

# Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone tijekom sonokristalizacije boraksa uz pulsno djelovanje ultrazvuka

---

**Bikić, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*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:167:353509>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ PROMJERA MIJEŠALA NA ŠIRINU METASTABILNE  
ZONE TIJEKOM SONOKRISTALIZACIJE BORAKSA UZ  
PULSNO DJELOVANJE ULTRAZVUKA**

**ZAVRŠNI RAD**

**PETRA BIKIĆ  
Matični broj: 1444**

**Split, rujan 2023.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**UTJECAJ PROMJERA MIJEŠALA NA ŠIRINU METASTABILNE**  
**ZONE TIJEKOM SONOKRISTALIZACIJE BORAKSA UZ**  
**PULSNO DJELOVANJE ULTRAZVUKA**

**ZAVRŠNI RAD**

**PETRA BIKIĆ**  
**Matični broj: 1444**

**Split, rujan 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

**INFLUENCE OF IMPELLER DIAMETER ON METASTABLE  
ZONE WIDTH DURING SONOCRYSTALLIZATION OF BORAX  
BY PULSED APPLICATION OF ULTRASOUND IRRADIATION**

**BACHELOR THESIS**

**PETRA BIKIĆ  
Parent number: 1444**

**Split, September 2023**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet  
Priјediplomski studij kemijske tehnologije  
Smjer: Kemijско inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti  
Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo  
Mentor: doc. dr. sc. Antonija Čelan

### UTJECAJ PROMJERA MIJEŠALA NA ŠIRINU METASTABILNE ZONE TIJEKOM SONOKRISTALIZACIJE BORAKSA UZ PULSNO DJELOVANJE ULTRAZVUKA

Petra Bikić, 1444

**Sažetak** Ispitivanjane u ovom radu provedeno je u svrhu sagledavanja utjecaja promjera miješala na širinu metastabilne zone tijekom šaržne sonokristalizacije boraksa. Otopina dinatrijevog tetraborata dekahidrata zasićena na 30 °C kontrolirano se hladila brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup> do postizanja temperature od 15 °C. Istraživanje je provedeno u kristalizadoru laboratorijskog mjerila volumena 2,65 dm<sup>3</sup>. Tijekom procesnog vremena matična otopina je istodobno izložena djelovanju ultrazvuka ( $A = 20\%$ ,  $P = 20\%$ ) i mehaničkog miješanja. Mehaničkim miješanjem osigurano je stanje potpune suspenzije ( $N = N_{JS}$ ). Za njegovu provedbu, korištena su turbinska miješala s ravnim lopaticama (*SBT* miješala) sljedećih promjera:  $D_1/d_T = 0,43$ ;  $D_2/d_T = 0,53$ ;  $D_3/d_T = 0,63$ . Temeljni cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj promjera *SBT* miješala na kinetiku nukleacije boraksa. Kako bi se odredila kinetika nukleacije, bilo je potrebno odrediti koncentraciju matične otopine refraktometrijskom metodom te apsolutnu prezasićenost tijekom procesnog vremena pri svim ispitivanim procesnim uvjetima. Također, ispitivano je kako promjer miješala utječe na širinu metastabilne zone koja je određena općeprihvaćenom vizualnom metodom. Osim toga, upotreba Mersmannovog nukleacijskog kriterija omogućila je identifikaciju mehanizma kojim je nukleacija započela. Nadalje, na temelju snage privedene u sustavu, određen je promjer mikrovrtloga i procijenjen njegov utjecaj na širinu metastabilne zone. Rezultati dobiveni ispitivanjem ukazuju na to da povećanje promjera miješala rezultira višom maksimalnom prezasićenosti i širom metastabilnom zonom. Također, mehanizam kojim je nukleacija započela pri svim ispitivanim uvjetima odgovara primarnom heterogenom mehanizmu. Iako rezultati ispitivanja pokazuju kako se širina metastabilne zone sužava s promjerom mikrovrtloga, korelacija između tih dviju varijabli nije statistički značajna, stoga je za pouzdanije zaključke potrebno prikupiti veći broj podataka.

**Кljučne riječi:** sonokristalizacija, pulsno djelovanje ultrazvuka, promjer miješala, boraks, širina metastabilne zone

**Rad sadrži:** 49 stranica, 28 slika, 4 tablice, 33 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:**

- |  |             |
|--|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko      | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Sanja Tipurić – Spužević | član        |
| 3. doc. dr.sc. Antonija Čelan            | mentor      |

**Datum obrane:**

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology  
Undergraduate study of Chemical Tehnology  
Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences  
Scientific field: Chemical Engineering  
Supervisor: Assistant prof. Antonija Čelan, PhD

### INFLUENCE OF IMPELLER DIAMETER ON METASTABLE ZONE WIDTH DURING SONOCRYSTALLIZATION OF BORAX BY PULSED APPLICATION OF ULTRASOUND IRRADIATION

Petra Bikić, 1444

**Abstract:** The experiments in this study were conducted to assess the impact of impeller diameter on the metastable zone width during batch sonocrystallization of borax. A sodium tetraborate decahydrate solution saturated at 30 °C was gradually cooled at a rate of 6 °C h<sup>-1</sup> until reaching a temperature of 15 °C. The research was carried out in a crystallizer of laboratory-scale volume of 2.65 dm<sup>3</sup>. Within the processing time, the mother liquor was simultaneously subjected to the action of ultrasound ( $A = 20\%$ ,  $P = 20\%$ ) and mechanical mixing. Mechanical mixing ensured a state of complete suspension ( $N = NJS$ ). To achieve this, flat-blade turbine impellers (*SBT* impellers) of the following diameters were used:  $D_1/d_T = 0.43$ ;  $D_2/d_T = 0.53$ ;  $D_3/d_T = 0.63$ . The primary aim of this study was to investigate the influence of the *SBT* mixer diameter on nucleation kinetics. To achieve this, it was necessary to determine the concentration of the mother liquor using the refractometric method, as well as the absolute supersaturation during the process time under all examined process conditions. Furthermore, the influence of the impeller diameter on the metastable zone width, determined by a widely accepted visual method, was investigated. Additionally, the use of Mersmann's nucleation criterion enabled the identification of the mechanism by which the nucleation was initiated. Moreover, based on the power input into the system, the diameter of the microeddie was determined, and its impact on the width of the metastable zone was estimated. The results obtained from this investigation indicate that reducing the impeller diameter results in lower maximum supersaturation and a narrower metastable zone. Furthermore, the nucleation mechanism that initiated under all tested conditions corresponds to the primary heterogeneous mechanism. Although the results of the investigation show a reduction in the metastable zone width with decreasing microeddie diameter, the correlation between these two variables is not statistically significant, hence a larger dataset is required for more reliable conclusions.

**Keywords:** sonocrystallization, pulsed ultrasound, impeller diameter, borax decahydrate, metastable zone width

**Thesis contains:** 49 pages, 28 figures, 4 tables, 33 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Assoc. prof. Ivana Smoljko, PhD             | chair person |
| 2. Assist. Prof. Sanja Tipurić – Spužević, PhD | member       |
| 3. Assist. Prof. Antonija Čelan, PhD           | supervisor   |

#### Defence date:

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko - tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Antonije Čelan, u razdoblju od travnja do rujna 2023.*



*Iskreno se zahvaljujem mojoj dragoj mentorici doc. dr. sc. Antoniji Čelan na stručnim savjetima, uloženom vremenu i velikodušnoj pomoći tijekom pisanja ovog rada. Neizmjereno Vam hvala što ste me obogatili velikom količinom prenesenog znanja. Hvala Vam što ste vjerovali u mene i ukazali mi priliku izrade završnog rada na Zavodu za Kemijsko inženjerstvo.*

*Veliko hvala izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić na svim savjetima, uloženom trudu i pružanoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela ovoga rada.*

*Također se želim zahvatiti kolegama i prijateljima na neizmjerenoj podršci i razumijevanju. Hvala vam što ste mi uljepšali dane studiranja i što ste me tijekom godina uvijek pratili s ljubavlju i veseljem. Uz vas se ništa nije činilo nemoguće.*

*Najveću zahvalu dugujem svojoj obitelji koja mi je bila moj najveći oslonac. Hvala vam na neizmjerenoj i istinskoj ljubavi, razumijevanju i podršci u svim trenucima moga života. Moj uspjeh je i vaš uspjeh.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. U šaržnom kristalizatoru volumena  $2,65 \text{ dm}^3$  provesti šaržnu kristalizaciju boraksa kontroliranim hlađenjem uz istovremenu primjenu mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja pri sljedećim procesnim uvjetima:

Tip miješala: turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (4-SBT)

Promjeri miješala:  $D_1/d_T = 0,43$ ;  $D_2/d_T = 0,53$ ;  $D_3/d_T = 0,63$

Amplituda ultrazvučnog djelovanja:  $A = 20 \%$

Puls ultrazvučnog djelovanja:  $P = 20 \%$

2. Pri svim ispitivanim procesnim uvjetima potrebno je odrediti koncentraciju matične otopine tijekom procesnog vremena na temelju mjerenja refrakcijskog indeksa matične otopine.
3. Pri svim ispitivanim procesnim uvjetima potrebno je odrediti apsolutnu prezasićenost tijekom procesnog vremena.
4. Primjenom vizualne metode odrediti širinu metastabilne zone te ju izraziti maksimalno postignutim pothlađenjem,  $\Delta T_{\max}$ .
5. Korištenjem Mersmannovog nukleacijskog kriterija potrebno je odrediti dominantni mehanizam kojim je započela nukleacija.
6. Temeljem prethodno određenog utroška snage pri provedbi sonokristalizacije uz pulsno djelovanje ultrazvuka, izračunati promjere mikrovrtloga te procijeniti njihov utjecaj na širinu metastabilne zone.

## SAŽETAK

Ispitivanje u ovom radu provedeno je u svrhu sagledavanja utjecaja promjera miješala na širinu metastabilne zone tijekom šaržne sonokristalizacije boraksa. Otopina dinatrijevog tetraborata dekahidrata zasićena na 30 °C kontrolirano se hladila brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup> do postizanja temperature od 15 °C. Istraživanje je provedeno u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena 2,65 dm<sup>3</sup>. Tijekom procesnog vremena matična otopina je istodobno izložena djelovanju ultrazvuka ( $A = 20\%$ ,  $P = 20\%$ ) i mehaničkog miješanja. Mehaničkim miješanjem osigurano je stanje potpune suspenzije ( $N = N_{JS}$ ). Za njegovu provedbu, korištena su turbinska miješala s ravnim lopaticama (*SBT* miješala) sljedećih promjera:  $D_1/d_T = 0,43$ ;  $D_2/d_T = 0,53$ ;  $D_3/d_T = 0,63$ . Temeljni cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj promjera *SBT* miješala na kinetiku nukleacije boraksa. Kako bi se odredila kinetika nukleacije, bilo je potrebno odrediti koncentraciju matične otopine refraktometrijskom metodom te apsolutnu prezasićenost tijekom procesnog vremena pri svim ispitivanim procesnim uvjetima. Također, ispitivano je kako promjer miješala utječe na širinu metastabilne zone koja je određena općeprihvaćenom vizualnom metodom. Osim toga, upotreba Mersmannovog nukleacijskog kriterija omogućila je identifikaciju mehanizma kojim je nukleacija započela. Nadalje, na temelju snage privedene u sustavu, određen je promjer mikrovertloga i procijenjen njegov utjecaj na širinu metastabilne zone. Rezultati dobiveni ispitivanjem ukazuju na to da povećanje promjera miješala rezultira višom maksimalnom prezasićenosti i širom metastabilnom zonom. Također, mehanizam kojim je nukleacija započela pri svim ispitivanim uvjetima odgovara primarnom heterogenom mehanizmu. Iako rezultati ispitivanja pokazuju kako se širina metastabilne zone sužava s promjerom mikrovertloga, korelacija između tih dviju varijabli nije statistički značajna, stoga je za pouzdanije zaključke potrebno prikupiti veći broj podataka.

**Ključne riječi:** sonokristalizacija, pulsno djelovanje ultrazvuka, promjer miješala, boraks, širina metastabilne zone

## ABSTRACT

The experiments in this study were conducted to assess the impact of impeller diameter on the metastable zone width during batch sonocrystallization of borax. A sodium tetraborate decahydrate solution saturated at 30 °C was gradually cooled at a rate of 6 °C h<sup>-1</sup> until reaching a temperature of 15 °C. The research was carried out in a crystallizer of laboratory-scale volume of 2.65 dm<sup>3</sup>. Within the processing time, the mother liquor was simultaneously subjected to the action of ultrasound ( $A = 20\%$ ,  $P = 20\%$ ) and mechanical mixing. Mechanical mixing ensured a state of complete suspension ( $N = NJS$ ). To achieve this, flat-blade turbine impellers (*SBT* impellers) of the following diameters were used:  $D_1/d_T = 0.43$ ;  $D_2/d_T = 0.53$ ;  $D_3/d_T = 0.63$ . The primary aim of this study was to investigate the influence of the *SBT* mixer diameter on nucleation kinetics. To achieve this, it was necessary to determine the concentration of the mother liquor using the refractometric method, as well as the absolute supersaturation during the process time under all examined process conditions. Furthermore, the influence of the impeller diameter on the metastable zone width, determined by a widely accepted visual method, was investigated. Additionally, the use of Mersmann's nucleation criterion enabled the identification of the mechanism by which the nucleation was initiated. Moreover, based on the power input into the system, the diameter of the microeddie was determined, and its impact on the width of the metastable zone was estimated. The results obtained from this investigation indicate that reducing the impeller diameter results in lower maximum supersaturation and a narrower metastable zone. Furthermore, the nucleation mechanism that initiated under all tested conditions corresponds to the primary heterogeneous mechanism. Although the results of the investigation show a reduction in the metastable zone width with decreasing microeddie diameter, the correlation between these two variables is not statistically significant, hence a larger dataset is required for more reliable conclusions.

**Keywords:** sonocrystallization, pulsed ultrasound irradiation, impeller diameter, borax decahydrate, metastable zone width

# Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Kristalizacija .....	3
1.1.1. Metastabilna zona otopine.....	5
1.1.2. Nukleacija .....	7
1.2. Sonokristalizacija .....	12
1.3. Miješanje u procesnom inženjerstvu .....	14
1.3.1. Utrošak snage miješanja.....	17
1.3.2. Suspendiranje .....	18
1.4. Boraks .....	20
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta .....	22
2.2. Provedba ispitivanja.....	25
2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa.....	26
2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa.....	27
2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone i mehanizma nukleacije .....	28
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
3.1. Utjecaj promjera miješala na promjenu koncentracije matične otopine u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem .....	30
3.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti matične otopine tijekom procesnog vremena .....	34
3.3. Utjecaj promjera miješala na mehanizam nukleacije u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem .....	38
3.4. Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem .....	39
4. ZAKLJUČCI .....	43
5. POPIS KRATICA I SIMBOLA .....	45
6. LITERATURA.....	47

## UVOD

Kristalizacija je jedna od najstarijih jediničnih operacija izdvajanja krute faze iz matične otopine. S ekonomskog gledišta, osnovna prednost procesa je dobivanje kristalnog produkta optimalnih karakteristika i velike kakvoće uz minimalnu potrošnju energije. Dva temeljna stupnja koja karakteriziraju kristalizaciju su nukleacija i rast kristala. Nukleacija u prezasićenoj otopini predstavlja prvu fazu kristalizacije, a operacija se nastavlja rastom kristala koji se odvija u više koraka. Prvi korak uključuje prijenos molekula/iona iz mase otopine prema površini kristala koji raste, onda slijedi njegova adsorpcija i ugradnja u kristalnu rešetku. Pokretačka sila bez koje ne bi bilo kristalizacije je prezasićenost matične otopine. U ovom radu, prezasićenost otopine ostvarena je kontroliranim hlađenjem zasićene otopine boraksa, čija topljivost opada s temperaturom.

Analiza utjecaja procesnih varijabli na rast kristala i kinetiku nukleacije omogućuje pronalaženje optimalnih uvjeta s kojima se mogu postići konzistentni rezultati s poželjnim i istim karakteristikama kristala. Glavni faktor koji utječe na kinetiku nukleacije je širina metastabilne zone.<sup>1</sup> Osim što navedena veličina određuje brzinu i mehanizam nukleacije, utječe i na rast te granulometrijske karakteristike dobivenog produkta. Proces šaržne kristalizacije provodi se često u kristalizatorima s miješanjem. Kako se kristalizacija temelji na teoriji prijenosa tvari i energije, njezina uspješnost će zavisiti i o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu. Ona ovise, između ostalog, o tipu i dimenzijama miješala. Zbog toga je operacija miješanja od velike važnosti za učinkovitost provedbe kristalizacije. Miješanjem se smanjuje debljina difuzijskog sloja oko rastućeg kristala. Osim toga, prijenos tvari i energije ovisi i o kontaktnoj površini pa je miješanje nužno provoditi pri stanju potpune suspenzije. U tom slučaju postiže se maksimalna kontaktna površina između rastućeg kristala i matične otopine. Proces je, prema tome, potrebno provoditi pri optimalnim uvjetima koji će omogućiti brži prijenos tvari i energije uz što manji utrošak snage miješanja.

U suvremenom dobu, istraživanje i primjena ultrazvučne energije u procesu kristalizacije proizašli su iz zahtjeva tržišta za dobivanje kristalnih tvari s precizno definiranim karakteristikama u pogledu čistoće i granulometrijskih karakteristika produkta.<sup>2</sup> Sonokristalizacijom se omogućava kontrola nukleacije i rasta kristala jer se primjenom ultrazvuka može utjecati na širinu metastabilne zone te promjenu prezasićenosti tijekom

procesnog vremena. Primjena ultrazvučnog djelovanja na matičnu otopinu stvara uvjete koji potiču raniju nukleaciju i sprječavaju aglomeraciju, što dovodi do formiranja manjih kristala uniformnije raspodjele veličina. Ova tehnika rezultira kristalnim produktom veće čistoće i pravilnijeg oblika. Time se smanjuju naknadni proizvodni troškovi, čemu industrija i teži.

Usljed navedenog, cilj ovog rada bio je ispitati kako promjer *SBT* miješala utječe na širinu metastabilne, promjenu koncentracije i apsolutne prezasićenosti matične otopine. Također, istraživanje je uključivalo i određivanje mehanizma kojim je nukleacija započela te procjenu utjecaja promjera mikrovrtloga na širinu metastabilne zone. Ispitivanja su provedena u sustavu s istovremenim mehaničkim i ultrazvučnim djelovanjem uz konstantnu vrijednost amplitude i pulsa ultrazvuka ( $A = 20\%$ ,  $P = 20\%$ ).

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Kristalizacija

Kristalizacija se smatra jednim od najznačajnijih procesa koji se primjenjuju u kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Ovim procesom izdvaja se kruta faza iz plinovite, kapljevite ili krute faze ugradnjom atoma ili molekula u kristalnu rešetku. Prednost procesa kristalizacije mogućnost je dobivanja velikih količina kristala visoke kvalitete i čistoće uz nisku energetska potrošnju.<sup>1</sup>

Prezasićenost otopine pokretačka je sila procesa kristalizacije. Postizanjem prezasićenosti otopine sustav prelazi u termodinamički nestabilno stanje. Zbog težnje sustava da se vrati u ravnotežno stanje dolazi do izdvajanja viška soli u obliku čvrste faze. Prezasićenost otopine može se postići na više načina od kojih su najčešći hlađenjem nezasićene otopine soli čija topljivost raste s povećanjem temperature te isparavanjem otapala.<sup>3</sup>

S obzirom na to da bez pokretačke sile ne bi bilo ni procesa kristalizacije, važno je definirati prezasićenost otopine. Naime, otopina koja sadrži maksimalnu količinu tvari koja se može otopiti pri definiranoj temperaturi naziva se zasićena otopina. Koncentracija zasićene otopine pri definiranoj temperaturi naziva se topljivost ili ravnotežna koncentracija.<sup>4</sup> Prezasićena otopina je ona koja sadrži veću količinu otopljene tvari od zasićene otopine pri istoj temperaturi.

Prezasićenost otopine može se izraziti na više načina<sup>1,5</sup>:

- kao *apsolutna prezasićenost*,  $\Delta c$ :

$$\Delta c = c - c^* \quad (1)$$

gdje je:

$c$  - koncentracija prezasićene otopine,  
 $c^*$  - topljivost soli pri istoj temperaturi,



- kao *stupanj prezasićenosti otopine*,  $S$ , koji je definiran omjerom koncentracije prezasićene otopine i topljivosti soli:

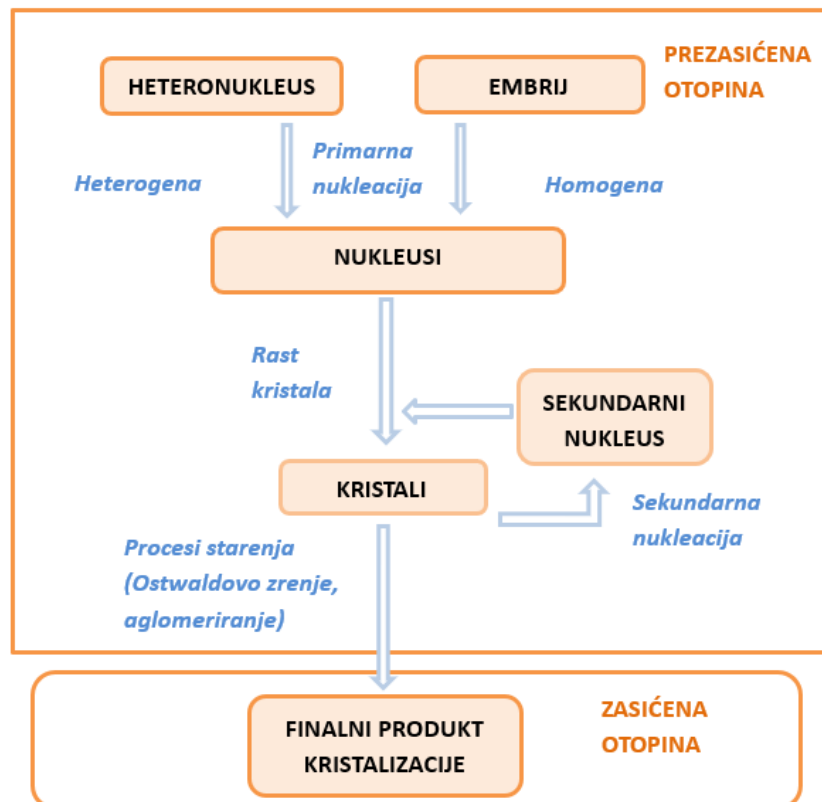
$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2)$$

- kao *relativna prezasićenost otopine*,  $\sigma$ , koja predstavlja omjer apsolutne prezasićenosti i topljivosti pri istoj temperaturi:

$$\sigma = \frac{c - c^*}{c^*} = S - 1 \quad (3)$$

Kristalizacija se obično odvija u dva temeljna koraka, nukleacija i rast kristala. Kinetika oba koraka utječe na raspodjelu veličina dobivenih kristala.<sup>5</sup>

Na slici 1 prikazana je Nielsenova shema kojom se opisuje proces kristalizacije.

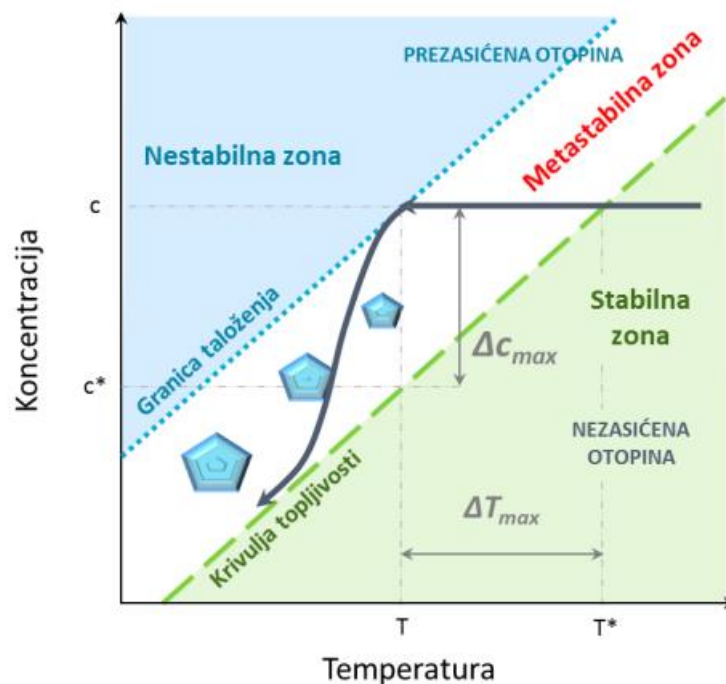


**Slika 1.** Nielsenova shema procesa kristalizacije.

U prezasićenoj otopini kristalizacija započinje primarnom nukleacijom pri čemu nastaju heteronukleusi (heterogena nukleacija) ili embriji kada se nukleacija odvija u ultračistoj otopini (homogena nukleacija). Novonastali nukleusi rastu uslijed prijenosa iona do površine kristala te njihove ugradnje u kristalnu rešetku. Tijekom procesa, ovisno o procesnim uvjetima, u sustavu može doći i do sekundarne nukleacije, izazvane prisutnošću postojećih kristala u sustavu. Ako do sekundarne nukleacije ne dolazi uslijed ciljanog cijepljenja otopine, smatra se nepoželjnom jer rezultira nepovoljnim granulometrijskim karakteristikama dobivenoga produkta. U tom slučaju dobiva se veći broj manjih kristala široke raspodjele veličina. Na kraju dolazi do procesa starenja kristala koji se odvija do postizanja ravnotežnog stanja. Proces završava finalnim kristalnim produktom koji je u ravnoteži sa zasićenom otopinom.<sup>6</sup>

### 1.1.1. Metastabilna zona otopine

Prezasićena otopina se s obzirom na vjerojatnost nukleacije može podijeliti na metastabilnu i nestabilnu zonu. Područje prezasićenosti otopine unutar kojeg je spontana nukleacija malo vjerojatna naziva se metastabilna zona.<sup>1</sup>



*Slika 2.* Fazni dijagram čvrsto/kapljevito.<sup>7</sup>

Na slici 2 prikazan je fazni dijagram za sustav čvrsto/kapljevito i karakterističan je za soli čija se topljivost hlađenjem smanjuje. Iz dijagrama je vidljivo da se u navedenom sustavu razlikuju tri zone. Nezasićena otopina je u stabilnoj zoni u kojoj neće doći do odvijanja kristalizacije, a nalazi se desno od krivulje topljivosti. Lijevo od granice taloženja nalazi se nestabilna zona. To je ono područje prezasićenosti u kojem dolazi do spontane i nekontrolirane nukleacije. Metastabilna zona omeđena je granicom taloženja i krivuljom topljivosti, a predstavlja ono područje prezasićenosti u kojem je koncentracija otopljene tvari veća od topljivosti te tvari pri istoj temperaturi. Unatoč postizanju prezasićenosti, vjerojatnost spontane nukleacije u metastabilnoj zoni je malo vjerojatna, a do nje će doći tek kada se dosegnu koncentracijski i temperaturni uvjeti koji vladaju na granici taloženja.<sup>1,5</sup>

Prema tome, širina metastabilne zone značajan je procesni parametar, a može se definirati kao:<sup>5</sup>

- maksimalno postignuta prezasićenost koja predstavlja razliku koncentracija matične otopine na granici taloženja i krivulji topljivosti,  $\Delta c_{max}$ :

$$\Delta c_{max} = c - c^* \quad (4)$$

gdje je:

$c$  - koncentracija otopine pri temperaturi nukleacije [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]

$c^*$  - ravnotežna koncentracija, tj. koncentracija koju bi matična otopina imala da je zasićena pri temperaturi nukleacije  $T$  [ $\text{mol dm}^{-3}$ ].

- maksimalno postignuto pothlađenje, koje predstavlja razliku temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja,  $\Delta T_{max}$ :

$$\Delta T_{max} = T^* - T \quad (5)$$

gdje je:

$T^*$  - temperatura zasićene otopine [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$T$  - temperatura nukleacije [ $^{\circ}\text{C}$ ].

Preuska metastabilna zona otežava vođenje procesa zbog prebrzog prijelaza iz zasićene u prezasićenu otopinu, a široka metastabilna zona rezultira širokom raspodjelom veličina dobivenog kristalnog produkta. Kao što je već spomenuto, određena je položajem krivulje topljivosti i granice taloženja. S obzirom na to da krivulja topljivosti određene soli ne ovisi o uvjetima provedbe procesa, njezin položaj na  $c - T$  dijagramu je stalan. Time se može zaključiti da je širina metastabilne zone određena položajem granice taloženja.<sup>5,8</sup>

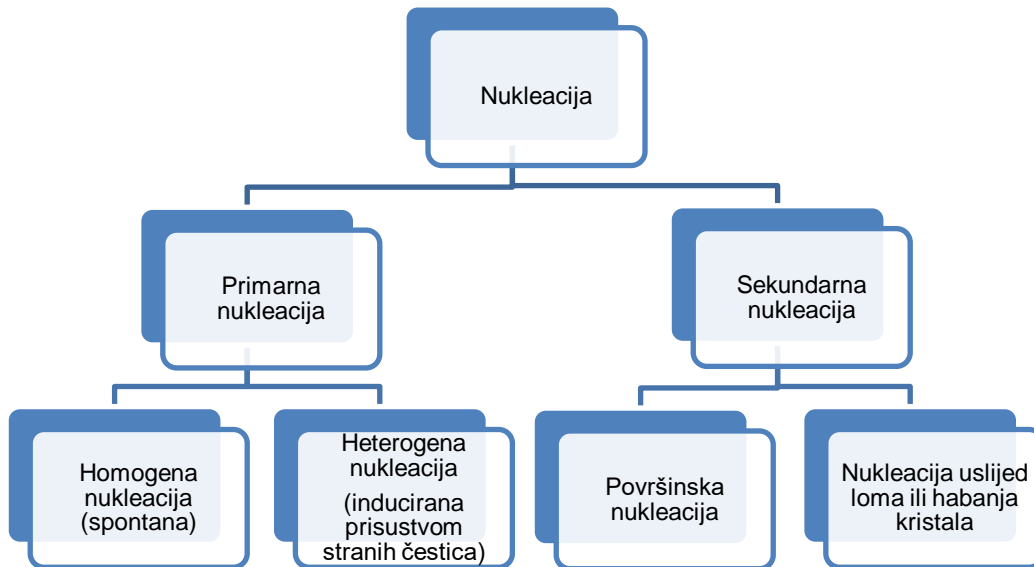
Brojni su čimbenici koji utječu na širinu metastabilne zone, od kojih su najznačajniji:<sup>7</sup>

- sastav otopine,
- temperatura zasićenja,
- brzina hlađenja,
- mehaničko djelovanje na otopinu.

### **1.1.2. Nukleacija**

Nukleacija je početni i energijski najzahtjevniji stupanj procesa kristalizacije kojim započinje izdvajanje krute faze iz prezasićene otopine. Nastale jedinice nazivaju se nukleusi.<sup>9,10</sup>

Prema mehanizmu nastajanja nukleusa, razlikuju se primarna i sekundarna nukleacija, kao što je prikazano na slici 3. Osnovna razlika između primarne i sekundarne nukleacije je što do primarne dolazi kada u sustavu nisu prisutne druge kristalne strukture, dok se sekundarna odvija zbog prisustva kristala u sustavu koji su nastali primarnom nukleacijom ili se unose u sustav ciljano - cijepljenjem matične otopine.<sup>11</sup>



*Slika 3.* Osnovni mehanizmi nukleacije.

### 1.1.1.1. Primarna nukleacija

Primarna nukleacija dijeli se na homogenu i heterogenu nukleaciju. Kod homogene nukleacije, nukleusi se formiraju u izrazito čistoj otopini koju je u industrijskim uvjetima gotovo nemoguće osigurati. Za razliku od homogene, heterogena nukleacija potaknuta je prisustvom stranih čestica u sustavu.<sup>5</sup>

#### Homogena nukleacija

Homogena nukleacija karakteristična je za ultračiste otopine. Do nje dolazi postizanjem kritične prezasićenosti u sustavu pri čemu se formiraju nukleusi površine  $A$  i volumena  $V$ . Temeljem ukupne promjene slobodne Gibbsove energije opisuje se formiranje kritičnog nukleusa:<sup>12</sup>

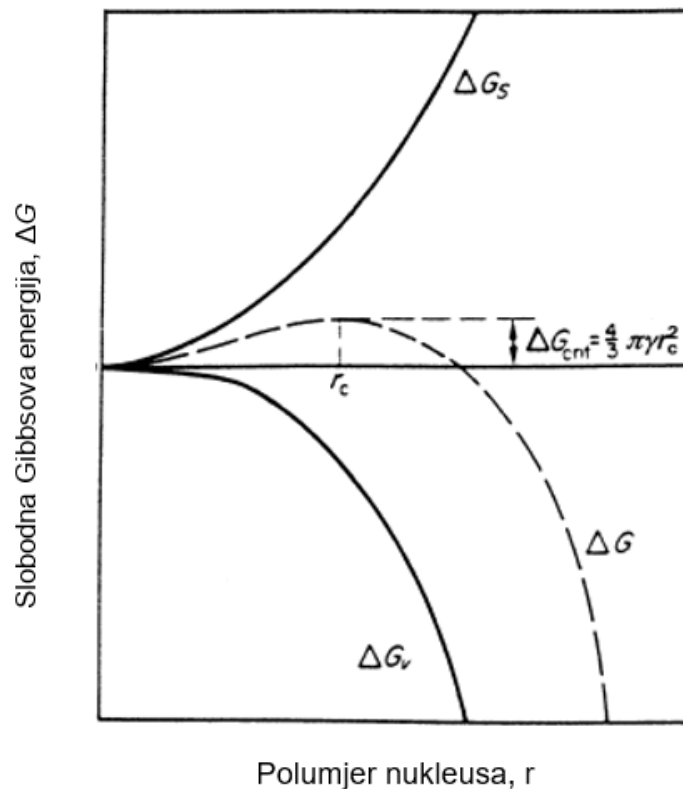
$$\Delta G_{uk} = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (6)$$

gdje je:

$\Delta G_S$  – slobodna energija površine [J],

$\Delta G_V$  – slobodna energija volumena [J].

Grafički prikaz jednadžbe (6) dan je na slici 4.



**Slika 4.** Promjena slobodne energije nastajanja i rasta nukleusa kao funkcija njegovog polumjera.<sup>1</sup>

Nastajanjem novog volumena u sustavu, odnosno prijelazom iona ili molekula iz kapljevite u krutu fazu oslobađa se energija volumena ( $\Delta G_V < 0$ ). Za razliku od energije volumena, energiju površine potrebno je utrošiti ( $\Delta G_S > 0$ ) kako bi se savladala međufazna površinska napetost na granici faza čvrsto/kapljevito. Nukleacija se odvija spontano kada je ukupna promjena slobodne Gibbsove energije negativna.

Prije nego dosegnu kritičnu veličinu, nukleusi su nestabilni i otapaju se. Promjena  $\Delta G_{uk}$  postiže maksimalnu vrijednost kada polumjer nukleusa dosegne kritičnu veličinu ( $r=r_c$ ), a njezina vrijednost tada odgovara energiji aktivacije,  $\Delta G_c$ , koja je potrebna za nastajanje čvrste faze u sustavu. Pri određenom stupnju prezasićenosti otopine, nastaju stabilni nukleusi kritične veličine koji nastavljaju spontano rasti, a to rezultira padom  $\Delta G_{uk}$ .<sup>1,5</sup>

Promjena slobodne Gibbsove energije potrebne za formiranje nukleusa kritične veličine definirana je izrazom:<sup>13</sup>

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma_m^3 V_m^3}{-\Delta\mu^2} \quad (6)$$

gdje je:

$\Delta G_c$  – promjena slobodne Gibbsove energije potrebne za formiranje nukleusa kritične veličine [J],

$\gamma_m$  – površinska napetost između dvije faze [ $J\ m^{-2}$ ],

$V_m$  – molarni volumen [ $m^3\ mol^{-1}$ ],

$\Delta\mu$  – razlika kemijskih potencijala [ $J\ mol^{-1}$ ].

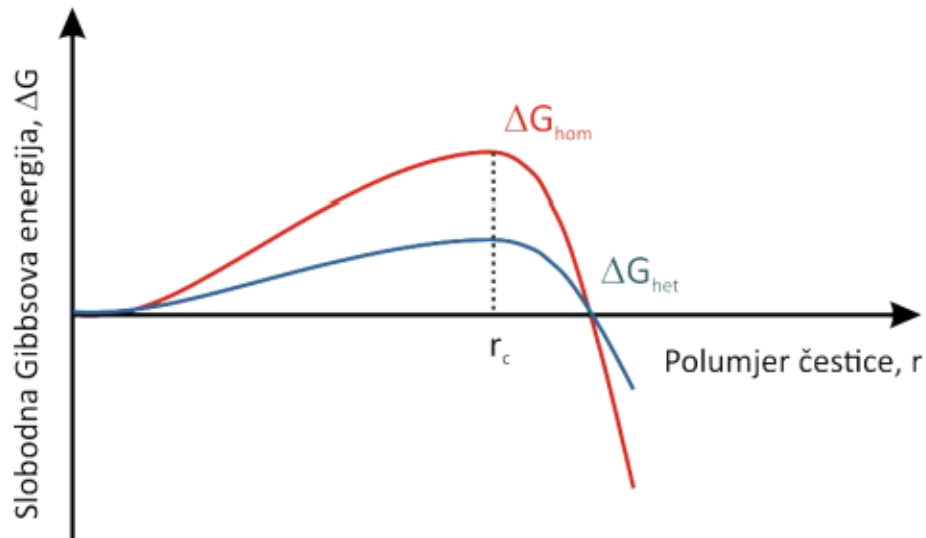
Iz izraza (6) vidljivo je da je vrijednost kritične Gibbsove energije obrnuto proporcionalna razlici kemijskih potencijala koja raste s porastom prezasićenosti otopine.

## Heterogena nukleacija

Heterogena nukleacija javlja se na granici faza čvrsto/kapljevito, najčešće na površinama nečistoća, na osovini i rubovima miješala, na razbijalima virova te stijenkama kristalizatora. Heterogena nukleacija u praksi je češća od homogene jer je u uvjetima kakve pruža industrija teško osigurati ultračistu otopinu bez prisutnosti stranih čestica.<sup>5,14</sup>

Prateći promjenu ukupne slobodne Gibbsove energije za homogenu i heterogenu nukleaciju (slika 5), uočava se da je promjena Gibbsove energije koja je potrebna za

postizanje stabilnog nukleusa kritične veličine veća za homogenu nego za heterogenu nukleaciju.



**Slika 5.** Usporedba slobodnih Gibbsovih energija potrebnih za homogenu i heterogenu nukleaciju.<sup>7</sup>

Naime, heterogena nukleacija odvija se pri nižoj prezasićenosti jer nečistoće koje se nalaze u sustavu snižavaju energiju aktivacije koja je potrebna za početak nukleacije. To je čini energetski povoljnijim mehanizmom u odnosu na homogenu nukleaciju.<sup>5</sup>

Kod heterogene nukleacije, smanjenje slobodne Gibbsove energije ovisi o kutu kvašenja krute faze:

$$\Delta G_{het} = f_{het} \cdot \Delta G_{hom} \quad (7)$$

gdje je:

$f_{het}$  korekcijski faktor i definiran je relacijom:

$$f_{het} = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (8)$$

pri čemu  $\theta$  predstavlja kut kvašenja strane čestice otopinom ( $0 - 180^\circ$ ).



### 1.1.1.2. Sekundarna nukleacija

Za razliku od primarne nukleacije, nastanak nukleusa u prezasićenoj otopini može biti izazvan prisutnošću već postojećih kristala u matičnoj otopini. U tom slučaju odvija se sekundarna nukleacija.<sup>5</sup>

Poznata su dva osnovna mehanizma sekundarne nukleacije:<sup>7</sup>

- površinska sekundarna nukleacija u prezasićenim otopinama odvija se duž površine postojećih kristala u sustavu;
- sekundarna nukleacija prouzročena lomom ili habanjem kristala uslijed mehaničkih djelovanja unutar kristalizatora. Sudarom kristala s dijelovima kristalizatora ili međusobnim sudarom prisutnih kristala nastaju male krhotine kristala koje predstavljaju sekundarne nukleuse.

Sekundarna nukleacija odvija se pri nižem stupnju prezasićenosti jer prisutni kristali djeluju poput nečistoća tj. stranih čestica te smanjuju energiju aktivacije neophodnu za početak nukleacije.<sup>6</sup> Sekundarna nukleacija tijekom necijepljene kristalizacije nepoželjna je jer se kao produkt dobiva veći broj manjih kristala neujednačenih veličina. Uslijed toga, za dobivanje proizvoda veće kvalitete i uže raspodjele veličina čestica, potrebno je provesti dodatne jedinične operacije što povećava troškove proizvodnje koje je poželjno izbjeći.

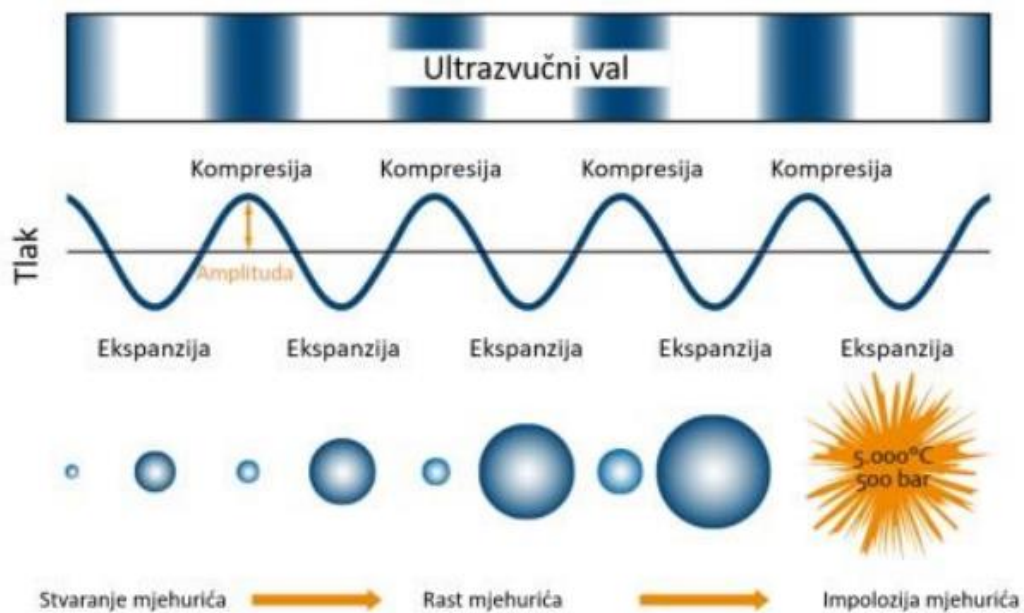
## 1.2. Sonokristalizacija

U novije vrijeme, sve češće se primjenjuje ultrazvučna energija u procesu kristalizacije zbog zahtjeva tržišta za dobivanjem kristala s precizno definiranim granulometrijskim karakteristikama.<sup>2</sup> Proces kristalizacije kod kojeg se primjenjuje ultrazvuk za kontrolu nukleacije i rasta kristala naziva se sonokristalizacija.<sup>15</sup>

Općenito, ultrazvuk se širi u obliku longitudinalnih valova, a njegova frekvencija je iznad područja čujnosti ljudskog uha ( $> 20\,000$  Hz). Pri jednakim amplitudama, ultrazvučni val visoke frekvencije ima energiju znatno veću od energije zvuka. Zbog karakteristike

ultrazvuka da izaziva mehaničke, toplinske i kemijske efekte, ultrazvuk se implementira u mnogim područjima.<sup>16</sup>

Prilikom provedbe sonokristalizacije dolazi do fenomena koji se naziva ultrazvučna kavitacija (slika 6).<sup>16</sup> Ultrazvučni val visokog intenziteta širi se kroz tekući medij s naizmjeničnim područjima visokog tlaka (kompresije) i niskog tlaka (ekspanzije). Tijekom ekspanzije formiraju se male šupljine, odnosno mjehurići ispunjeni vodenom parom, koji tokom uzastopnih faza kompresije i ekspanzije apsorbiraju energiju ultrazvuka i rastu do rezonantne veličine. Postizanjem rezonantne veličine, mjehurić više ne može apsorbirati dodatnu količinu energije u ciklusu ekspanzije pa implodira u fazi kompresije. Pare koje ispunjavaju mjehurić komprimiraju se uslijed njegove implozije što rezultira lokalnim ekstremnim uvjetima, velikim porastom tlaka i temperature, pojave udarnih valova, mikromlazova i mikroturbulencija koji se vežu za raniji početak nukleacije.<sup>11</sup>



*Slika 6.* Pojava kavitacije.<sup>17</sup>

Mehanizam kojim ultrazvuk djeluje na proces kristalizacije objašnjava se s nekoliko teorija od kojih su najprihvaćenije teorija žarišnih točaka i teorija segregacije.<sup>5</sup>

Prema teoriji žarišnih točaka nukleacija se događa unutar takozvanih vrućih zona. One se stvaraju zbog akumulacije kinetičke energije unutar mjehurića koji implodira ili zbog brzog hlađenja nakon implozije.

Prema teoriji segregacije tlačni udarni val, koji nastaje implozijom mjehurića, izaziva lokalno povišenje tlaka. Ovaj efekt uzrokuje pojavu nukleacije uslijed povećanja lokalne prezasićenosti.

Ultrazvučna kristalizacija ima brojne prednosti pred tradicionalnim metodama kristalizacije. Ultrazvuk u sustavu smanjuje energiju aktivacije nužnu za početak nukleacije čime se smanjuje indukcijsko vrijeme i širina metastabilne zone. Zbog toga se primarna nukleacija u otopini započinje pri mnogo nižem stupnju prezasićenosti nego u sustavima bez ultrazvuka. Ultrazvučno djelovanje pridonosi višem stupanj izmiješanosti što uzrokuje brži prijenos otopljene tvari do površine kristala te time pogoduje bržem rastu kristala.<sup>2</sup> Velika prednost je što se sprječava aglomeracija kristala jer kavitacijski udarni valovi smanjuju vrijeme kontakta između kristala. Načelno, sonokristalizacija rezultira manjim kristalima uže raspodjele veličina čestica i dobiveni kristali su pravilnijeg oblika.<sup>18,19</sup>

### **1.3. Miješanje u procesnom inženjerstvu**

Miješanjem se u određenoj količini materijala postiže ujednačenost u mehaničkom, termičkom i kemijskom smislu. Provedba miješanja u kemijskoj industriji od iznimne je važnosti zbog utjecaja na učinkovitost velikog broja procesa. Miješanjem se pospješuju prijenos tvari i energije te se osiguravaju prikladni uvjeti za odvijanje kemijske reakcije, ekstrakcije, otapanja, apsorpcije plina itd. Stoga, miješanje se smatra jednom od najzastupljenijih jediničnih operacija u kemijskoj industriji.<sup>20</sup>

Uspješnost provedbe miješanja ovisi o:

- geometriji posude,
- geometriji miješala,
- brzini vrtnje miješala.

Ovisno o načinu gibanja mase fluida u miješalici, razlikuje se laminarni ili turbulentni režim strujanja. Režim strujanja određen je s vrijednošću Reynoldsove značajke.<sup>21</sup>

Reynoldsova značajka omjer je sile inercije i sile trenja koje se javljaju pri optjecanju. Kod miješanja se  $Re$  značajkom povezuje brzina vrtnje miješala, promjer miješala, gustoća i viskoznost kapljevine koja se miješa:

$$Re = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (9)$$

gdje je:

$N$  – brzina vrtnje [ $\text{o. s}^{-1}$ ],

$D$  – promjer miješala [m],

$\rho$  – gustoća kapljevine [ $\text{kg m}^{-3}$ ],

$\mu$  – viskoznost kapljevine [Pa s].

Kod laminarnog (slojevitog) režima strujanja sile inercije brzo nestaju, a molekule se gibaju u pravilnim paralelnim slojevima koji se međusobno ne miješaju. Ovakav režim strujanja karakterističan je za vrlo viskozne kapljevine i javlja se pri maloj brzini vrtnje miješala ( $Re < 10$ ).

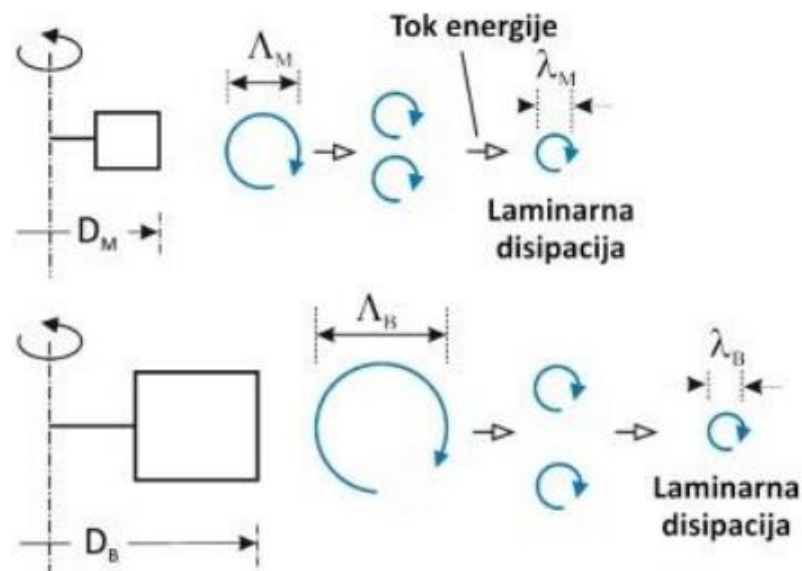
Pri većim brzinama strujanja fluida ( $Re > 10\ 000$ ) pravilni laminarni slojevi miješaju se pri čemu nestaje slojevitost karakteristična za takav režim strujanja. Tok fluida je u tom slučaju turbulentan i gibanje fluida je kaotično zbog čega se u sustavu pospješuje prijenos tvari, topline i količine gibanja.

Područje koje ima značajke i laminarnog i turbulentnog strujanja naziva se prijelazno područje ( $10 < Re < 10\ 000$ ).<sup>21</sup>

Osnovna karakteristika turbulentnog toka podrazumijeva prisutnost hijerarhijski organiziranih vrtloga koji se razlikuju u vremenskim i duljinskim skalama.

Naime, miješalo u sustavu kontinuirano proizvodi anizotropne i energijom ispunjene makrovrtloge reda veličine miješala. Uslijed istezanja makrovrtloga, energija se

premješta s veće na manju duljinsku skalu uz njihovo razbijanje i nastajanje manjih vrtloga.<sup>21</sup> Opisan mehanizam karakterističan je za turbulentno strujanje i naziva se kaskada energije. Prikazan je na slici 7, gdje je  $\Lambda$  promjer primarnog vrtloga (makro mjerilo), a  $\lambda$  je promjer sekundarnog vrtloga (mikro mjerilo).



**Slika 7.** Mikro i makro mjerilo turbulencije<sup>21</sup> ( $D_B > D_M$ ,  $\Lambda_B > \Lambda_M$ ,  $\lambda_B = \lambda_M$ ).

Veličina najmanjeg mikrovrtloga,  $\lambda$  [m] prema Kolmogoroffu definirana je formulom:

$$\lambda = \left( \frac{\mu^3 \cdot V}{P \cdot \rho^2} \right)^{0.25} \quad (10)$$

Uz pretpostavku da su gustoća, viskoznost i volumen kapljevine koja se miješa konstantni, veličina mikrovrtloga ovisit će o privedenoj snazi  $P$ . Prema izrazu (10) veličina mikrovrtloga bit će manja što je privedena snaga u sustavu veća.

### 1.3.1. Utrošak snage miješanja

Snaga miješanja značajan je parametar provedbe mehaničkog miješanja, a definira se kao energija koju treba utrošiti kako bi se omogućilo gibanje kapljevine u miješalici.<sup>22</sup> U bezdimenzijskom obliku izražava se značajkom snage, koju je moguće izračunati prema izrazu:

$$N_p = \frac{P}{D^5 \cdot N^3 \cdot \rho} \quad (11)$$

gdje je:

$N_p$  - značajka snage miješanja [/],

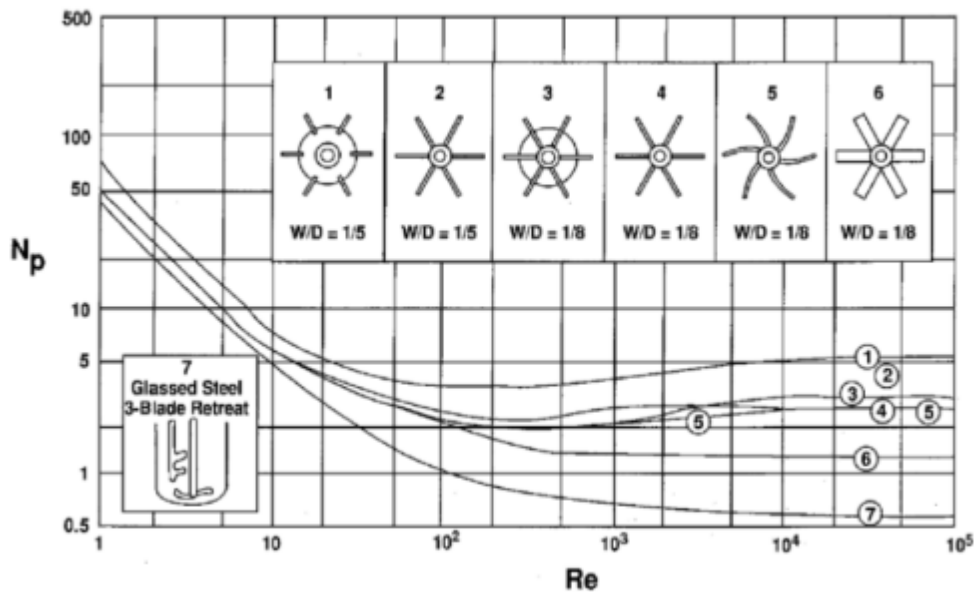
$P$  - snaga miješanja [W],

$N$  - brzina vrtnje miješala [ $\text{o. s}^{-1}$ ],

$\rho$  - gustoća kapljevine [ $\text{kg m}^{-3}$ ],

$D$  - promjer miješala [m].

Kada se zakretni moment,  $\tau$ , eksperimentalno ne određuje, utrošak snage,  $P$ , ne može se izračunati, stoga se koristi krivulja snage za procjenu utroška snage miješanja. Primjer krivulje snage za različite tipove miješala prikazan je na slici 8. Krivulja snage prikazuje ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajci te je karakteristična i točno određena za svaki tip miješala.



*Slika 8.* Općeniti prikaz krivulje snage miješanja.<sup>23</sup>

### 1.3.2. Suspendiranje

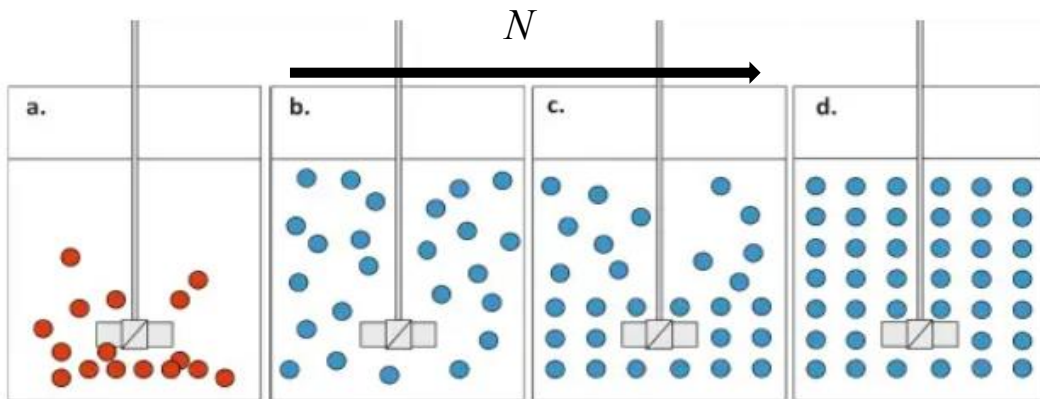
Provedba mehaničkog miješanja u sustavima u kojima se kruta faza želi suspendirati u kapljevitoj fazi, naziva se suspendiranje. Većina operacija u kojima se odvija suspendiranje uključuju prijenos tvari između krute i tekuće faze, stoga je glavni zadatak suspendiranja povećati kontaktnu površinu između čvrstih čestica i kapljevine koja ih okružuje. Povećanjem dodirne površine između tih dviju faza postižu se i veće brzine prijenosa tvari.<sup>7</sup>

Ovisno o brzini vrtnje miješala, čestice se mogu nalaziti u različitim stanjima suspenzije:<sup>21</sup>

- kod stanja nepotpune suspenzije karakteristično je da se čestice grupiraju te se periodički obnavljaju ili ostaju mirovati na dnu posude za miješanje;
- prema Zwieteringovom kriteriju, stanje potpune suspenzije karakterizira gibanje svih prisutnih čestica pri čemu one ne ostaju na dnu posude dulje od 1 do 2 sekunde. Najmanja, odnosno kritična brzina vrtnje miješala koja omogućuje ostvarivanje navedenog stanja označava se kao  $N_{JS}$ , i pri toj brzini cijela površina krute čestice je u dodiru s kapljevinom;<sup>24</sup>

- c) za stanje intermedijalne suspenzije karakteristično je da čestice ne ostaju na dnu posude niti ono malo vremena koje odgovara stanju potpune suspenzije;
- d) stanje homogene suspenzije karakterizira jednolika raspodjela čestica i koncentracija u cijelom obujmu kapljevine.

Navedena stanja prikazana su na slici 9.



**Slika 9.** Stanja suspenzije: (a) nepotpuna suspenzija, (b) potpuna suspenzija, (c) intermedijalna suspenzija, (d) homogena suspenzija.<sup>7</sup>

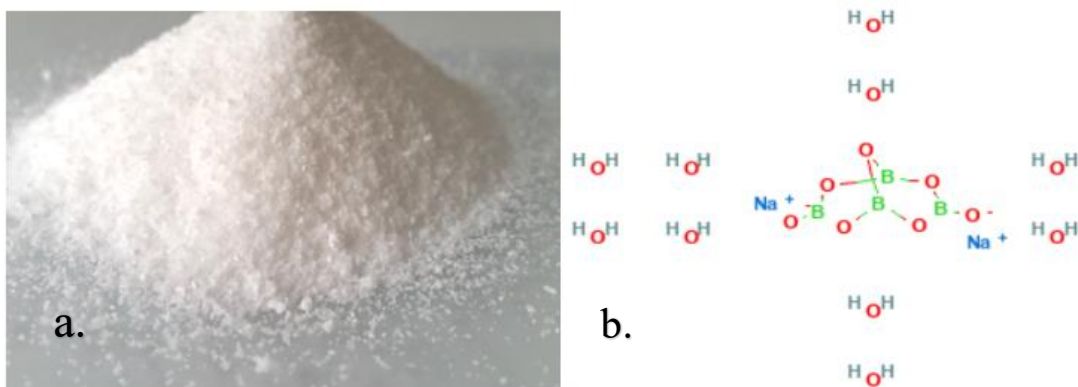
S obzirom na to da postizanje stanja homogene suspenzije zahtjeva veći utrošak energije, u praksi je energijski povoljnije provođenje operacije pri stanju potpune suspenzije. Osim toga, učinak je približno isti učinku homogene suspenzije jer je stanjem potpune suspenzije zadovoljen uvjet o maksimalnoj kontaktnoj površini dviju faza čime se ostvaruju optimalni uvjeti za prijenos tvari. Također, ukoliko bi se kristalizacija provodila pri stanju homogene suspenzije, za očekivati je da bi u tom slučaju došlo do loma kristala u većoj mjeri, a što bi se u konačnici nepovoljno odrazilo na raspodjelu veličina čestica.



## 1.4. Boraks

Dinatrijev tetraborat dekahidrat, koji se danas češće naziva imenom boraks, predstavlja mineral i sol borne kiseline. Ovaj spoj nastaje pri isparavanju slanih jezera ili kao nusprodukt prilikom ekstrakcije boratnih ruda. S obzirom na to da je boraks sol čija topljivost opada s temperaturom, može se proizvesti postupkom šaržne prekrystalizacije hlađenjem rude tinkala ili se može dobiti kontinuiranom vakuum kristalizacijom iz rude kernita.<sup>25</sup>

Struktura i kristalni oblik spoja prikazani su na slici 10. Pri sobnoj temperaturi prisutan je kao bijela kristalna tvar te se lako otapa u vodi.



*Slika 10.* Izgled (a) i struktura kristala boraksa (b).

S obzirom na to da boraks djeluje kao stabilizator i emulgator u kozmetičkim kremama i sapunima, ima vrlo široku primjenu u industriji kozmetike i deterdženata. Posebno se primjenjuje u staklarskoj industriji jer borati poboljšavaju kemijsku i termičku stabilnost stakla. Osim toga ima herbicidno i insekticidno djelovanje. S obzirom na njegovo antibakterijsko djelovanje može se koristiti kao tekućina za ispiranje u liječenju aftoznih ulkusa i stomatitisa, za bromidrozu i za upalna stanja oka. Također, zanimljivo je da ima djelotvoran učinak kod liječenja skeletne fluorize, što se pokazalo istraživanjem na trideset i jednom oboljelom pacijentu. Postoje tvrdnje da može pomoći ljudima poboljšati

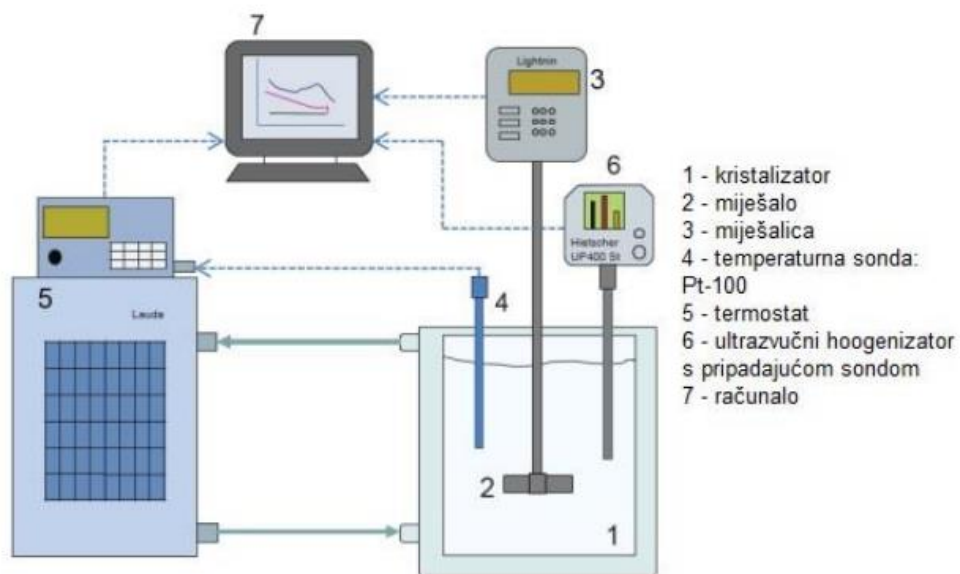
simptome upale i osteoartritisa te poboljšati razvoj, metabolizam, zdravlje kostiju itd. Međutim, ne može se sa sigurnošću tumačiti o njegovim prednostima s obzirom na to da postoji samo mali broj istraživanja koji podržava ove tvrdnje.<sup>26</sup>

Što se tiče toksičnosti boraksa, istraživanjem se nisu pronašli dokazi da izloženost radnika prašini boraksa uzrokuje oštećenje plućne funkcije ili reproduktivne probleme. Međutim, stalna izloženost kože može uzrokovati dermatitis, a iznimno je toksičan u slučaju gutanja zbog lošeg utjecaja na jetru, bubrege i središnji živčani sustav.<sup>25</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Za ispitivanje utjecaja promjera turbinskog miješala s ravnim lopaticama na proces šaržne sonokristalizacije boraksa kontroliranim hlađenjem, upotrijebljena je aparatura prikazana na slici 11.

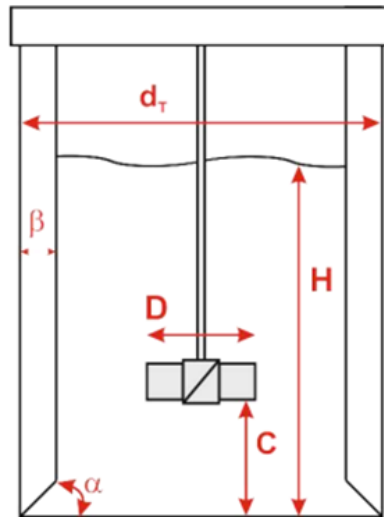


*Slika 11.* Aparatura za provedbu eksperimenta.<sup>2</sup>

Kristalizacija boraksa provedena je u kristalizatoru ravnog dna s plaštem čiji unutarnji promjer iznosi  $d_T = 0,15$  m. S obzirom na to da se radi o staklenom kristalizatoru, tijekom procesnog vremena omogućeno je vizualno praćenje stanja u sustavu. Matična otopina volumena  $2,65 \text{ dm}^3$  ispunjavala je kristalizator do visine stupca kapljevine  $H$ , koja je bila jednaka promjeru kristalizatora,  $d_T$ . Unutar kristalizatora nalazila su se četiri razbijala virova čije su dimenzije odgovarale onim standardnima ( $\beta = 0,1d_T$ ), a bili su postavljeni tako da sa stijenkama kristalizatora zatvaraju kut od  $90^\circ$ . U svrhu sprječavanja formiranja tzv. „mrtvih zona“ u kojima je intenzitet miješanja znatno oslabljen, kut pod kojim su dna razbijala virova bila postavljena iznosio je  $\alpha = 45^\circ$ .

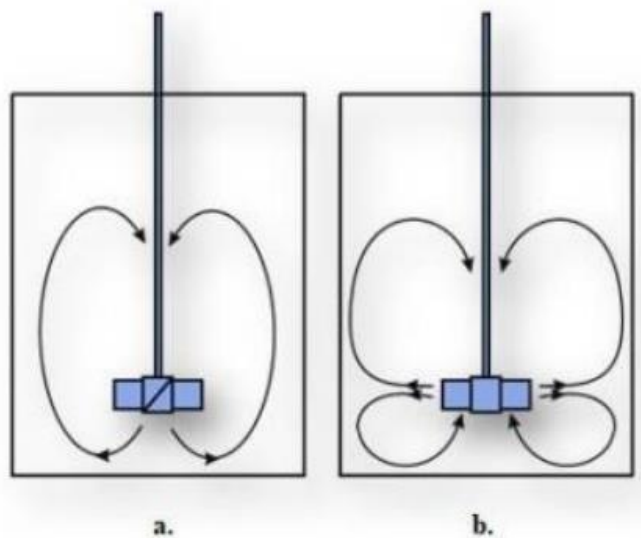
Za sagledavanje učinka mehaničkog miješanja na proces šaržne sonokristalizacije boraksa upotrijebljeno je turbinsko miješalo sa četiri ravne lopatice, poznato kao *SBT* miješalo. *SBT* miješalo bilo je postavljeno tako da je njegova udaljenost od dna odgovarala  $1/3$  visini stupca kapljevine ( $C/H = 0,33$ ).

Geometrijske karakteristike kristalizatora prikazane su na slici 12.



**Slika 12.** Geometrijske karakteristike kristalizatora.<sup>14</sup>

U posudi za miješanje, ovisno o tipu miješala koji se koristi za provedbu operacije, mogu se razviti dva osnovna toka kapljevine, aksijalni ili radijalni prikazani na slici 13.



**Slika 13.** Aksijalni (a) i radijalni (b) tok kapljevine.<sup>27</sup>

Aksijalni tok je paralelan s osovnom. Stvara se tako da miješalo potiskuje kapljevину prema dnu posude odakle ona struji uz stijenke posude prema površini kapljevine.

Kada miješalo odbacuje kapljevину prema stijenci posude, razvija se radijalan tok kapljevine. Kapljevina se tada dijeli u dva kružna toka pri čemu jedan tok struji prema dnu posude, a jedan prema površini kapljevine.<sup>28</sup> Ovdje primijenjeno *SBT* miješalo razvijalo je radijalni tok kapljevine.

Upotrebom termostata *Lauda Proline RP855 C X Edition*, omogućeno je kontrolirano hlađenje otopine zadanom brzinom koja je iznosila  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ . Kako bi se temperatura matične otopine smanjivala zadanom brzinom hlađenja, kroz plašt kristalizatora cirkulirala je rashladna voda. Termostat je prikazan na slici 14.



*Slika 14.* Termostat *Lauda Proline RP855 C X Edition*.

Mehaničko miješanje u sustavu ostvareno je pomoću miješalice *Lightning Labmaster LIU10F*. Također, sastavni dio miješalice je i senzor zakretnog momenta koji služi za izračun utroška snage tijekom miješanja.

Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije ispitivan je pomoću ultrazvučnog homogenizatora *Hielscher UP400St*, prikazanog na slici 15, uz pripadajuću sonotrodu *H22L2D*.



*Slika 15.* Ultrazvučni homogenizator Hielscher UP400St.

Maksimalna snaga homogenizatora iznosila je 400 W, a frekvencija 24 kHz. Pri sonokristalizaciji boraksa primijenjena je amplituda ultrazvuka u iznosu od 20 % i puls od 20 % . Iznos pulsa od 20 % znači da sonda emitira ultrazvuk 20 % vremena unutar 1 sekunde. Dakle, ultrazvuk djeluje 0,2 sekunde nakon čega slijedi tihi (eng. *silent*) period od 0,8 sekundi. Također, sonotroda oscilira maksimalnih 56  $\mu\text{m}$  za amplitudu od 100 %, što bi značilo da za primijenjenu amplitudu od 20 % oscilira 11,2  $\mu\text{m}$ .

## 2.2. Provedba ispitivanja

Prethodno opisani kristalizator omogućio je provedbu ispitivanja na kojima se ovaj rad temelji. U sustavu je istovremeno primijenjena pulsna sonifikacija i mehaničko miješanje. Kako bi se istražilo kako promjer miješala djeluje na širinu metastabilne zone, korištena su tri *SBT* miješala različitog promjera. Tijekom procesnog vremena brzina vrtnje bila je konstantna i jednaka najmanjoj brzini koja je nužna za postizanje stanja potpune

suspenzije ( $N = N_{JS}$ ). Vrijednosti brzine vrtnje za sva tri ispitivana promjera miješala određene su u prethodnim ispitivanjima primjenom Zwieteringovog kriterija.<sup>29</sup>

U tablici 1 prikazane su numeričke vrijednosti osnovnih procesnih parametara.

**Tablica 1.** Osnovni procesni parametri

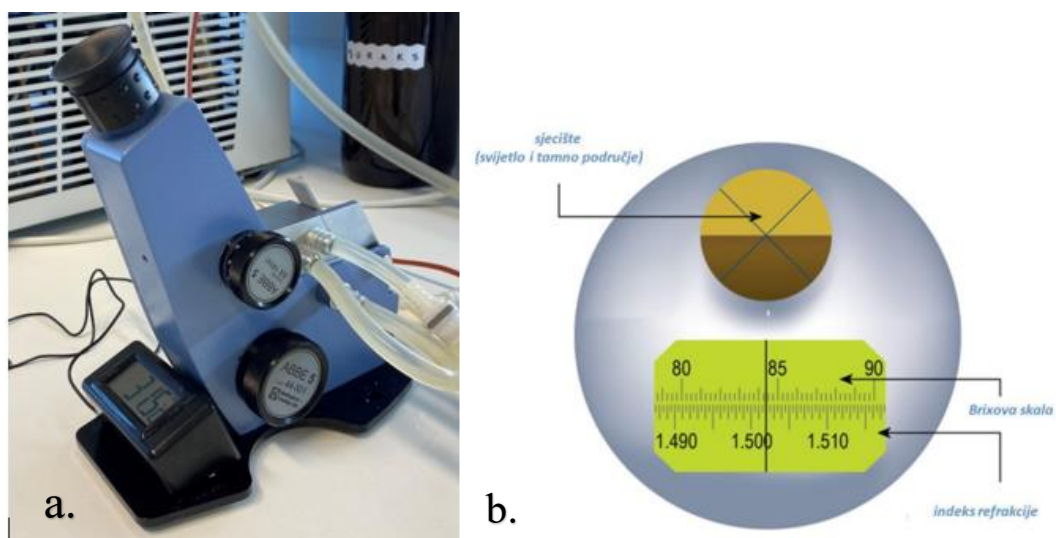
<b>Promjer miješala</b>		<b>Brzina vrtnje miješala</b> $N_{JS}, \text{o. min}^{-1}$	<b>Reynoldsova značajka</b> $Re, /$
$D, \text{m}$	$D/d_T$	$A = 20\%, P = 20\%$	$A = 20\%, P = 20\%$
0,065	0,43	324	25135
0,080	0,53	197	23150
0,095	0,63	123	20383

### 2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa

Zasićena otopina natrijevog tetraborata dekahidrata pripremljena je otapanjem boraksa u ultračistoj vodi ( $\kappa = 0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), na temperaturi zasićenja od  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kristali boraksa proizvođača *Eti Maden Isletmeleri Turcka* koji su upotrijebljeni u ovom radu tehničke su čistoće od 99,9 %. Kako bi se osiguralo pripravljanje zasićene otopine, u vodu se dodaje nešto veća masa kristala boraksa od one koja je određena u preliminarnim ispitivanjima, a koja odgovara njegovoj topljivosti na  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pripravljena otopina se zatim termostatirala uz brzinu vrtnje miješala od  $N = 300 \text{ o. min}^{-1}$ . Vrijednost vodljivosti otopine pratila se konduktometrom *WMW LF 325-B* do postizanja konstantne vrijednosti. Konstantna vodljivost otopine ukazuje na to da je otopljena sva sol boraksa koja se pri toj temperaturi može otopiti te da je dobivena otopina zasićena. Nakon toga, pripremljena otopina podvrgnuta je vakuum filtraciji kroz sloj sinteriranog stakla. Pri tome je filtrat zagrijavan na temperaturu nešto višu od temperature zasićenja. Na taj se način izbjegava pothlađivanje otopine pri kojem bi moglo doći do početka nukleacije. Naposljetku je filtrat u kristalizatoru termostatiran na temperaturu zasićenja ( $T^* = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a zatim se otopina kontrolirano hladila do konačne temperature ( $T_k = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ), uz brzinu hlađenja od  $6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ .

## 2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa

Koncentracija matične otopine boraksa tijekom kristalizacije indirektno se određivala refraktometrijskom metodom. Prilikom eksperimenta korišten je refraktometar *Bellingham & Stanley* prikazan na slici 16. Njime se mjerio indeks refrakcije tj. indeks loma svjetlosti pri različitim temperaturama. Uzorci matične otopine boraksa uzorkovani su iz kristalizatora u pravilnim vremenskim razmacima i pri definiranim temperaturama. Vrijednosti indeksa loma i temperature bilježene su ručno.



**Slika 16.** Refraktometar Bellingham & Stanley (a) i način očitavanja indeksa loma (b).

Prilikom mjerenja indeksa loma, vizualno se pronalazi granični kut loma koji odgovara najvećem upadnom kutu svjetlosne zrake. Vrijednost indeksa loma očitava se na skali koja je također prikazana na slici 16 (b). Iz vrijednosti indeksa loma, koji je direktno određen pomoću refraktometra, potrebno je izračunati koncentraciju otopine boraksa. Kako bi se to omogućilo, prethodno je bilo potrebno izbaždariiti refraktometar za temperaturni interval 30 - 10 °C. Iz dobivenih podataka je izvedena baždarna krivulja oblika:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} \quad (12)$$

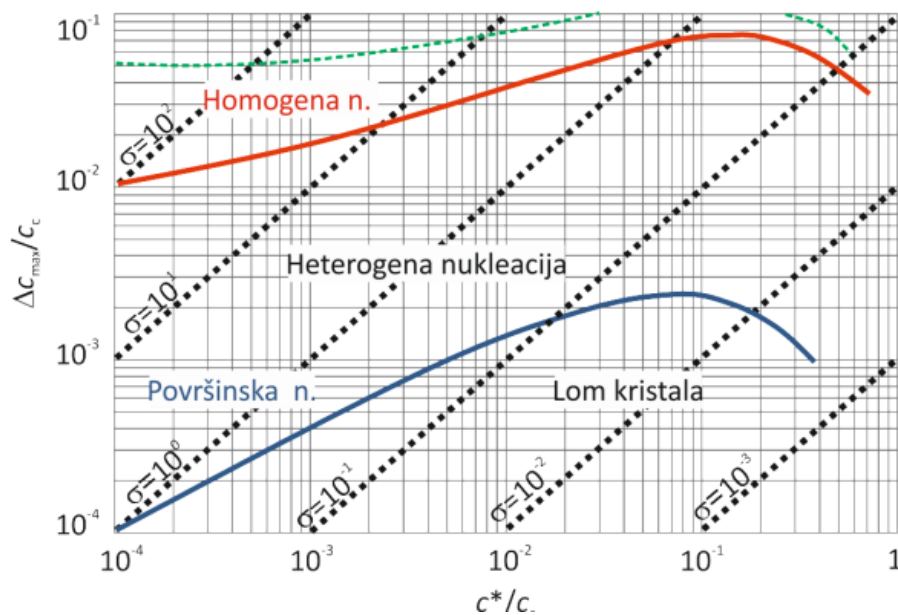


Baždarna krivulja, odnosno kalibracijska jednadžba, određena je višestrukom linearnom regresijom. Ova metoda primijenjena je s obzirom na to da koncentracija ovisi o više nezavisnih varijabli, o indeksu loma svjetlosti i o temperaturi. U ovom slučaju,  $y_i$  zavisna je varijabla i predstavlja koncentraciju matične otopine. Nezavisne varijable  $x_1$  i  $x_2$  predstavljaju indeks loma i temperaturu otopine ( $x_1 = n$ ,  $x_2 = T$ ), a  $\beta_0, \beta_1, \beta_2$  regresijski su koeficijenti. Kalibracijska jednadžba za određivanje koncentracije boraksa iz vrijednosti indeksa loma  $n$ , određenog refraktometrijskom metodom i izmjerene temperature otopine  $T$ , dana je u izrazu (13):

$$c = -37,804 + 0,0027n + 28,304T \quad (13)$$

### 2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone i mehanizma nukleacije

Tijekom eksperimenta stanje otopine boraksa pratilo se vizualno, od temperature zasićenja otopine,  $T^*$ , do temperature nukleacije,  $T$ , koja se uočava kao prvo zamućenje otopine. Temperature su bilježene ručno i služile su kao podaci kojima se utvrđuje širina metastabilne zone. Pri tome je iskazana kao maksimalno pothlađenje,  $\Delta T_{\max}$  i računa se koristeći izraz (5).



Slika 17. Mersmannov nukleacijski kriterij.<sup>7</sup>

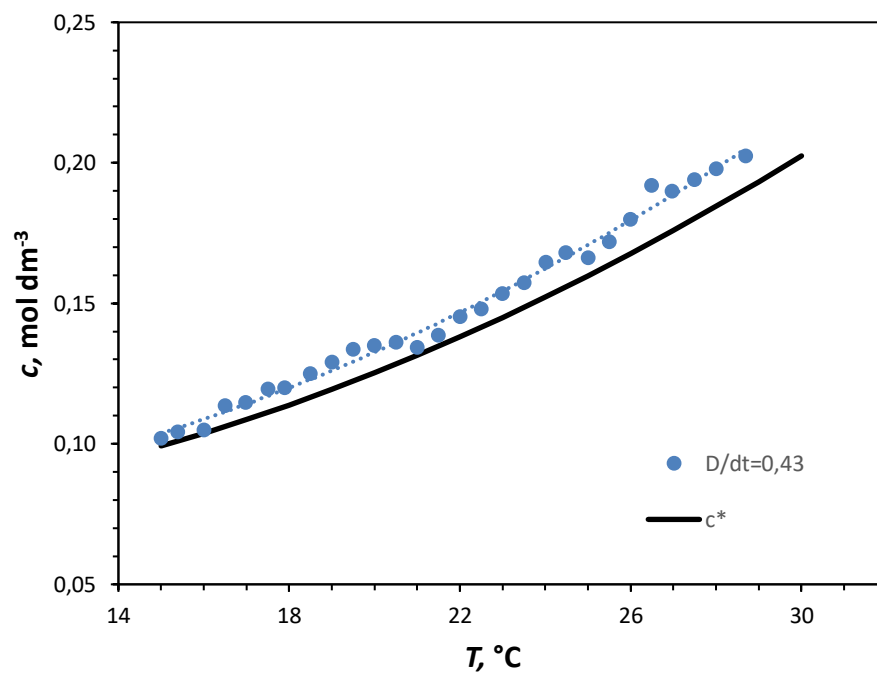
Mersmannov kriterij predložen na slici 16 omogućuje lako utvrđivanje mehanizma kojim je nukleacija započela.<sup>30</sup> On prikazuje bezdimenzijske odnose širine metastabilne zone,  $\Delta c_{max}/c_c$ , i topljivosti,  $c^*/c_c$ . Vrijednost  $c_c$  predstavlja množinsku gustoću kristala, [mol  $\text{dm}^{-3}$ ].

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

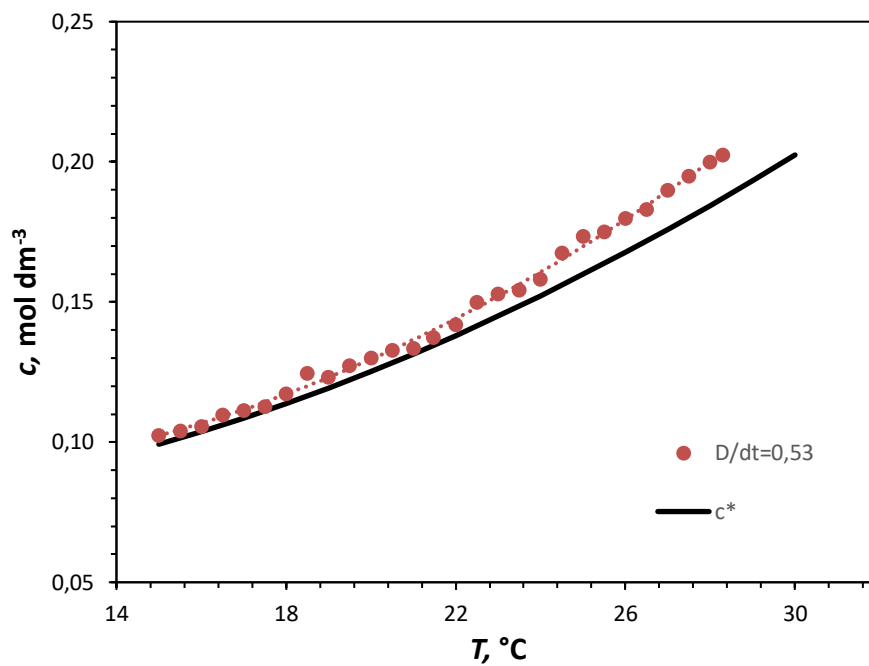
#### 3.1. Utjecaj promjera miješala na promjenu koncentracije matične otopine

Tijekom eksperimentalne provedbe sonokristalizacije boraksa, korišten je *Bellingham & Stanley* refraktometar s vanjskom cirkulacijom za indirektno određivanje koncentracije matične otopine, postupkom koji je opširno obrađen u poglavlju 2.2.2.

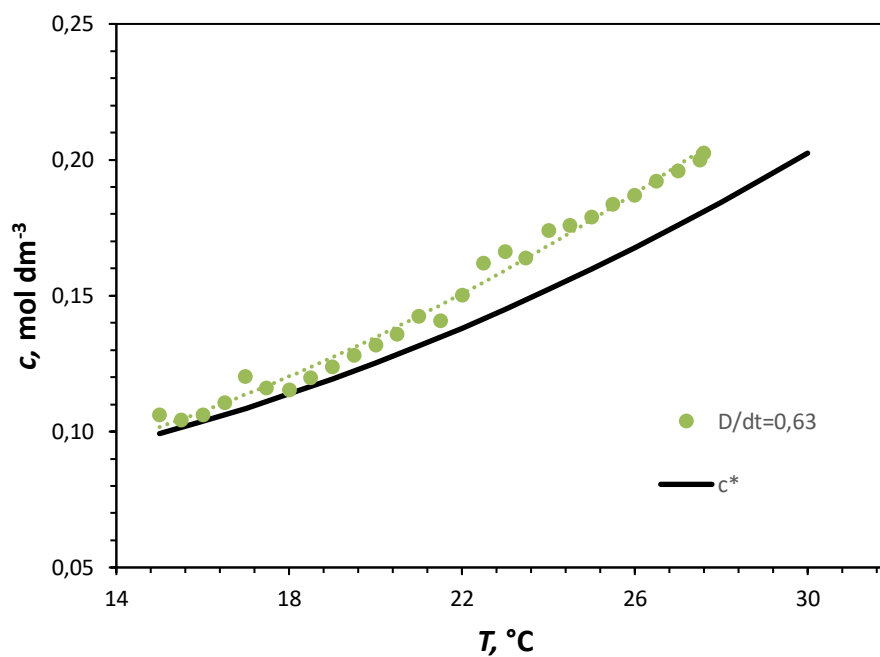
Promjene koncentracije matične otopine s temperaturom za različite promjere miješala, zajedno s krivuljama topljivosti prikazane su na slikama 18, 19, i 20.



**Slika 18.** Promjena koncentracije matične otopine u sustavu sa *SBT* miješalom promjera  $D/d_T = 0,43$ .



**Slika 19.** Promjena koncentracije matične otopine u sustavu sa *SBT* miješalom promjera  $D/d_T = 0,53$ .



**Slika 20.** Promjena koncentracije matične otopine u sustavu sa *SBT* miješalom promjera  $D/d_T = 0,63$ .

Provedbom regresijske analize omogućeno je dobivanje modela pomoću kojeg se može odrediti kolika je vrijednost zavisne varijable,  $c$ , za svaku vrijednost nezavisne varijable,

$T$ , u ispitivanom temperaturnom području. S obzirom na to da zavisna i nezavisna varijabla nisu linearno povezane, model kojim se u ovom radu opisuje koncentracija određen je metodom nelinearne regresije i opisan je polinomom drugog reda, oblika:

$$y = y_0 + ax + bx^2 \quad (14)$$

pri čemu  $y$  predstavlja koncentraciju matične otopine, a  $x$  procesnu temperaturu. Parametri modela navedeni su u tablici 2.

**Tablica 2.** Parametri modela određenog metodom nelinearne regresije

$D/d_T$	0,43	0,53	0,63
$y_0$ , $\text{mol dm}^{-3}$	0,073	0,099	0,063
$a$	$-7,08 \cdot 10^{-4}$	$-4 \cdot 10^{-3}$	$-4,29 \cdot 10^{-4}$
$b$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$
$R^2$	0,991	0,997	0,988
$Adj R^2$	0,990	0,997	0,987
$SEE$ , $\text{mol dm}^{-3}$	0,003	0,002	0,004

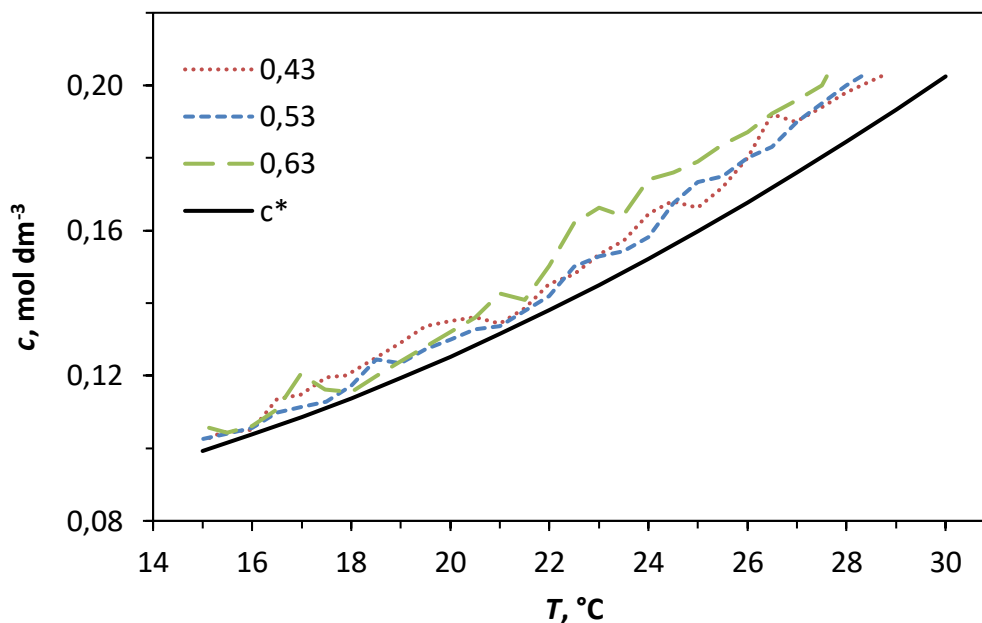
Koeficijent determinacije,  $R^2$ , pokazuje koliko je jaka funkcijska veza između zavisne i nezavisne varijable. Njegov iznos ukazuje na reprezentativnost regresijskog modela, a što je vrijednost bliža jedinici to je model reprezentativniji. Prilagođeni koeficijent determinacije,  $Adj R^2$ , uzima u obzir broj neovisnih varijabli te pomaže u izbjegavanju prekomjernog usklađivanja krivulje (*overfitting*).

Standardna pogreška procjene,  $SEE$ , mjera je točnosti predviđanja regresijskog modela. Vrijednost  $SEE$  ukazuje na prosječnu razliku između stvarne i predviđene vrijednosti koncentracije.

Temeljem podataka danih u tablici 2 može se zaključiti da modeli kojima se opisuje ovisnost koncentracije matične otopine u ispitivanom temperaturnom rasponu izvrsno odgovaraju eksperimentalnim podacima, s visokom vrijednošću  $R^2$  ( $R^2 > 0,9$ ) i niskom

standardnom pogreškom procjene te se navedeni modeli mogu koristiti za izračun koncentracije matične otopine pri određenoj procesnoj temperaturi.

Kako bi se usporedile vrijednosti koncentracija otopine za sva tri ispitivana promjera miješala, prikazane su na slici 21, zajedno s vrijednostima topljivosti ispitivane soli. Kako je koncentracija matične otopine do početka nukleacije konstantna, te vrijednosti na dijagramu nisu prikazane.



**Slika 21.** Promjena koncentracije matične otopine u ovisnosti o procesnoj temperaturi za sva tri promjera *SBT* miješala.

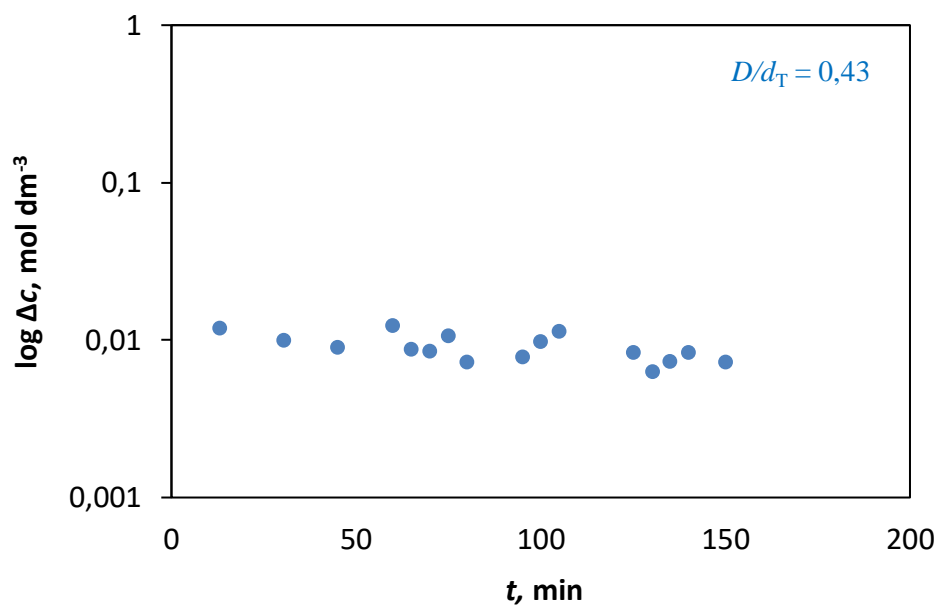
Iz dijagrama se uočava kako pad koncentracije započinje pri najnižoj temperaturi kada se koristi najveće miješalo. Stoga se može reći da povećanjem promjera miješala pad koncentracije započinje na nižim procesnim temperaturama. To nam ukazuje na širinu metastabilne zone koja će biti detaljno opisana u poglavlju 3.3.

Također, na dijagramu se može primijetiti da ukupni profili koncentracija za sva tri promjera miješala imaju sličan trend, prethodno opisan jednadžbama čiji su parametri dani u tablici 3. Analizom rezultata vidljivo je kako su u sustavu s najvećim miješalom koncentracije matične otopine do približno  $T = 20$  °C najveće. Nakon 20 °C, koncentracije otopine slične su za sva tri promjera miješala i nema pravilnosti po kojoj bi se mogao procijeniti utjecaj promjera miješala na koncentraciju matične otopine.

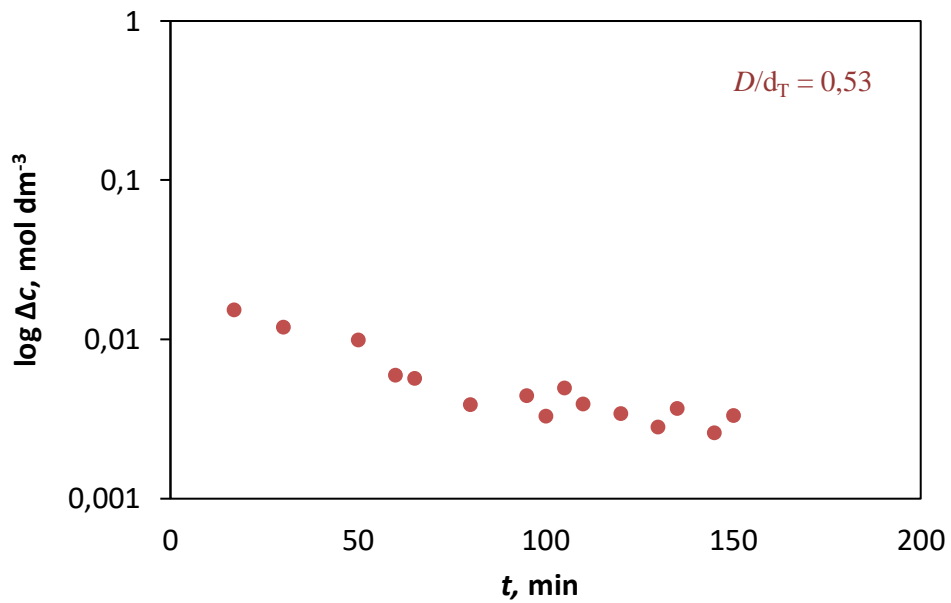
### 3.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti matične otopine tijekom procesnog vremena

Kao što je opisano u poglavlju 1.1., prezasićenost matične otopine pokretačka je sila procesa kristalizacije. Može se iskazati kao apsolutna prezasićenost,  $\Delta c$ , kako je u ovom radu i prikazana. Računa se na temelju podataka o koncentraciji matične otopine i topljivosti soli, korištenjem izraza (1).

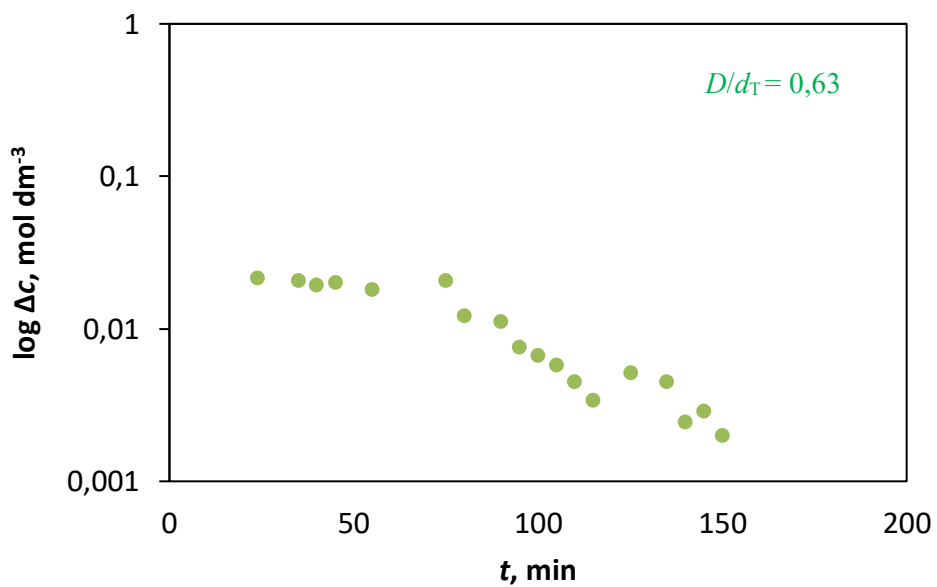
Promjena apsolutne prezasićenosti matične otopine s procesnim vremenom od trenutka nukleacije za sva tri ispitivana promjera miješala prikazana je na slikama 22, 23 i 24.



*Slika 22.* Promjena apsolutne prezasićenosti otopine s vremenom u sustavu sa *SBT* miješalom promjera  $D/d_T = 0,43$ .



**Slika 23.** Promjena apsolutne prezasićenosti otopine s vremenom u sustavu sa *SBT* miješalom promjera  $D/d_T = 0,53$ .



**Slika 24.** Promjena apsolutne prezasićenosti otopine s vremenom u sustavu sa *SBT* miješalom promjera  $D/d_T = 0,63$ .



S obzirom na to da miješanje i ultrazvučno djelovanje nemaju utjecaj na rast prezasićenosti koji se odvija do početka nukleacije, ono nije prikazano na dijagramu. Naime, brzina hlađenja i topljivost soli jedini su čimbenici koji utječu na rast prezasićenosti, što je potvrđeno u prethodnim ispitivanjima.<sup>31</sup>

Iz prikazanih grafova može se uočiti da maksimalna prezasićenost u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem raste s porastom promjera miješala. Odnosno, nukleacija je u sustavu s najmanjim miješalom započela pri nižoj prezasićenosti tj. ranije u procesnom vremenu.

Kako bi se odredila brzina promjene prezasićenosti matične otopine, korištena je naredba *SLOPE* u *Microsoft Excel* - u. Ona računa nagib pravca linearne regresije kroz skup točaka podataka zadanih argumentima „poznati y“ i „poznati x“.

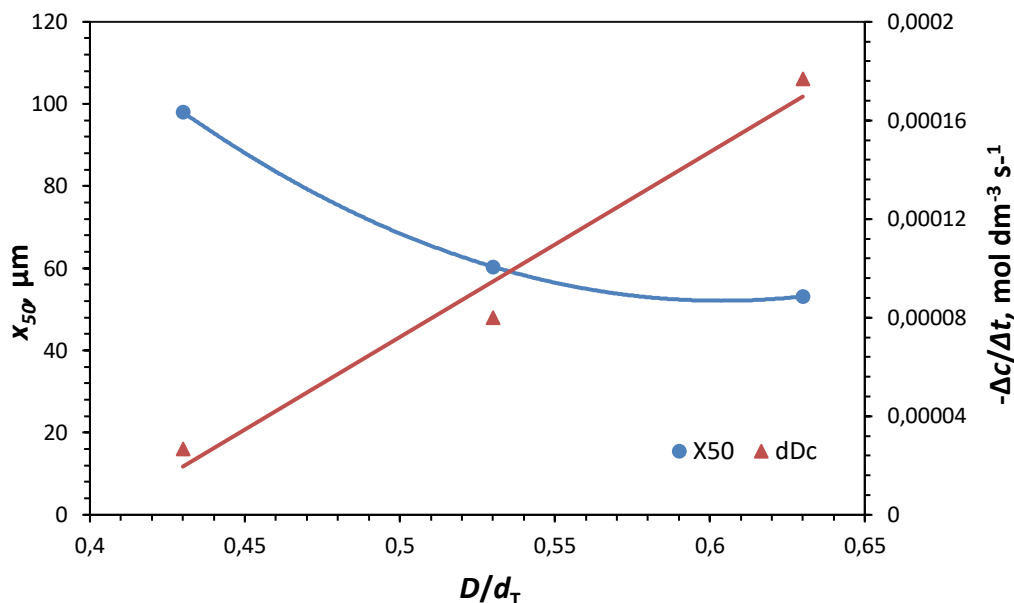
Apsolutne vrijednosti brzine pada prezasićenosti u ovisnosti o promjeru miješala dane su u tablici 3.

**Tablica 3.** Vrijednosti brzine pada prezasićenosti u ovisnosti o promjeru miješala

$D/d_T$	$\Delta c_{\max}, \text{ mol dm}^{-3}$	$\left  \frac{\Delta c}{\Delta t} \right  \cdot 10^5, \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0,43	0,012	2,69
0,53	0,018	8,00
0,63	0,022	17,70

Temeljem dobivenih podataka može se zaključiti da povećanjem promjera miješala apsolutna vrijednost nagiba pravca raste i ukazuje na to da prezasićenost u sustavu brže pada što je promjer miješala veći, tj. što je maksimalna apsolutna prezasićenost veća.

Iako analiza finalnog produkta nije bila cilj ovog rada, razmotrena je veza brzine promjene prezasićenosti otopine i veličine kristala. Iz kumulativnih krivulja, koje su određene u ranijem istraživanju<sup>32</sup> pri jednakim procesnim uvjetima, odnosno pri sva tri promjera miješala, određen je medijan raspodjele,  $x_{50}$ . Ova vrijednost odgovara veličini čestice od koje je u analiziranom kolektivu 50% manjih čestica, odnosno 50% većih čestica.<sup>20</sup>



**Slika 25.** Promjena medijana raspodjele i brzine promjene prezasićenosti u ovisnosti o promjeru miješala.

Na slici 25 prikazani su dobiveni podaci ispitivanja provedenog za sva tri promjera miješala. Iz dijagrama je vidljivo da su u sustavu s najmanjim miješalom, gdje je brzina promjene prezasićenosti bila najmanja, dobiveni kristali najvećeg promjera. Odnosno, pri upotrebi najvećeg miješala brzina promjene prezasićenosti bila je najveća, a kristali koji su u konačnici dobiveni bili su najmanji. Zbog sporijeg pada prezasićenosti u sustavu s manjim promjerom miješala, može se očekivati da će kristali koji su rasli u takvim uvjetima na kraju biti i manje aglomerirani, što će se detaljno istražiti u budućim istraživanjima.

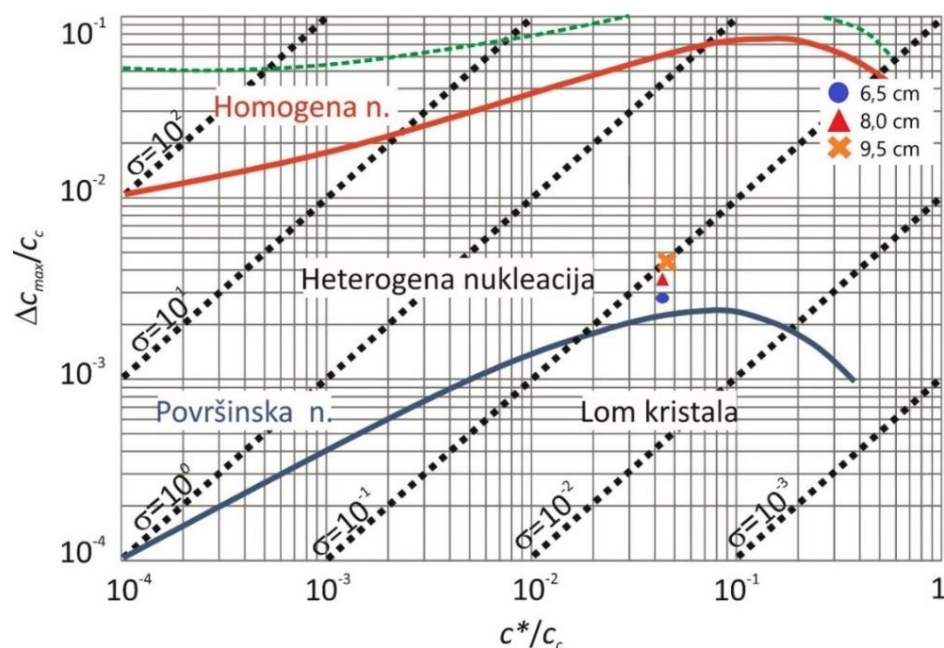
Kako bi se sagledala potencijalna veza između veličine kristala finalnog produkta i brzine promjene prezasićenosti otopine, određen je koeficijent korelacije provedbom linearne regresije. On iskazuje u kolikoj mjeri su promjene vrijednosti dviju varijabli povezane tj. ukazuje na stupanj povezanosti među njima. U ovom slučaju iznosio je  $r = -0,952$ . Dobivena vrijednost ukazuje na izvrsnu povezanost među varijablama, a predznak koeficijenta korelacije je negativan što znači da porast vrijednosti jedne varijable uzrokuje pad vrijednosti druge varijable.

Iako dobivena vrijednost koeficijenta korelacije ukazuje na izvrsnu povezanost dviju varijabli, veza između veličine kristala i brzine promjene prezasićenosti nije statistički

značajna i ne može se tumačiti, što nam dokazuje vrijednost  $p = 0,198$ . Da bi povezanost tih dviju varijabli bila statistički značajna uvjet je da je  $p < 0,05$ . Iako se rezultati dobiveni u ovoj studiji slučaja (eng. *case study*) ne mogu generalizirati, svakako ukazuju na potencijalnu povezanost između varijabli, koju je potrebno uzeti u obzir u budućim istraživanjima. Dakle, kako bi koeficijent korelacije bio značajan potrebna su ispitivanja pri više različitih promjera miješala u svrhu prikupljanja većeg broja podataka što u ovom istraživanju nije bilo moguće zbog ograničenja na aparaturi.

### 3.3. Utjecaj promjera miješala na mehanizam nukleacije

Slika 26 prikazuje Mersmannov kriterij kojim se utvrđuje mehanizam početka nukleacije u trima sustavima u kojima je istovremeno primijenjena pulsna sonifikacija i mehaničko miješanje s tri različita promjera miješala. Osnovni podaci koji služe za određivanje mehanizma nukleacije su širina metastabilne zone i topljivost soli pri temperaturi nukleacije. U poglavlju 2.2.3. detaljno je opisan način određivanja mehanizma nukleacije.



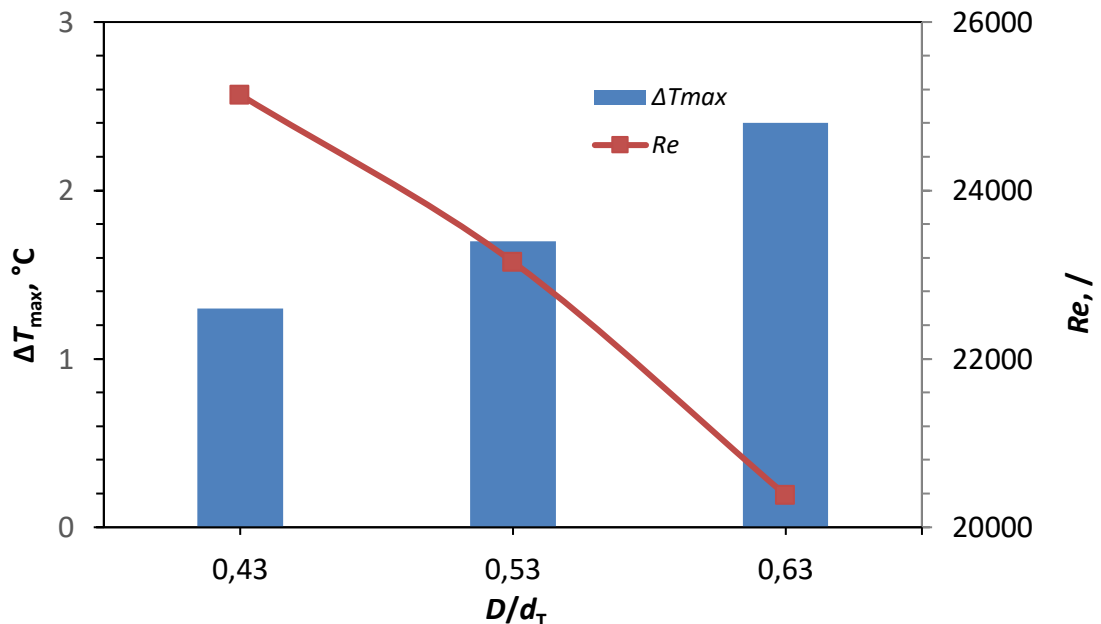
**Slika 26.** Dominantni nukleacijski mehanizam pri različitim promjerima miješala u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Rezultati pokazuju da je kod svih ispitivanih uvjeta nukleacija započela primarnim heterogenim mehanizmom. Takav rezultat se očekivao zbog toga što se u ispitivanju nije provodila cijepljena kristalizacija, čime se mogla isključiti mogućnost da će započeti mehanizmom sekundarne nukleacije, a ultračiste uvjete koji su potrebni za odvijanje homogene nukleacije nije bilo moguće postići.

### 3.4. Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem

Širina metastabilne zone obuhvaća područje prezasićenosti otopine pri kojoj je mala vjerojatnost spontane nukleacije i ubraja se u najznačajnije parametre za izvedbu procesa kristalizacije.

U ovom radu širina metastabilne zone određena je vizualnom metodom, koja je opisana u poglavlju 2.2.3., te je izražena kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{max}$  (5). Na slici 27 prikazan je utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone i  $Re$  značajku u kristalizadoru s ultrazvučnim djelovanjem i mehaničkim miješanjem.



Slika 27. Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone i  $Re$  značajku.

Kako bi se širina metastabilne zone povezala s hidrodinamičkim uvjetima koji vladaju u sustavu, a koji su ostvareni primjenom miješala triju navedenih promjera, na dijagramu su prikazane i vrijednosti  $Re$  značajki. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se metastabilna zona širi s povećanjem promjera miješala, odnosno da nukleacija započinje na nižim temperaturama. Istovremeno, vrijednost  $Re$  značajke pada. Naime, što je promjer miješala veći to je brzina vrtnje, nužna za ostvarivanje stanja potpune suspenzije, bila manja, a samim time i vrijednost  $Re$  značajke (prikazane su u tablici 1). Uslijed toga, smanjuje se intenzitet turbulencije u sustavu.

Poznato je da uslijed mehaničkog djelovanja na otopinu dolazi do ranije nukleacije, odnosno do suženja metastabilne zone. Pri većem intenzitetu turbulencije, povećava se vjerojatnost da ioni otopljene tvari dođu u kontakt te formiraju nukleus kritične veličine koji je presudan za početak nukleacije.<sup>33</sup> Dobiveni podaci prikazani na slici 27 ukazuju na to da u ispitivanim uvjetima povećanje  $Re$  značajke rezultira užom metastabilnom zonom i ranijim početkom nukleacije što je u skladu s ranije provedenim istraživanjima.

Međutim, hidrodinamički uvjeti u sustavu ne mogu se razmatrati samo na makro skali, razmatranjem vrijednosti  $Re$  značajke, već je strujanje nužno analizirati i na mikro skali miješanja. Stoga, u ovom radu sagledan je utjecaj promjera mikrovrtloga na širinu metastabilne zone.

Kako bi se procijenio promjer mikrovrtloga potrebno je sagledati ukupnu snagu privedenu u sustavu. Ukupna snaga koja se uvodi u sustav potječe od snage ultrazvuka i snage mehaničkog miješanja.

Utrošak snage mehaničkog miješanja,  $P_m$ , određen je iz izraza:

$$P_m = 2\pi \cdot N_{JS} \cdot \tau \quad (15)$$

gdje je:

$N_{JS}$  – brzina vrtnje miješala [ $\text{o. s}^{-1}$ ],

$\tau$  – zakretni moment.

Snaga koja je u sustav privedena ultrazvučnim djelovanjem,  $P_{UZV}$ , određena je iz promjene osjetne topline sustava prema izrazu:

$$P_{UZV} = \frac{Q}{t} = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_k - T_p)}{t} \quad (16)$$

gdje je:

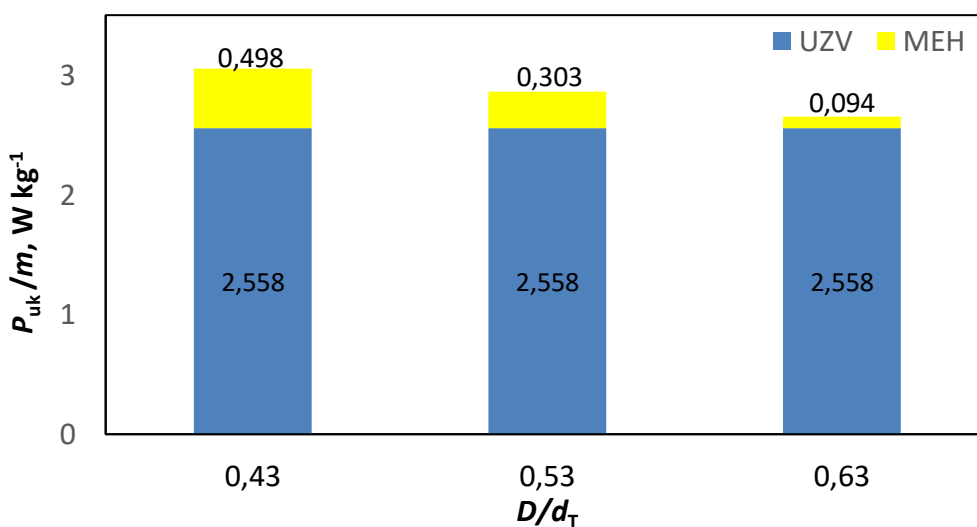
$m$  – masa suspenzije [kg],

$c_p$  – specifični toplinski kapacitet otopine boraksa zasićene na 30 °C [J kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>],

$T_p$  – temperatura matične otopine neposredno prije primjene ultrazvuka [°C],

$T_k$  – konačna temperatura matične otopine [°C].

Utjecaj promjera miješala na promjenu utroška snage po jedinici mase suspenzije u sustavu, prikazan je na slici 28.



**Slika 28.** Utjecaj promjera miješala na utrošak snage po jedinici mase suspenzije pri stanju potpune suspenzije.

Iz prikaza je vidljivo da snaga ultrazvučnog djelovanja ne ovisi o promjeru miješala te je njezina vrijednost jednaka za sva tri ispitivana promjera miješala. Prema tome, može se zaključiti da je promjena ukupne snage rezultat promjene utroška snage uslijed mehaničkog miješanja,  $P_m$ , koja prema izrazu (15) direktno ovisi o brzini vrtnje miješala,  $N_{JS}$ .

Kao što je prethodno navedeno, povećanjem promjera miješala smanjuje se iznos minimalne brzine vrtnje potrebne za ostvarivanje stanja potpune suspenzije  $N_{JS}$ , a samim time smanjuje se i ukupna snaga u sustavu. Prema tome, očekuje se da će se povećati promjer mikrovrtloga,  $\lambda$ , prema izrazu:

$$\lambda = \left( \frac{\mu^3 \cdot V}{P_{UK} \cdot \rho^2} \right)^{0,25} \quad (17)$$

Izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 4.

**Tablica 4.** Utjecaj promjera miješala na veličinu mikrovrtloga

$D/d_T$	$P_{uk}, W$	$\lambda \cdot 10^5, m$	$\Delta T_{max}, ^\circ C$
0,43	8,33	2,22	1,30
0,53	7,80	2,26	1,70
0,63	7,23	2,30	2,40

Ukoliko se u obzir uzmu podaci o širini metastabilne zone, iz tablice 4 može se uočiti da se ona naizgled širi s povećanjem promjera mikrovrtloga, odnosno, što je mikrovrtlog manji, metastabilna zona je uža. Kako bi mogli zaključiti o potencijalnoj povezanosti širine metastabilne zone i promjera mikrovrtloga, linearnom regresijom određen je koeficijent korelacije koji iznosi  $r = 0,976$  i njegova pripadna vrijednost  $p$  koja iznosi  $p = 0,099$ . Iako vrijednost koeficijenta korelacije ukazuje na to da postoji jaka povezanost između te dvije varijable, u ovom slučaju ne mogu se donijeti pouzdani zaključci o njihovoj povezanosti s obzirom na to da je vrijednost  $p > 0,05$ . Međutim, slična veza između tih dviju varijabli pokazana je i u prethodnim istraživanjima<sup>8</sup> stoga bi se moglo zaključiti da povezanost vjerojatno postoji, ali za pouzdane zaključke potrebno je prikupiti veći broj podataka u budućim istraživanjima.

## 4. ZAKLJUČCI

Na temelju eksperimentalnih podataka dobivenih ispitivanjem utjecaja promjera *SBT* miješala na kinetiku nukleacije tijekom sonokristalizacije boraksa uz pulsno djelovanje ultrazvuka ( $A = 20 \%$ ,  $P = 20 \%$ ), mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Iz rezultata prikazanih na  $c - T$  dijagramu, uočava se da pri svim ispitivanim procesnim uvjetima profili promjene koncentracije imaju sličan trend. Naime, na temperaturama nižim od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , koncentracije otopine slične su za sva tri promjera miješala i nema pravilnosti po kojoj bi se mogao sa sigurnošću procijeniti utjecaj promjera miješala na koncentraciju matične otopine. Iznad  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  koncentracija matične otopine veća je za sustav u kojem je primijenjeno miješalo najvećeg promjera.
- U ispitivanim procesnim uvjetima, s povećanjem primijenjenih promjera miješala, do pada koncentracije otopine boraksa uslijed početka nukleacije dolazi kasnije, odnosno pri nižim procesnim temperaturama.
- Također, uočava se da s povećanjem promjera miješala raste iznos maksimalne apsolutne prezasićenosti. Primjenom najvećeg miješala nukleacija započinje pri većoj prezasićenosti nego u sustavu gdje je korišteno manje miješalo.
- Primjenom Mersmannovog kriterija utvrđeno je kako je pri svim ispitivanim uvjetima nukleacija započela mehanizmom primarne heterogene nukleacije.
- Nakon početka nukleacije, brzina promjene prezasićenosti matične otopine raste s porastom promjera miješala. Također, rezultati ispitivanja ukazuju na to da se pri većoj brzini promjene prezasićenosti dobivaju manji kristali. Međutim, izvrsna korelacija između tih dviju varijabli nije statistički značajna, stoga je potrebno izvršiti veći broj ispitivanja kako bi se mogli donijeti pouzdaniji zaključci o njihovoj povezanosti.
- Metastabilna zona se širi s povećanjem promjera miješala što je vjerojatno posljedica nižeg intenziteta turbulencije u sustavu ( $Re$  značajke).
- Snaga koja je privedena u sustavu uslijed mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja, pada s porastom promjera miješala. Smanjenjem utroška snage po jedinici mase suspenzije povećava se promjer mikrovtloga. Istovremeno, dolazi do širenja metastabilne zone. Iako koeficijent korelacije ukazuje na izvrsnu



povezanost tih dviju varijabli, on nije statistički značajan i ne može se tumačiti. Međutim, slična veza između tih dviju varijabli pokazana je i u prethodnim istraživanjima stoga bi se moglo zaključiti da povezanost vjerojatno postoji, ali za pouzdane zaključke potrebno je prikupiti veći broj podataka u budućim istraživanjima.

## 5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

### Simboli

$A$  – amplituda ultrazvuka [%],

$B$  – brzina hlađenja otopine [ $^{\circ}\text{C h}^{-1}$  ],

$c$  – koncentracija otopine [ $\text{kmol m}^{-3}$  ],

$C$  – udaljenost miješala od dna kristalizatora [m],

$c^*$  – ravnotežna topljivost [ $\text{kmol m}^{-3}$  ],

$c_c$  – množinska gustoća kristala [ $\text{kmol m}^{-3}$  ],

$c_p$  – specifični toplinski kapacitet [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  ],

$c_s$  – koncentracija zasićene otopine [ $\text{kmol m}^{-3}$  ],

$D$  – promjer miješala [m],

$d_t$  – promjer kristalizatora [m],

$f$  – korekcijski faktor [/],

$H$  – visina stupca kapljevine [m],

$m$  – masa suspenzije [kg],

$N$  – brzina vrtnje miješala [ $\text{o. s}^{-1}$  ],

$N_p$  – značajka snage miješanja [/],

$P$  – privedena snaga [W],

$Re$  – Reynoldsova značajka [/],

$S$  – stupanj prezasićenosti [/],

$t$  – vrijeme [s],

$T$  –temperatura nukleacije [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$T_k$  – konačna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$T_p$  – početna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$T^*$  – temperatura zasićenja otopine [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$V$  – volumen matične otopine [ $\text{m}^3$  ],

$V_m$  – molarni volumen [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$  ].

### **Grčka slova**

$\beta$  – širina razbijala vira [m],

$\gamma_m$  – međufazna površinska napetost [ $\text{J m}^{-2}$  ],

$\Delta\mu$  – razlika kemijskih potencijala [ $\text{J mol}^{-1}$  ],

$\Delta c$  – apsolutna prezasićenost [ $\text{kmol m}^{-3}$  ],

$\Delta G_c$  – promjena slobodne Gibbsove energije pri nastajanju nukleusa kritične veličine [J],

$\Delta G_s$  – slobodna energija površine [J],

$\Delta G_v$  – slobodna energija volumena [J],

$\Delta T_{\max}$  – maksimalno postignuto pothlađenje [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$\lambda$  – valna duljina [m],

$\mu_L$  – dinamička viskoznost kapljevine [Pa s],

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

$\tau$  – zakretni moment [N m],

$\varphi$  – značajka funkcije snage [/].

## 6. LITERATURA

---

1. *J. W. Mullin*, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1-594.
2. *A. Čelan, I. Milanović, M. Ćosić, N. Kuzmanić*, Impact of Ultrasound Amplitude on Crystallization of Borax Decahydrate in a Stirred-Batch Crystallizer, *Chem. Eng. Technol.* **44** (2021) 2100-2108, doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.202100275>.
3. *L. Yu, S. M. Reutzel-Edens*, Crystallization Basic Principles, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, **10** (2003) 1697-1702, doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00313-8>.
4. *J. Ulrich, M. J. Jones*, Heat and mass transfer operations-crystallization, *Chemical engineering and chemical process technology*, Vol.2, *Encyclopedia of life support system (EOLSS)*, Oxford, 2006, str. 1-31.
5. *A. Myerson*, Handbook of industrial crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002, str. 1-304.
6. *J. J. De Yoreo, P. G. Vekilov*, Principles of Crystal Nucleation and Growth, *Rev. in Min. and Geochem* **54** (2003) 57–93, doi: <https://doi.org/10.2113/0540057>.
7. *A. Kaćunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
8. *A. Čelan, M. Ćosić, I. Pehneć, N. Kuzmanić*, Influence of impeller diameter on crystal growth kinetics of borax decahydrate in mixed dual impeller batch cooling crystallizer, *Chemical Engineering & Technology* **42** (2019) 788-796, doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800609>.
9. *G. Jones*, Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58-141..
10. *W. Beckman*, Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, str. 7-287.
11. *S. Nalesso, M. J. Bussemakera, R. P. Searb, M. Hodnetc, J. Lee*, A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution, *Ultrasonics Sonochemistry* **57** (2019) 125-138, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.020>.
12. *Lj. Brečević, D. Kralj*, Kinetics and Mechanism of Crystal Growth in Aqueous Systems, u N. Kallay (ur.) *Interfacial Dynamics*, Marcel Dekker, New York, 2000, str. 435-474.
13. *J. van der Graaf*, Sonocrystallization, Nucleation of ammonium sulfate and alfa-lactose monohydrate due to ultrasonic irradiation, Master of Science Thesis, Delft University of Technology, 2011.
14. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborata dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Doktorska disertacija, 2010.
15. *T. W. Richards, A. L. Loomis*, The Chemical Effects of Hight Frequency Sound Waves I. A. preliminary survey, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 3086- 3100, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01411a015>.

- 
16. K. S. Suslick, The Chemical Effects of Ultrasound, *Sci. Am.* **2** (1989) 80-86.
17. <https://www.semanticscholar.org/paper/Sustainable-and-energy-efficient-leaching-of-by-Johansson-Pamidi/1883d87985dc7a8baa26274e04a63106a96cb4e3> (15. 9. 2023.)
18. L. Zhang, B. Wang, J. Tang, Y. Liu, Q. Hua, L. Liu, Determination of the metastable zone and induction period of urea phosphate solution, *Int. J. Chem. React. Eng.* **29** (2019) 164- 168, doi: <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0174>.
19. T. Zhou, C. Tu, Y. Sun, L. Ji, C. Bian, X. Lu, C. Wang, Determination of the metastable zone and induction time of thiourea for cooling crystallization, *Chin. J. Chem. Eng.* **11** (2020) 115-118, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.11.020>.
20. G. Matijašić, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu (2. dio); Mehaničke operacije, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.
21. M. Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb, 2003, str. 1-171.
22. G. Ascanio, B. Castro, E. Galindo, Measurement of power consumption in stirred vessels – A review, *Chemical Engineering Research and Design* **82** (2004) 1282-1290, doi: <https://doi.org/10.1205/cerd.82.9.1282.44164>.
23. M. Ćosić, Tehnološke operacije: Miješanje, Interna skripta, KTF, Split, 2023.
24. N. Zwietering, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 244-253, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85031-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85031-9).
25. J. Y. Elbeyli, Utilization of industrial borax waste (BW) for portland cement production, *Turkic J. Eng. Env. Sci.* **28** (2004) 281-287.
26. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Borax#section=Bionecessity> (5. 9. 2023.)
27. P. Meić-Sidić, Utjecaj tokova u šaržnom kristalizadoru s dvama turbinskim SBT miješalima na širinu metastabilne zone boraksa, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
28. W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 2001, str. 902-941.
29. M. Stojanović, Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje potpune suspenzije kristala boraksa u šaržnom kristalizadoru s hlađenjem, Završni rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2019.
30. D. O'Grady, M. Barrett, E. Casey, B. Glennon, The Effect of Mixing on the Metastable Zone Width and Nucleation Kinetics in the Anti-Solvent Crystallization of Benzoic Acid, *Chem. Eng. Res. Des.* **85** (2007) 945-952, doi: <https://doi.org/10.1205/cherd06207>.
31. G. Yang, M. Louhi-Kultanen, Z. Sha, N. Kubota, J. Kallas, A Model for Prediction of Supersaturation Level in Batch Cooling Crystallization, *J. Chem. Eng. Japan* **39** (2006) 426- 436, doi: <https://doi.org/10.1252/jcej.39.426>.
32. T. Dolonga, Utjecaj promjera SBT miješala na granulometrijska svojstva finalnog produkta šaržne sonokristalizacije boraksa, Završni rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2023.

---

33. *Y. H. Kim, K. Lee, K. K. Koo, Y. G. Shul, S. Haam*, Comparison Study of Mixing Effect on Batch Cooling Crystallization of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) Using Mechanical Stirrer and Ultrasound Irradiation, *Cryst. Res. Technol.* **37** (2002) 928-944, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200209\)37:9%3C928::AID-CRAT928%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200209)37:9%3C928::AID-CRAT928%3E3.0.CO;2-R).