2004.
50. URL:<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=63120> (12.10.2018.).
51. *F. J. Keil, K. M. Swamy*, Reactors for sonochemical engineering-present status. *Reviews in Chemical Engineering*, **15(2)** (1999) 85-155 .
52. *V. Derek*, Piezoelektrični efekt, Seminar iz opće fizike III, 2002.
53. *F. J. Fuchs*, Ultrasonic cleaning fundamental theory and application. Applications. Engineering, Blackstone-Ney Ultrasonics Inc., Jamestown, New York, USA (1999).
54. *R. W. Wood, Alfred L. Loomis*, XXXVIII.the physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philophical Magazine and Journal of Science* **4(22)** (1927) 417-436.
55. *T. W. Richards, A. L. Loomis*, The chemical effects of high frequency sound waves I. A. preliminary survey, *J. Am. Chem. Soc.* **49(12)** (1927) 3086- 3100.
56. *K. S. Suslick*, The Chemical Effects of Ultrasound, *Sci. Am.* **2** (1989) 80-86.
57. URL:<https://ultrawaves.de/technology/ultrasonic-disintegration> (12. 10. 2018.).

58. *H. Harzali, et al.* Sono-crystallization of $ZnSO_4 \cdot H_2O$, *Physics Procedia*, **3 (1)** (2010) 965-970.
59. *V. S. Nalajala, S. M. Vijayanand*, Investigations in the physical mechanism of sonocrystallization, *Ultrasonics sonochemistry* **18(1)** (2001) 345-355.
60. *R. Grossier, O.Louisnard, Y.Vargas*, Mixture segregation by an inertial cavitation bubble, *Ultrasonics sonochemistry* **14(4)** (2007) 431-437.
61. *A.Kordylla*, Modeling ultrasound-induced nucleation during cooling crystallization, *Chem. Eng. Sci.* **64(8)** (2009) 1635-1642.
62. *K. Hussain, G. Thoresen, D. M. Sorensen*, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 2295K.
63. *R. G. Harrison, P. Todd, S. R. Rudge, D. P. Petrides*, *Bioseparations Science and Engineering*, Oxford University Press, New York, 2003, str.272-289.
64. *T. Allen*, *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall, 2. ed., London, 1984, str. 85-99.
65. *N. Bogdanić*, *Primjenjena matematika*, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet, Split, 1980, str. 211-228.
66. *D. Bralić*, *Uporaba Na ion-selektivne elektrode pri kontinuiranom mjerenju koncentracije boraksa u procesu njegove šaržne kristlizacije hlađenjem*, Završni rad, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2013.

7. PRILOZI

7.1. Simboli

A - amplituda ultrazvuka, %

a - aktivitet iona u otopini, mol dm⁻³

A_c - površina kristala, m²

b - brzina hlađenja otopine, °C h⁻¹

C - udaljenost miješala od dna kristalizatora, m

c - koncentracija otopine, mol dm⁻³

c^* - ravnotežna topljivost mol dm⁻³

c_c - množinska gustoća kristala, mol m⁻³

c_s - koncentracija zasićene otopine, mol dm⁻³

D - promjer miješala, m

D_{AB} - koeficijent difuzivnosti, m² s⁻¹

d_m - molekularni volumen, m

d_T - promjer kristalizatora, m

d_x - udaljenost od stijenke kristalizatora u horizontalnom smjeru, m

G_L - brzina linearnog rasta kristala, m s⁻¹

g - red rasta kristala

H - visina stupca kapljevine u posudi za miješanje, m

h_y - udaljenost od stijenke kristalizatora u vertikalnom smjeru, m

k_d - koeficijent prijenosa tvari, m s⁻¹

k_G - koeficijent ukupnog rasta kristala, m s⁻¹

k_r - konstanta brzine rasta kristala, m s⁻¹

L - linearna dužina kristala, m

$m(x)$ - masa kristala u situ finoće x , g

m_{uk} - ukupna masa kristalnog produkta, g

N - brzina vrtnje miješala, o. min^{-1}
 $Q_r(x)$ - kumulativna funkcija raspodjele, %
 $q_r(x)$ - funkcija gustoće rspodjele, %
 R - univerzalna plinska konstanta, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 R_G - maseni fluks, $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 R_V - širina razbijala vira, m
 S - stupanj zasićenosti
 T - temperatura, $^{\circ}\text{C}$
 T^* - temperatura nukleacije, $^{\circ}\text{C}$
 T_S - temperatura zasićenja otopine, $^{\circ}\text{C}$
 V - volumen kapljevine u posudi za miješanje, m^3
 x - veličina kristala, μm
 x_{sr} - srednji maseni promjer kristala, μ

Grčka slova

Δc - apsolutna prezasićenost matične otopine, mol dm^{-3}
 Δc_{max} - maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine, mol dm^{-3}
 ΔT_{max} - širina metastabilne zone, $^{\circ}\text{C}$
 δ_d - debljina difuzijskog sloja, m
 $\Delta\mu$ - razlika kemijskih potencijala, J mol^{-1}
 μ - kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini, J mol^{-1}
 μ^* - kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u zasićenoj otopini, J mol^{-1}
 κ - električna vodljivost otopine, $\mu\text{S cm}^{-1}$
 σ - relativna prezasićenost otopine
 σ_d - standardna devijacija srednjeg masenog promjera, μm