

# UTJECAJ PROMJERA SBT MIJEŠALA NA GRANULOMETRIJSKA SVOJSTVA FINALNOG PRODUKTA ŠARŽNE SONOKRISTALIZACIJE BORAKSA

---

Đolonga, Tamara

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:167:127931>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ PROMJERA *SBT* MIJEŠALA NA GRANULOMETRIJSKA  
SVOJSTVA FINALNOG PRODUKTA ŠARŽNE  
SONOKRISTALIZACIJE BORAKSA**

**ZAVRŠNI RAD**

**TAMARA ĐOLONGA**

**Matični broj: 1498**

**Split, srpanj 2023.**



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

**UTJECAJ PROMJERA *SBT* MIJEŠALA NA**  
**GRANULOMETRIJSKA SVOJSTVA FINALNOG PRODUKTA**  
**ŠARŽNE SONOKRISTALIZACIJE BORAKSA**

**ZAVRŠNI RAD**

**TAMARA ĐOLONGA**

**Matični broj: 1498**

**Split, srpanj 2023.**

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

**INFLUENCE OF *SBT* IMPELLER DIAMETER ON  
GRANULOMETRIC PROPERTIES OF THE FINAL PRODUCT OF  
BATCH SONOCRYSTALLIZATION OF BORAX**

**BACHELOR THESIS**

**TAMARA ĐOLONGA**

**Parent number: 1498**

**Split, July 2023**

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti  
Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo  
Mentor: prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

UTJECAJ PROMJERA *SBT* MIJEŠALA NA GRANULOMETRIJSKA SVOJSTVA FINALNOG  
PRODUKTA ŠARŽNE SONOKRISTALIZACIJE BORAKSA

Tamara Đolonga, 1498

**Sažetak:** U radu je ispitan utjecaj promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva kristala boraksa dobivenih šaržnom kristalizacijom s ultrazvučnim djelovanjem i istovremenim mehaničkim miješanjem. Kristalizacija se provodila postupkom kontroliranog hlađenja matične otopine brzinom od  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  pri amplitudi i pulsu ultrazvučnog djelovanja od 20%. Kako bi se sagledao utjecaj promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva dobivenih kristala, ispitivanja su se provodila s tri različita promjera *SBT* miješala ( $D/d_T = 0,43; 0,53; 0,63$ ), pri čemu su brzine vrtnje tih miješala odgovarale minimalnoj brzini potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije ( $N = N_{JS}$ ). Granulometrijska analiza finalnog produkta izvršena je metodom laserske difrakcije. Rezultati analiza ukazuju na monomodalnu raspodjelu veličina dobivenih kristala boraksa za sva tri primijenjena promjera *SBT* miješala. Povećanjem promjera *SBT* miješala raste udio finijih frakcija u uzorku, te se općenito smanjuju vrijednosti medijana raspodjele i srednjeg volumnog promjera kristala. Smanjenje veličine kristala direktno se odražava na povećanje njihove specifične površine. Vrijednosti širine raspodjele i koeficijenta varijacije ukazuju na užu širinu raspodjele pri korištenju manjeg promjera *SBT* miješala. Dobiveni rezultati u uskoj su vezi s hidrodinamičkim uvjetima u kristalizatoru koje generiraju korištena miješala, kao i načinom djelovanja ultrazvuka.

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, ultrazvuk, promjer miješala, boraks, granulometrijska svojstva

**Rad sadrži:** 57 stranica, 35 slika, 1 tablica, 22 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

- |                                      |             |
|--------------------------------------|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Antonija Čelan       | član        |
| 3. prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić      | 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 Technology  
Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences  
Scientific field: Chemical Engineering  
Mentor: PhD Nenad Kuzmanić, Full Prof.

### INFLUENCE OF *SBT* IMPELLER DIAMETER ON GRANULOMETRIC PROPERTIES OF THE FINAL PRODUCT OF BATCH SONOCRYSTALLIZATION OF BORAX

Tamara Đolonga, 1498

**Abstract:** The study examined the influence of the *SBT* impeller diameter on the granulometric properties of borax crystals obtained through batch crystallization with simultaneous ultrasonic irradiation and mechanical mixing. The crystallization was conducted by cooling the mother solution at a rate of  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  in the crystallizer with an ultrasonic irradiation amplitude and pulse of 20%. To examine the influence of the *SBT* impeller diameter on the granulometric properties of borax crystals, tests were conducted with three different impeller diameters ( $D/d_T = 0.43, 0.53, 0.63$ ). The impeller speed corresponded to the minimum speed required to achieve complete suspension ( $N = N_{JS}$ ). The granulometric analysis of the final product was performed using the laser diffraction method. The results indicate a monomodal distribution of borax crystal sizes for all three applied *SBT* impeller diameters. As the *SBT* impeller diameter increased, the proportion of finer fractions increased, and overall the median and mean volume diameter of borax crystals decreased. The reduction in the size of the obtained crystals reflects an increase in the specific surface area of the crystals. The distribution width and coefficient of variation values indicate the narrower distribution width for the smaller applied *SBT* impeller diameter. The obtained results are closely related to the hydrodynamic conditions in the crystallizer generated by the used impellers, as well as the mode of ultrasonic irradiation.

**Keywords:** batch crystallization, ultrasound, impeller diameter, borax, granulometric properties

**Thesis contains:** 57 pages, 35 figures, 1 table, 22 references

**Original in:** Croatian

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

- |                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| 1. PhD Miroslav Labor, Assoc. Prof.  | chair person |
| 2. PhD Antonija Čelan, Assist. Prof. | member       |
| 3. PhD Nenad Kuzmanić, Full Prof.    | 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 prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića i uz pomoć doc. dr. sc. Antonije Čelan i izv. prof. dr. sc. Marije Ćosić, u razdoblju od travnja do srpnja 2023. godine.*



*Od srca zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na predanosti, posvećenom vremenu i neizmjernoj pomoći tijekom izrade ovog rada.*

*Zahvale upućujem i doc. dr. sc. Antoniji Čelan i izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na pomoći i brojnim savjetima tijekom praktičnog dijela ovog rada.*

*Najveće hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci, strpljenju i razumijevanju.*

## ZADATAK

1. Provesti sonokristalizaciju boraksa u šaržnom kristalizatoru postupkom kontinuiranog hlađenja matične otopine zadanom brzinom ( $b_H = 6 \text{ C h}^{-1}$ ) pri amplitudi i pulsu ultrazvučnog djelovanja od 20%.
2. Miješanje matične otopine potrebno je izvoditi istovremenom uporabom ultrazvuka i mehaničkog miješanja pri kritičnoj brzini vrtnje miješala ( $N = N_{IS}$ ). Tijekom eksperimenta koristiti tri različita promjera *SBT* miješala, kako bi se ispitao utjecaj promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva finalnog produkta sonokristalizacije. Granulometrijsku analizu provesti metodom laserske difrakcije.
3. Iz rezultata granulometrijske analize sagledati utjecaj promjera *SBT* miješala na funkciju gustoće raspodjele i kumulativnu funkciju finalnog produkta sonokristalizacije boraksa te karakteristične veličine koje se iz njih mogu odrediti (*mod*,  $x_{\min}$ ,  $x_{\max}$ , širina raspodjele, *CV*).
4. Ispitati utjecaj promjera korištenih *SBT* miješala na vrijednosti specifične površine kristala nastalih sonokristalizacijom.

## SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva kristala boraksa dobivenih šaržnom kristalizacijom s ultrazvučnim djelovanjem i istovremenim mehaničkim miješanjem. Kristalizacija se provodila postupkom kontroliranog hlađenja matične otopine brzinom od  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  pri amplitudi i pulsul ultrazvučnog djelovanja od 20%. Kako bi se sagledao utjecaj promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva dobivenih kristala, ispitivanja su se provodila s tri različita promjera *SBT* miješala ( $D/d_T = 0,43; 0,53; 0,63$ ), pri čemu su brzine vrtnje tih miješala odgovarale minimalnoj brzini potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije ( $N = N_{JS}$ ). Granulometrijska analiza finalnog produkta izvršena je metodom laserske difrakcije. Rezultati analiza ukazuju na monomodalnu raspodjelu veličina dobivenih kristala boraksa za sva tri primijenjena promjera *SBT* miješala. Povećanjem promjera *SBT* miješala raste udio finijih frakcija u uzorku, te se općenito smanjuju vrijednosti medijana raspodjele i srednjeg volumnog promjera kristala. Smanjenje veličine kristala direktno se odražava na povećanje njihove specifične površine. Vrijednosti širine raspodjele i koeficijenta varijacije ukazuju na užu širinu raspodjele pri korištenju manjeg promjera *SBT* miješala. Dobiveni rezultati u uskoj su vezi s hidrodinamičkim uvjetima u kristalizatoru koje generiraju korištena miješala, kao i načinom djelovanja ultrazvuka.

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, ultrazvuk, promjer miješala, boraks, granulometrijska svojstva

## SUMMARY

The study examined the influence of the *SBT* impeller diameter on the granulometric properties of borax crystals obtained through batch crystallization with simultaneous ultrasonic irradiation and mechanical mixing. The crystallization was conducted by cooling the mother solution at a rate of  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  in the crystallizer with an ultrasonic irradiation amplitude and pulse of 20%. To examine the influence of the *SBT* impeller diameter on the granulometric properties of borax crystals, tests were conducted with three different impeller diameters ( $D/d_T = 0.43, 0.53, 0.63$ ). The impeller speed corresponded to the minimum speed required to achieve complete suspension ( $N = N_{JS}$ ). The granulometric analysis of the final product was performed using laser diffraction method. The results indicate a monomodal distribution of borax crystal sizes for all three applied *SBT* impeller diameters. As the *SBT* impeller diameter increased, the proportion of finer fractions increased, and overall the median and mean volume diameter of borax crystals decreased. The reduction in the size of the obtained crystals reflects an increase in the specific surface area of the crystals. The distribution width and coefficient of variation values indicate the narrower distribution width for the smaller applied *SBT* impeller diameter. The obtained results are closely related to the hydrodynamic conditions in the crystallizer generated by the used impellers, as well as the mode of ultrasonic irradiation.

**Keywords:** batch crystallization, ultrasound, impeller diameter, borax, granulometric properties

# SADRŽAJ

UVOD.....	2
1. OPĆI DIO .....	4
1.1. Kristalizacija.....	5
1.2. Ultrazvučna kristalizacija .....	9
1.2.1. Osnovne karakteristike ultrazvuka.....	10
1.2.1.1. Ultrazvučna kavitacija .....	12
1.2.2. Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije .....	14
1.3. Miješanje u sustavima čvrsto-kapljevito .....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta .....	22
2.2. Provedba šaržne sonokristalizacije boraksa .....	27
2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa.....	27
2.2.2. Granulometrijska analiza finalnog produkta sonokristalizacije.....	28
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	30
3.1. Uvodne naznake uz rezultate i raspravu .....	31
3.2. Utjecaj promjera <i>SBT</i> miješala na funkciju gustoće raspodjele i kumulativnu funkciju finalnog produkta sonokristalizacije boraksa .....	33
3.3. Utjecaj promjera <i>SBT</i> miješala na određene statističke veličine finalnog produkta sonokristalizacije boraksa.....	47
4. ZAKLJUČAK.....	52
5. LITERATURA.....	55

**UVOD**

Kristalizacija kao operacija se svrstava u grupaciju separacijskih tehnoloških operacija. Primjenjuje se u cilju izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz matične otopine. Njena primjena bila je uglavnom usmjerena na proizvodnju većih količina kemikalija određenog stupnja čistoće. Međutim, u posljednje vrijeme zbog relativno niskih proizvodnih troškova, kao i mogućnosti prilagodbe tržišnim zahtjevima, kristalizacija postaje veoma zastupljena u kemijskoj industriji kod finalne obrade brojnih proizvoda.

U skladu s Nielsenovom teorijom<sup>1</sup> proces kristalizacije započinje nukleacijom, zatim se nastavlja rastom nukleusa i formiranjem kristala, a završava starenjem samih kristala. Da bi se kristalizacija odvijala sustav se mora dovesti u stanje prezasićenosti, a jedan od načina postizanja tog stanja u šaržnom kristalizatoru je kontinuirano hlađenje zasićene matične otopine. Poznato je da stupanj prezasićenosti matične otopine utječe na pojavu i brzinu nukleaciju, rast kristala te na karakteristike nastalih kristala kao što su oblik, veličina i morfološka svojstva.

U posljednje vrijeme je sve učestalija primjena ultrazvučne energije pri odvijanju procesa kristalizacije. U tom slučaju se govori o tzv. sonokristalizaciji. Utvrđeno je da se ultrazvučnim djelovanjem na matičnu otopinu može značajno utjecati na kinetiku ovog procesa, odnosno na širinu metastabilne zone, kao i na promjene prezasićenosti sustava tijekom procesnog vremena. Drugim riječima, primjenom ultrazvučnog djelovanja u procesu kristalizacije, moguće je osigurati veću kontrolu procesa, dobivanje visokokvalitetnih kristala s poboljšanim karakteristikama, te visoku reproduktivnost rezultata.

S obzirom na to da se kristalizacija odvija u suspenziji na njenu učinkovitost u velikoj mjeri utječe i provedba operacije mehaničkog miješanja. Neophodno je u kristalizatoru osigurati stanje potpune suspenzije odgovarajućom brzinom vrtnje miješala čime se ostvaruje maksimalna međufazna površina, odnosno intenziviraju prijenosne pojave u sustavu.

Upravo zbog navedenih razloga, u ovom radu je sagledan utjecaj istovremenog ultrazvučnog djelovanja i mehaničkog miješanja na proces šaržne kristalizacije boraksa. Detaljno je ispitan utjecaj promjera radijalnog *SBT* miješala na granulometrijska svojstva

finalnog produkta kada se sonokristalizacija izvodi pri amplitudi ultrazvuka od 20%, ali i njegovom pulsnom djelovanju od 20%.

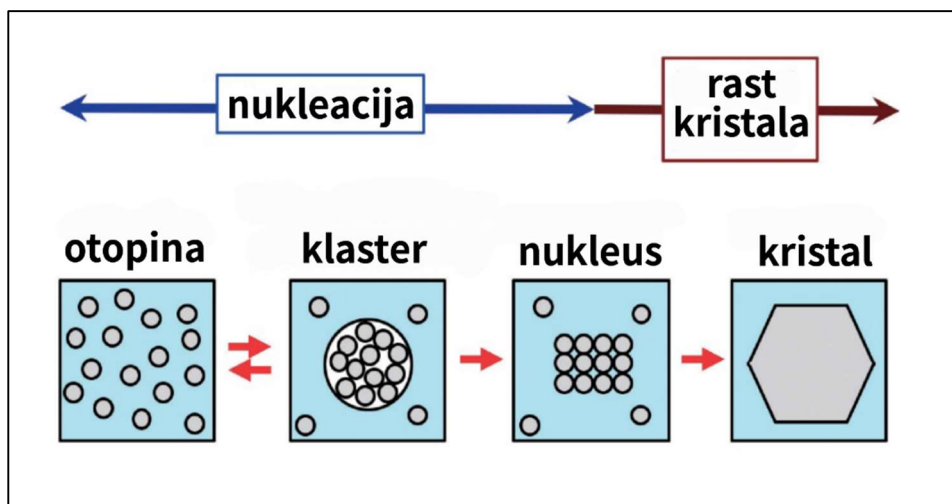


## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Kristalizacija

Kristalizacija je proces koji se provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevitih, plinovitih ili čvrstih smjesa. Ova operacija se primjenjuje u raznim područjima kemijskog procesnog inženjerstva, uključujući proizvodnju kemikalija, pročišćavanje krajnjih proizvoda i uporabu vrijednih materijala. Jedna od glavnih prednosti kristalizacije je mogućnost dobivanja izrazito čistih produkta željenih karakteristika uz relativno nisku energetska potrošnju. Proces kristalizacije se temelji na principima prijenosa tvari i energije te značajno ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tvari koja kristalizira te uvjetima provođenja procesa.

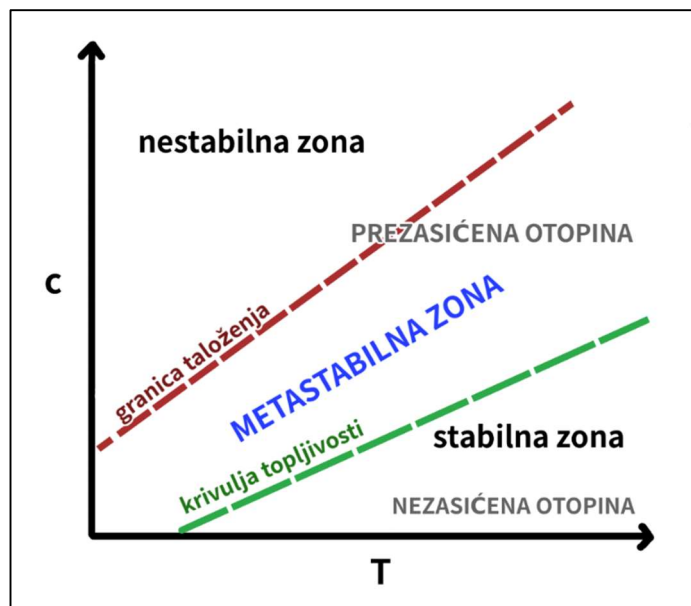
Kristalizacija iz otopina odvija se kroz dvije međufaze. Prva faza je nukleacija pri kojoj dolazi do izdvajanja čvrste faze iz homogene otopine. Potom slijedi rast formiranih nukleusa, odnosno kristala. Cijela operacija završava tzv. starenjem kristala pri čemu nastali kristali poprimaju svoju konačnu formu.



*Slika 1.* Proces nastanka kristala iz matične otopine.

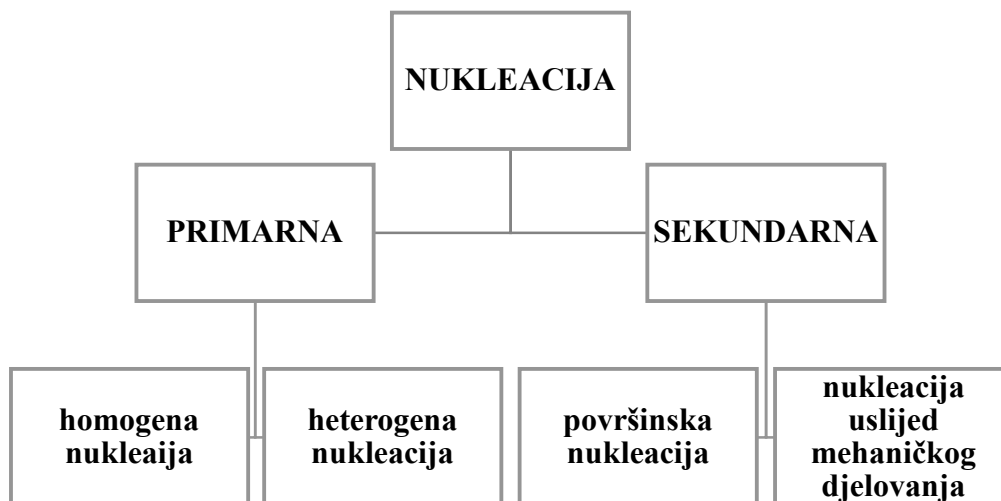
Pokretačka sila cijelog procesa je prezasićenosti matične otopine. Naime, termodinamičko stanje sustava ovisi o ravnotežnom odnosu otapala i otopljene tvari. U ravnotežnom stanju otopljena je maksimalna količina tvari u određenoj količini otapala pri danoj temperaturi i otopina je u stanju zasićenja. Kako bi proces kristalizacije započeo, potrebno je u sustavu osigurati neravnotežno stanje, odnosno stanje prezasićenosti. Prezasićenost sustava se može postići na nekoliko načina od kojih su najučestaliji hlađenje ili isparavanje matične otopine te postizanje prezasićenosti pomoću kemijske reakcije.<sup>2</sup>

Za prezasićene otopine karakteristično je postojanje metastabilne i potpuno nestabilne zone. Metastabilna zona predstavlja područje prezasićenosti unutar kojeg je vrlo mala vjerojatnost spontane nukleacije.



*Slika 2.* Metastabilna zona.

U nestabilno-prezasićenoj otopini dolazi do spontane nukleacije koja predstavlja prvi korak izdvajanja čvrste faze iz prezasićene otopine. Neravnotežna prezasićena otopina u nastoji postići ravnotežno stanje te izdvaja višak otopljene tvari u kristalnoj formi. U tom procesu se ioni ili molekule iz otopine udružuju u nakupine, klastere, koji daljnjim rastom stvaraju nukleuse, osnovu za formiranje kristala.



**Slika 3.** Osnovni mehanizmi nukleacije.

Energetski najosjetljiviji stupanj cijelog procesa kristalizacije je nukleacija kojom započinje izdvajanje čvrste faza iz prezasićene otopine. Ona može biti kategorizirana kao primarna i sekundarna (*slika 3*). Ona primarna se dodatno dijeli na homogenu i heterogenu, ovisno nastaju li nukleusi u idealno čistoj otopini ili u relativno kontaminiranoj otopini (uz prisustvo stranih čestica). U homogenoj ultračistoj otopini ioni se sudaraju tvoreći nakupine osnovnih molekula. Mehanizam početka nukleacije ovisi o stupnju prezasićenosti. U homogenim otopinama je visoka energetska barijera potrebna za nastanak stabilne nakupine čestica kritične veličine što često dovodi do ponovne disocijacije. Stoga se primarna homogena nukleacija odvija pri višem stupnju zasićenja matične otopine. Energetska barijera nukleacije smanjuje se u heterogenim uvjetima jer se strane čestice ponašaju kao heteronukleusi smanjujući slobodnu Gibbsovu energiju potrebnu za početak nukleacije. Ako se u sustav unose kristali ili dolazi do habanja i loma nastalih kristala tada se govori o sekundarnoj nukleaciji.<sup>2,3</sup>

Formirani nukleusi nastoje postići stanje veće stabilnosti, stoga nastavljaju s rastom. Njihovim rastom dolazi do intenzivnog smanjenja koncentracije u sustavu. Upravo zbog razlike koncentracija u matičnoj otopini i na površini nukleusa, ioni ili molekule otopljene tvari iz matične otopine imaju tendenciju da se adsorbiraju na površinu nukleusa. Ioni ili molekule iz otopine postaju dijelom kristalne strukture nukleusa i pridonose daljnjem rastu kristala i postizanju veće stabilnosti kristala.<sup>4</sup>

Mehanizam rasta kristala objašnjava se difuzijsko-integracijskom teorijom rasta kristala. Rast kristala odvija se kroz dvije faze:

- difuzija iona/molekula iz mase otopine do površine rastućeg kristala
- integracija pristiglih iona/molekula otopljene tvari u kristalnu rešetku

Prva faza zbiva se uslijed razlike koncentracija otopljene tvari u masi otopine,  $c$ , i na granici adsorpcijskog sloja,  $c_i$ , a može se opisati izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A_c (c - c_i) \quad (1)$$

gdje je  $k_d$  koeficijent difuzije ( $\text{kg m mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), a  $A_c$  površina kristala ( $\text{m}^2$ ).

Integraciju iona ili molekula u kristalnu rešetku pokreće razlika koncentracija otopljene tvari na granici adsorpcijskog sloja i koncentracije zasićene otopine uz samu površinu kristala,  $c^*$ . Brzina integracije se prikazuje sljedećim izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_r A_c (c_i - c^*) \quad (2)$$

u kojem je  $k_r$  konstanta brzine integracije, ( $\text{kg m mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

Ukoliko se procesi odvijaju serijski, ukupnu brzinu rasta kristala kontrolira uvijek sporiji korak procesa.

Po završetku rasta kristala slijedi njihovo starenje u matičnoj otopini. U uvjetima bliskim ravnotežnim, uslijed duže izloženosti formiranih kristala matičnoj otopini dolazi do promjena u njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima.

Te promjene dovode do smanjenja slobodne Gibbsove energije sustava, a posljedica su:

- flokulacije (aglomeracije, koagulacije, agregacije)
- Ostwaldovog zrenja, tj. prekrystalizacije (otapanje sitnijih kristala te izdvajanje na površini krupnijih)
- transformacije metastabilnih kristalnih oblika u stabilne.<sup>5</sup>

## 1.2. Ultrazvučna kristalizacija

Ultrazvučna kristalizacija ili sonokristalizacija postaje sve zastupljenija metoda u cilju optimizacije procesa kristalizacije. Primjena ultrazvučne energije tijekom procesa kristalizacije pruža mogućnosti bolje kontrole procesa kristalizacije, postizanje finalnih produkta specifičnih karakteristika te omogućuje veću ponovljivost rezultata.

Osnovne prednosti ultrazvučne kristalizacije u odnosu na klasičan postupak kristalizacije su:

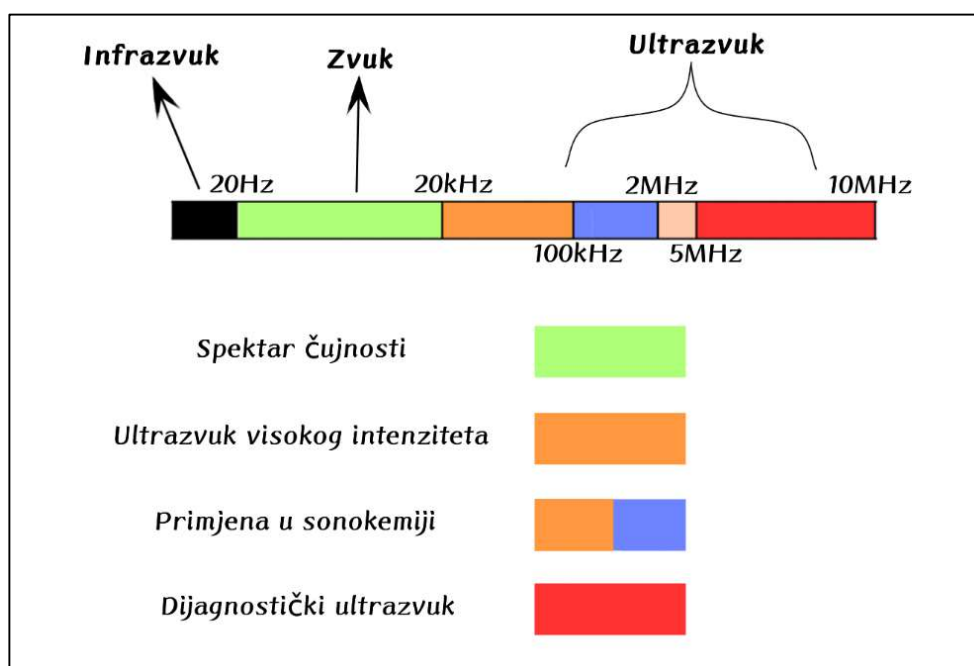
- povećanje čistoće i prinosa produkta
- raniji početak nukleacije i intenzivniji rast kristala
- podešavanje parametara ultrazvuka u cilju dobivanja kristala željene veličine, oblika i raspodjele veličina

Upravo zbog svojih prednosti, ultrazvučna kristalizacija nalazi svoju primjenu u mnogim industrijskim granama kao što su kemijska, farmaceutska, prehrambena.

Međutim, potpuni mehanizmi djelovanja ultrazvučne kristalizacije još uvijek nisu u potpunosti razjašnjeni te su ispitivanja u tom području i dalje vrlo intenzivna.<sup>6</sup>

### 1.2.1. Osnovne karakteristike ultrazvuka

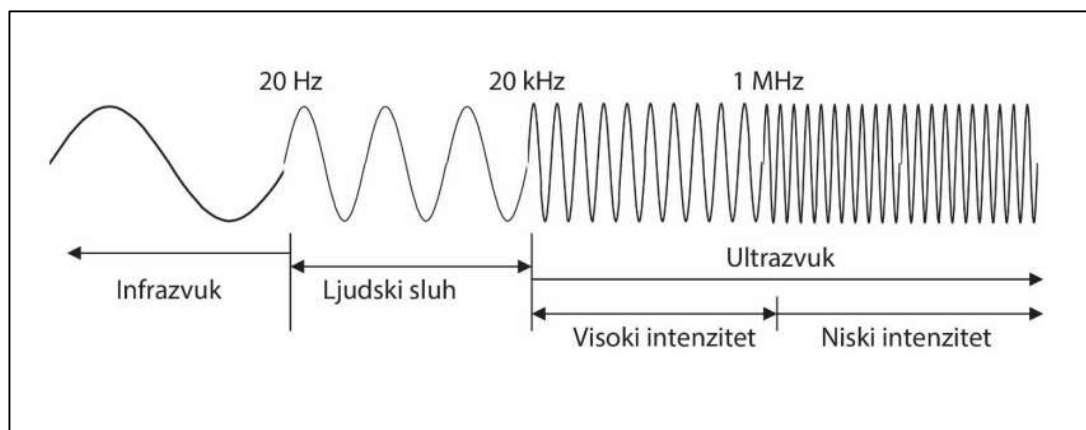
Područje zvučnog spektra čine infrazvuk, zvuk i ultrazvuk koji putuju kroz medij u obliku longitudinalnih ili transverzalnih valova određene frekvencije. Ljudsko uho prepoznaje i detektira zvučne valove frekvencija od 20 Hz do 20 kHz. Zvučni valovi koji ne ulaze u spektar čujnosti ljudskog uha su infrazvuk frekvencija nižih od 20 Hz i ultrazvuk frekvencija viših od 20 kHz, kao što je prikazano na slici 4.



**Slika 4.** Frekvencije zvučnog spektra.

Ultrazvučni valovi šire se longitudinalno, odnosno vibracije čestica materijala šire se u smjeru kretanja valova. Ultrazvučni valovi proizvode se pomoću ultrazvučnih generatora koji pretvaraju električnu energiju u mehaničku energiju. To se postiže pomoću piezoelektričnih kristala unutar senzora uređaja za ultrazvučno djelovanje. Pod utjecajem električne energije kristali se deformiraju, stvarajući mehaničke oscilacije koje generiraju ultrazvučne valove.<sup>6</sup>

Prema intenzitetu djelovanja razlikujemo ultrazvuk niskog intenziteta (dijagnostički ultrazvuk) i ultrazvuk visokog intenziteta.



**Slika 5.** Karakterizacija zvučnih valova.

Ultrazvučni valovi niskog intenziteta djeluju u frekvencijama iznad 2 MHz te njihova snaga nije dovoljna da izazove fizičke ili kemijske promjene u sustavu. Ovaj oblik ultrazvuka siguran je za primjenu u dijagnostici, analitičkim tehnikama obrade hrane te za mjerenje brzine protjecanja i viskoznosti.

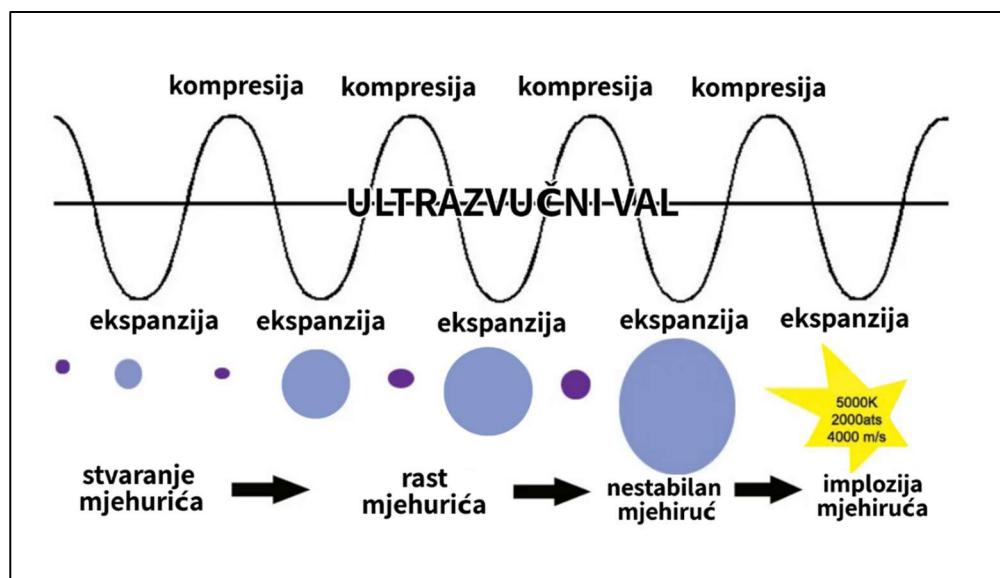
Ultrazvuk visokog intenziteta djeluje u rasponu frekvencija do 100 kHz te ima veću energiju koja može uzrokovati promjene u fizičkim svojstvima medija i omogućiti odvijanje određenih kemijskih reakcija. Navedene karakteristike ultrazvuka visokog intenziteta omogućuju njegovu primjenu u raznim tehnološkim procesima, npr. sušenje, kristalizacija, ekstrakcija i dr.<sup>7</sup>



### 1.2.1.1. Ultrazvučna kavitacija

Ultrazvučna kavitacija je fenomen koji se javlja pri prolasku ultrazvučnih valova kroz kapljevit medij uz nastanak područja promjenjivog tlaka (ekspanzije i kompresije). U područjima ekspanzije stvara se negativan tlak koji rezultira slabljenjem privlačnih međumolekulskih sila i udaljavanjem molekule jedne od druge. Kada intenzitet ultrazvuka dosegne određenu razinu, uslijed ciklusa ekspanzije i kompresije može doći do formiranja mjehurića ili šupljina u kapljevitini.<sup>6</sup>

Ultrazvučna kavitacija može se podijeliti na stabilnu kavitaciju, koja uključuje formiranje, rast i oscilacije mjehurića pod utjecajem ultrazvučnih valova, te na prolaznu kavitaciju u kojoj se ti mjehurići nasilno urušavaju kada više nisu u mogućnosti učinkovito apsorbirati energiju ultrazvučnih valova. Dolazi do njihovog naglog urušavanja, odnosno implozije što je prikazano na slici 6.



**Slika 6.** Ultrazvučna kavitacija.

Pri imploziji mjehurića dolazi do brze adijabatske kompresije plina unutar njih, što rezultira razvijanjem vrlo visokih tlakova i temperatura. Stvaranje ekstremnih uvjeta može rezultirati različitim učincima koji ovise o različitim faktorima kao što su intenzitet

ultrazvuka, prisutnost nečistoća ili otopljenih plinova u kapljevini te fizičkim svojstvima same kapljevine.<sup>8</sup>

Jedan od učinaka kavitacije je nastanak udarnih valova i mikromlazova, što dovodi do mikroturbulencija i intenzivnijeg miješanja kapljevine. Ujedno nastaju područja izrazito visokog tlaka (do 2000 bar) i temperature (6000K). Ovaj učinak može rezultirati površinskom erozijom, habanjem ili čak lomljenjem materijala na površini s kojom je kapljevina u kontaktu.

Također, visoke temperature i tlakovi mogu dovesti do nastanka slobodnih radikala uslijed homolitičkog cijepanja molekula. Nastali slobodni radikali mogu različito kemijski reagirati te utjecati na termodinamiku i kinetiku određenih procesa.

Učinci kavitacije mogu imati različite pozitivne primjene kao što su čišćenje i obrada materijala, medicinska dijagnostika i terapija te različiti kemijski procesi. Važno je napomenuti da kavitacija može imati i neželjene učinke, posebice pri radu s osjetljivim materijalima. Bitno je oprezno prilagođavati parametre ultrazvučnog djelovanja kako bi se postigao željeni učinak uz minimalne štetne posljedice.

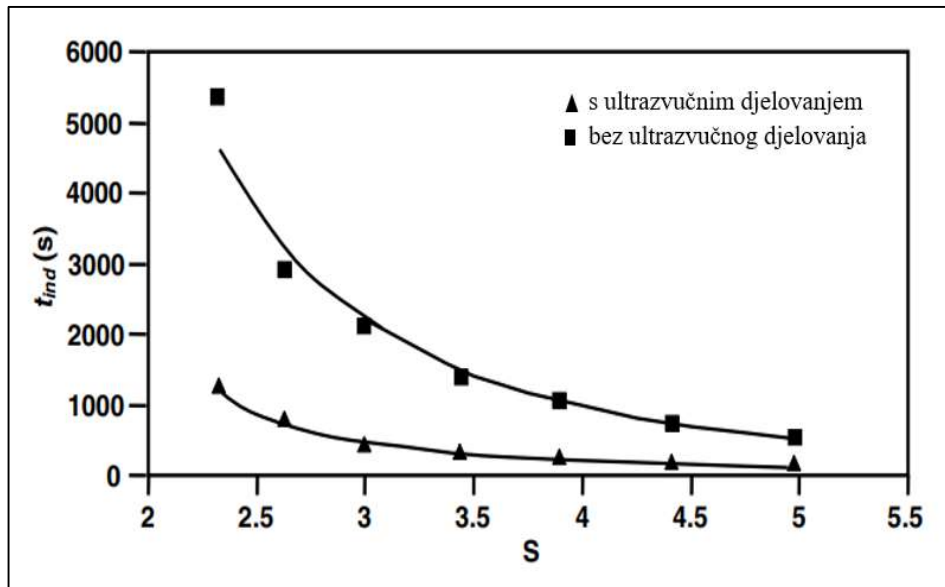
### 1.2.2. Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije

Ultrazvučno djelovanje značajno utječe na proces kristalizacije što se potom reflektira i na svojstva finalnog produkta. Primjena ultrazvuka u procesu kristalizacije intenzivira mikromiješanje u matičnoj otopini koje je odgovorno za prijenos tvari i energije, te posebno za strukturu hidrodinamičkog i difuzijskog graničnog sloja. Mikromiješanje također pridonosi većoj homogenosti matične otopine u termičkom i kemijskom smislu. Navedne ultrazvučne pojave direktno utječu na tijek procesa kristalizacije mijenjajući ključne parametre procesa koji uključuju vrijeme indukcije, širinu metastabilne zone, brzinu i mehanizam nukleacije, kinetiku rasta kristala, te granulometrijska svojstva finalnog produkta.

- **Utjecaj ultrazvuka na vrijeme indukcije i širinu metastabilne zone**

Vrijeme indukcije definirano je kao vrijeme potrebno da od postizanja određenog stupnja prezasićenosti dođe do nukleacije. Vrijeme indukcije se općenito povećava smanjenjem stupnja prezasićenosti matične otopine. Stoga se u takvim sustav primjenjuje ultrazvučno djelovanje koje znatno skraćuje vrijeme indukcije. Naime, ultrazvučne kavitacije uzrokuju stvaranje i imploziju kavitacijskih mjehurića u matičnoj otopini, što rezultira lokalnim uvjetima vrlo visokog tlaka i temperature. Ekstremni uvjeti pogoduju bržem formiranju stabilnih nukleacijskih mjesta, čime se smanjuje vrijeme indukcije. Ultrazvučni valovi također uzrokuju mikrostrujanje u matičnoj otopini što dovodi do povećanog intenziteta miješanja i ravnomjernije raspodjele komponenti u matičnoj otopini što također pridonosi smanjenju vremena indukcije.<sup>9,10</sup>

Smanjenje vremena indukcije uzrokuje raniju pojavu nukleacije u sustavu. Eksperimentalno je utvrđeno da se vrijeme indukcije kod kristalizacije s i bez ultrazvučnog djelovanja značajno smanjuje povećanjem stupnja zasićenosti matične otopine (*slika 7*).<sup>6</sup>



**Slika 7.** Vrijeme indukcije u ovisnosti o prezasićenju za kristalizaciju s i bez ultrazvučnog djelovanja.

Iz slike 7. se također uočava da je u cijelom području prezasićenosti matične otopine vrijeme indukcije značajno kraće u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

- **Utjecaj ultrazvuka na širinu metastabilne zone i nukleaciju**

Primjena ultrazvučnog djelovanja u kristalizacijskom sustavu uzrokuje početak nukleacije pri višim temperaturama, što se direktno reflektira na širinu metastabilne zone. Tijekom ultrazvučne kristalizacije površina kavitacijskih mjehurića inducira pojavu nukleacije. Zbog većeg broja nukleacijskih mjesta ultrazvučno djelovanje značajno smanjuje širinu zone metastabilnosti. Ultrazvuk povećava i pojavu sekundarne nukleacije. Pod ultrazvučnim djelovanjem, kristali koji su nastali primarnom nukleacijom sudaraju se s udarnim valovima, fragmentiraju i postaju mjesta sekundarne nukleacije.<sup>9,10</sup>

- **Utjecaj ultrazvuka na rast i karakteristike dobivenih kristala**

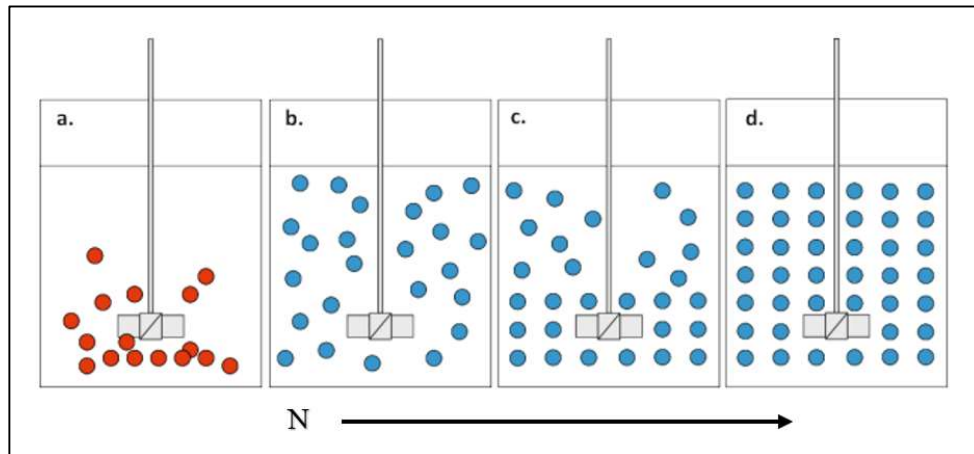
Primjena ultrazvučne energije omogućava brži rast kristala, te konačno i kontrolu raspodjele veličina nastalih kristala. Učinci ultrazvuka na rast kristala proizlaze iz poboljšanog prijenosa tvari u matičnoj otopini. Mehanički efekti koji nastaju pod utjecajem kavitacija i ultrazvučnih valova mijenjaju hidrodinamiku sustava i intenziviraju prijenos tvari iz mase otopine do površine rastućeg kristala. Integracija na površini kristala također određuje brzinu rasta svake pojedinačne kristalne plohe pa stoga kontrolira morfologiju kristala. Poboljšan prijenos tvari i energije sprječava neravnomjerne koncentracijske gradijente i neželjene varijacije u svojstvima kristala što se može odraziti na smanjenje veličine kristala i povećanje njihove uniformnosti. Ultrazvučna kavitacija sprječava povezivanje kristala u aglomerate, tj. kristale nepravilnog oblika.

Ultrazvučno djelovanje može povećati i čistoću kristala s obzirom na to da vibracije i kavitacijske pojave stvorene djelovanjem ultrazvuka mogu uzrokovati uklanjanje nečistoća iz rastuće kristalne rešetke, čime se povećava čistoća finalnog produkta.

### 1.3. Miješanje u sustavima čvrsto-kapljevito

S obzirom na to da se mnogi tehnološki procesi provode u suspenziji, njihova učinkovitost značajno ovisi o uspješnosti provođenja operacije miješanja. Kristalizacija, postupci otapanja, heterogeni katalitički procesi, polimerizacija, ionska izmjena, precipitacija, tipični su procesi, odnosno operacije u kojima je bitan segment miješanje čvrsto-kapljevitih sustava. Tu se miješanje primjenjuje u cilju intenzivnijeg prijenosa tvari i energije, ubrzanja kemijskih reakcija i postizanja ravnomjernije raspodjele čvrstih čestica unutar mase kapljevine.

Čvrsta faza može biti prisutna u sustavu kao element koji ne sudjeluje izravno u reakciji, poput katalizatora, ali može biti i izložena fizikalnim i kemijskim promjenama. Razlika u gustoći čvrste i kapljevite faze rezultira početnom pozicijom čvrstih čestica u posudi za miješanje. Ukoliko je to dno posude, tada se radi o sedimentirajućim česticama, tj. česticama čija je gustoća znatno veća od one koju ima kapljevita faza. Ako je situacija obrnuta, tada je riječ o tzv. plutajućim česticama. Većina industrijskih procesa, gotovo 80%, odnosi se na sedimentirajuće čestice. U tom slučaju miješanjem se nastoji podignuti čestice s dna posude i održavati ih u neprekidnom gibanju unutar posude za miješanje. Za tu svrhu najpogodnija su aksijalna miješala koja usmjeravaju kapljevinu iz osi miješala prema dnu posude na kojem su istaložene čvrste čestice. Učinkovitost podizanja čestica s dna ovisi o primijenjenoj brzini vrtnje miješala. S obzirom na intenzitet miješanja razlikuju se četiri osnovna stanja suspenzije: stanje nepotpune, potpune, intermedijalne i homogene suspenzije (*slika 8.*).<sup>11</sup>



**Slika 8.** Stanja suspenzije: a. nepotpuna, b. potpuna, c. intermedijalna, d. homogena.

Kod stanja nepotpune suspenzije, primjećuje se prisutnost mirujućih ili periodički obnavljajućih nakupina čestica na dnu posude za miješanje, te se koncentracija tih nakupina ne povećava s vremenom. Ovo stanje je nepoželjno za većinu industrijskih procesa.

Kod potpune suspenzije, sve sedimentirajuće čestice su podignute s dna posude i nalaze se u stanju gibanja. Nijedna čestica ne zadržava se na dnu posude dulje od 1-2 sekunde. Ovo stanje se postiže odgovarajućom brzinom vrtnje miješala koja osigurava maksimalni kontakt između čestica i kapljevine, odnosno  $N = N_{JS}$  (engl. *just suspended*). Taj kriterij poznat je kao Zwieteringov kriterij. Stanje potpune suspenzije je iznimno važno u procesima koji uključuju međufazni prijenos tvari.

Kada se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu posude ni tijekom kratkog vremenskog perioda predviđenog za stanje potpune suspenzije, sustav je u stanju intermedijalne suspenzije. Ovo stanje često se zahtijeva u procesima kod kojih je moguća aglomeracija čestica.

Stanje homogene suspenzije postiže se kada je koncentracija čvrstih čestica i njihova veličinska raspodjela konstantna u cijelom prostoru posude za miješanje, što se zahtijeva u kontinuiranim procesima gdje je važno održavati konstantnu koncentraciju i raspodjelu veličina čestica. Postizanje homogene suspenzije zahtijeva visoku brzinu miješanja i veliki utrošak energije.<sup>12,13</sup>

Postizanje odgovarajućeg stupnja homogenosti suspenzije važno je kako bi se osigurala učinkovitost industrijskih procesa. Naime, brzina prijenosa tvari i energije značajno raste povećanjem brzine miješanja, ali do postignuća potpune suspenzije. Daljnje povećanje brzine miješanja neznatno povećava brzinu prijenosa tvari i energije, a utrošena snaga miješanja značajno raste. S obzirom na velike energetske troškove postizanja stanja homogene suspenzije, za većinu operacija optimalno je stanje potpune suspenzije. U tom stanju spriječena je akumulacija čestica na dnu te je osigurana maksimalna međupovršina prisutnih faza. Stanje potpune suspenzije postiže se minimalnom brzinom vrtnje miješala potrebnom za postizanje potpunog kontakta između čestica i kapljevine, odnosno  $N = N_{JS}$ .

Najčešće korišten model određivanja brzine vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije je Zwieteringov kriterij. Na temelju opsežnih ispitivanja Zwietering izvodi i analitički izraz kojim je moguće predvidjeti vrijednost za  $N_{JS}$ :<sup>14</sup>

$$N_{JS} = S \cdot \nu^{0.1} \left( \frac{g(\rho_c - \rho)}{\rho} \right)^{0.45} \omega^{0.13} x^{0.2} d_m^{-0.85} \quad (3)$$

gdje je:

$N_{JS}$  – minimalna brzina suspendiranja (okr.  $s^{-1}$ )

$S$  – Zwieteringova konstanta (bezdimenzijski geometrijski faktor) (/)

$d_m$  – promjer miješala (m)

$x$  – srednji promjer čestica (m)

$\omega$  – maseni udio čvrste faze (/)

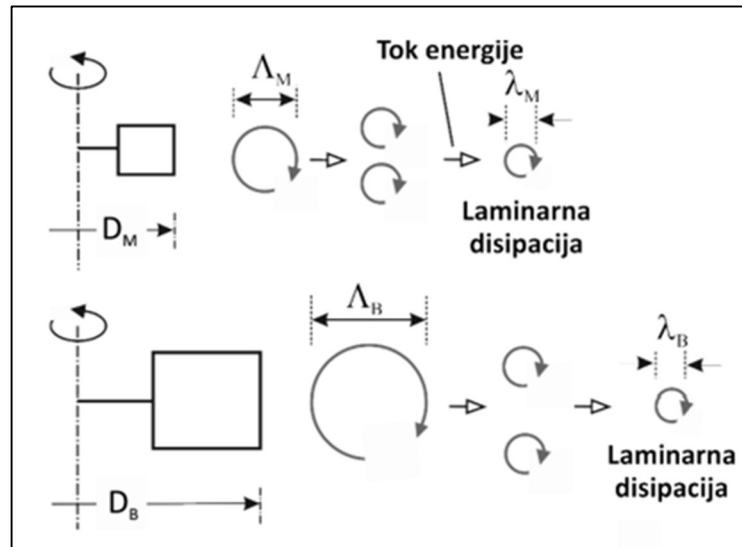
$\nu$  – kinematička viskoznost kapljevine ( $m^2 s^{-1}$ )

$g$  – ubrzanje sile teže ( $m s^{-2}$ )

$\rho, \rho_c$  – gustoća kapljevine i čestice ( $kg m^{-3}$ )

Kao što je vidljivo iz gornjeg izraza minimalna brzina suspendiranja ovisi i o geometriji miješala, odnosno o promjeru miješala.





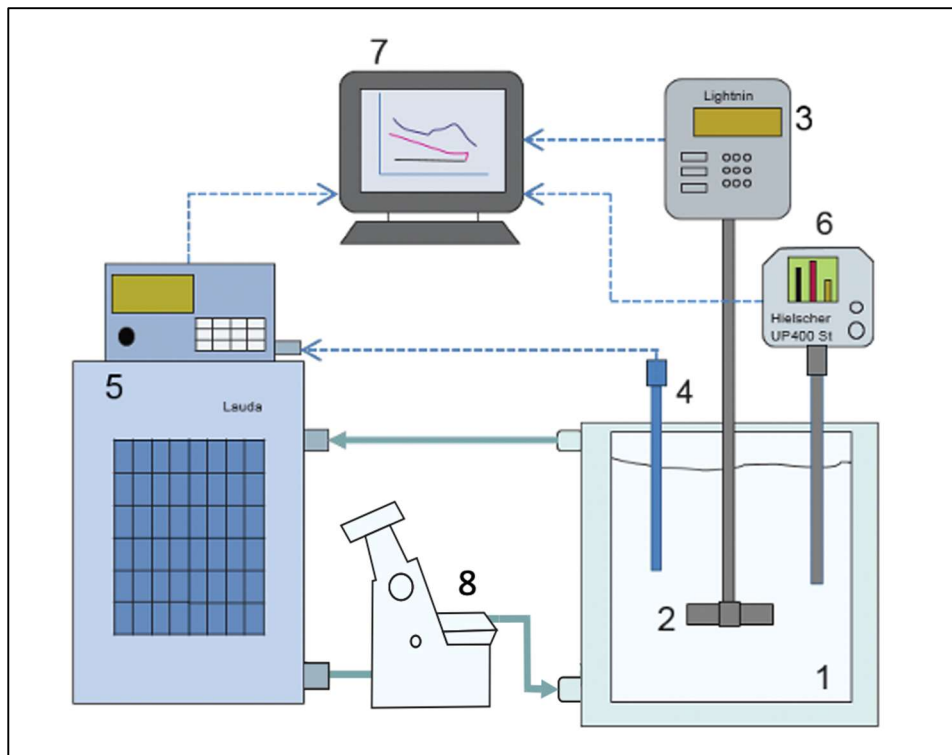
**Slika 9.** Mikro i makro mjerila turbulencije.

Dimenzije miješala su u uskoj vezi s makromjerilom turbulencije u sustavu, odnosno veličinom makrovrtloga (*slika 9*). Upravo ti makrovrtlozi, a ne mikrovrtlozi, odgovorni su za uspješnost provedbe suspendiranja.<sup>12</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Ispitivanje utjecaja promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva kristala u procesu šaržne kristalizacije boraksa uz istovremeno djelovanje pulsnog ultrazvuka i mehaničkog miješanja provedeno je u aparaturi prikazanoj na slici 10.

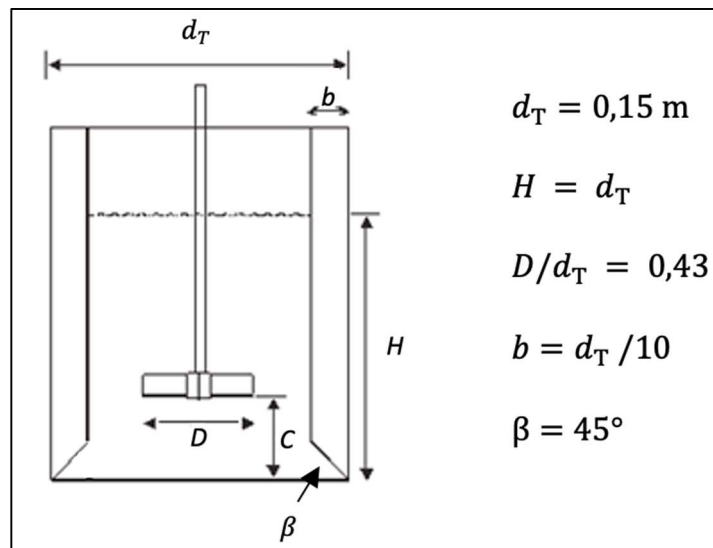


**Slika 10.** Aparatura za provođenje eksperimenta.

(1. stakleni kristalizator s plaštom 2. *SBT* miješalo, 3. miješalica, 4. temperaturna sonda, 5. termostat, 6. ultrazvučni homogenizator s pripadajućom sonotrodom, 7. računalo, 8. refraktometar).

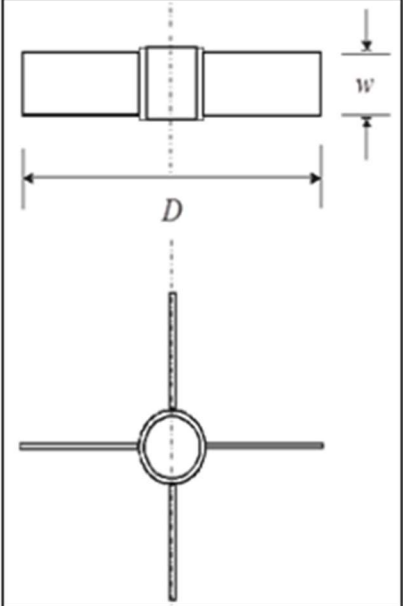
Aparatura za provedbu sonokristalizacije sastoji se od staklenog kristalizatora s dvostrukom stijenkom što omogućuje vizualno praćenje zbivanja unutar sustava tijekom procesa. Unutarnji promjer kristalizatora iznosio je  $d_T = 0,15$  m, dok je ukupni volumen matične otopine iznosio  $2,65$  dm<sup>3</sup>. Visina stupca kapljevine,  $H$ , bila je jednaka promjeru kristalizatora,  $d_T$ . Četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $\beta/d_T = 1/10$ ) postavljena su pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenku kristalizatora, dok je dno razbijala virova izvedeno pod kutom od  $45^\circ$  čime se sprječava nastajanje nakupina kristala i zona slabije

izmiješanosti, tzv. “mrtvih zona“. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora navedene su na *slici* 11.



**Slika 11.** Geometrijske karakteristike kristalizatora.

Miješanje suspenzije provodilo se uz uporabu radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice (tzv. *SBT* miješalo; engl. *straight blade turbine*) čije su geometrijske karakteristike prikazane na *slici* 12. Tijekom rada korištena su tri različita promjera tog miješala, pri čemu su simpleksi  $D/d_T$  imali sljedeće vrijednosti: 0.43, 0.53 i 0.63.

	<table border="1"> <tbody> <tr> <td><b>Tip miješala</b></td> <td><i>Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama</i></td> </tr> <tr> <td><b>Engleski naziv</b></td> <td><i>Straight blade turbine</i></td> </tr> <tr> <td><b>Kratice korištena u radu</b></td> <td><i>SBT</i></td> </tr> <tr> <td><b>Tok kapljevine u reaktoru</b></td> <td><i>Radijalan</i></td> </tr> <tr> <td><b>Broj lopatica miješala</b></td> <td><i>4</i></td> </tr> <tr> <td><b>Promjer miješala, <math>D</math> (m)</b></td> <td><i><math>D_1=0.065</math> (<math>D_1/d_T=0.43</math>) <math>D_2=0.080</math> (<math>D_2/d_T=0.53</math>) <math>D_3=0.095</math> (<math>D_3/d_T=0.63</math>)</i></td> </tr> <tr> <td><b>Nagib miješala u odnosu na horizontalnu os, <math>\beta</math></b></td> <td><i><math>90^\circ</math></i></td> </tr> <tr> <td><b>Širina lopatica miješala, <math>w</math></b></td> <td><i><math>0.19 D</math></i></td> </tr> </tbody> </table>	<b>Tip miješala</b>	<i>Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama</i>	<b>Engleski naziv</b>	<i>Straight blade turbine</i>	<b>Kratice korištena u radu</b>	<i>SBT</i>	<b>Tok kapljevine u reaktoru</b>	<i>Radijalan</i>	<b>Broj lopatica miješala</b>	<i>4</i>	<b>Promjer miješala, <math>D</math> (m)</b>	<i><math>D_1=0.065</math> (<math>D_1/d_T=0.43</math>) <math>D_2=0.080</math> (<math>D_2/d_T=0.53</math>) <math>D_3=0.095</math> (<math>D_3/d_T=0.63</math>)</i>	<b>Nagib miješala u odnosu na horizontalnu os, <math>\beta</math></b>	<i><math>90^\circ</math></i>	<b>Širina lopatica miješala, <math>w</math></b>	<i><math>0.19 D</math></i>
<b>Tip miješala</b>	<i>Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama</i>																
<b>Engleski naziv</b>	<i>Straight blade turbine</i>																
<b>Kratice korištena u radu</b>	<i>SBT</i>																
<b>Tok kapljevine u reaktoru</b>	<i>Radijalan</i>																
<b>Broj lopatica miješala</b>	<i>4</i>																
<b>Promjer miješala, <math>D</math> (m)</b>	<i><math>D_1=0.065</math> (<math>D_1/d_T=0.43</math>) <math>D_2=0.080</math> (<math>D_2/d_T=0.53</math>) <math>D_3=0.095</math> (<math>D_3/d_T=0.63</math>)</i>																
<b>Nagib miješala u odnosu na horizontalnu os, <math>\beta</math></b>	<i><math>90^\circ</math></i>																
<b>Širina lopatica miješala, <math>w</math></b>	<i><math>0.19 D</math></i>																

**Slika 12.** Geometrijske karakteristike primijenjenih radijalnih turbinskih miješala.

Brzina vrtnje miješala podešavana je uz uporabu miješalice tipa *Lightnin LabMaster LIU10F*. Taj tip miješalice posjeduje osjetilo i mjerilo zakretnog momenta što omogućava kontinuirano praćenje utroška snage *SBT* miješala.



**Slika 13.** Miješalice *Lightning Labmaster LIU10F*.<sup>15</sup>

Matična otopina boraksa linearno je hlađena zadanom brzinom hlađenja pomoću termostata *Lauda Proline RP855 C X Edition*. Temperature matične otopine i kupelji mjerene su s preciznošću od  $\pm 0,01$  °C. Sva ispitivanja provedena su pri istoj brzini hlađenja matične otopine,  $b_H = 6$  °C h<sup>-1</sup>.

U radu je korišten ultrazvučni homogenizator tipa *Hielscher UP 400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 Hz. Ultrazvučna sonda tipa *Sonotroda S24d22D* tijekom mjerenja bila je udaljena od površine matične otopine za vrijednost 0.33 H. Dužina te titanske sonde iznosila je 0.1 m, dok joj je promjer bio 0.022 m. Tijekom svih ispitivanja amplituda ultrazvuka iznosila je 20%. Potrebno je naglasiti da tijekom procesa ultrazvuk nije kontinuirano djelovao na matičnu otopinu već se njegovo djelovanje ograničilo na vrijednost pulsa od 20%. Drugim riječima, u vremenskom intervalu od 1 s ultrazvuk je bio aktivan 1/20 s dok u preostalom periodu ultrazvuk nije bio aktivan.



**Slika 14.** Ultrazvučni homogenizator tipa *Hielscher UP400St*.<sup>16</sup>

Praćenje promjena koncentracije matične otopine boraksa tijekom sonokristalizacije korišten je refraktometar tipa *Bellingham & Stanley* prikazan na slici 15. Refraktometar je bio serijski spojen s termostatom i kristalizadorom. Na taj način indeks loma određivan je pri temperaturi koja vlada u kristalizadoru.



**Slika 15.** *Bellingham & Stanley* refraktometar.

## 2.2. Provedba šaržne sonokristalizacije boraksa

Utjecaj promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva finalnog produkta sonokristalizacije boraksa ispitan je u prethodno opisanoj aparaturi. U ispitivanom sustavu primijenjeno je kombinirano mehaničko miješanje i pulsna sonifikacija. U ovom radu korištena su tri različita promjera *SBT* miješala. Sva mjerenja su provedena pri brzinama vrtnje miješala koje odgovaraju minimalnim brzinama potrebnim za postizanje stanja potpune suspenzije u sonokristalizatoru ( $N = N_{JS}$ ). Vrijednosti brzina vrtnje miješala određene su u prethodnim ispitivanjima prema Zwieteringovom kriteriju i prikazane su u tablici 1.<sup>17</sup>

**Tablica 1.** Brzine vrtnje *SBT* miješala pri provedbi sonokristalizacije.

Promjer miješala		Brzina vrtnje miješala, o. min <sup>-1</sup>
$D, \text{ m}$	$D/d_T$	$A = 20\%; p = 20\%; N = N_{JS}$
0,065	0,43	324
0,080	0,53	197
0,095	0,63	123

### 2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa

Otapanjem kristala boraksa u ultračistoj vodi ( $\kappa = 0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) pri temperaturi od 30°C pripremljena je zasićena otopina boraksa. Masa kristala boraksa tehničke čistoće (99,9 %) dodana je u količini nešto većoj od odgovarajuće topljivosti pri danoj temperaturi kako bi se osiguralo zasićenje otopine. Tako pripremljena otopina termostatirana je pri brzini vrtnje miješala od 300 o. min<sup>-1</sup>. Zasićenje otopine utvrđeno je praćenjem električne provodnosti otopine konduktometrom *WMW LF 325-B* do konstante vrijednosti. Pripremljena zasićena otopina zagrijana je na temperaturu nešto višu od temperature zasićenja kako bi se spriječilo pothlađivanje i mogućnost nukleacije u daljnjim operacijama. Zasićena otopina je podvrgnuta operaciji filtracije kroz sloj sinteriranog stakla. Filtrat, koji je ujedno i matična otopina, je u kristalizatoru termostatiran na



temperaturu zasićenja od 30 °C i potom kontinuirano hlađen do 15 °C brzinom hlađenja od 6 °C h<sup>-1</sup>.

### 2.2.2. Granulometrijska analiza finalnog produkta sonokristalizacije

Po završetku sonokristalizacije kristali boraksa su filtrirani vakuum filtracijom te isprani acetonom u cilju sprječavanja aglomeracije nastalih kristala. Kristali su potom sušeni na sobnoj temperaturi 24 sata. Granulometrijska analiza finalnog produkta sonokristalizacije provedena je metodom laserske difrakcije koja se temelji na difuziji svjetlosti pri prolasku laserske zrake kroz sloj čestica, tj. sloj suspenzije. Za ispitivanja u ovom radu korišten je uređaj za lasersku difrakciju *Horiba LA-300*, prikazan na *slici 16*. Uređaj posjeduje širokokutne detektore te mrežu fotodiodnih detektora koji služe kao receptori svjetla raspršenog od strane suspendiranih čestica. Svjetlost je raspršena pod kutom koji se smanjenjem veličine čestica logaritamski povećava. Uređaj djeluje na principu Mieovog raspršenja svjetlosti u veličinskom rasponu čestica od 0,1 μm do 600 μm.



**Slika 16.** Uređaj za lasersku difrakciju, *Horiba LA-300*.<sup>18</sup>

Prije početka mjerenja potrebno je u spremnik uređaja unijeti oko 250 mL otopine koja ima funkciju disperzanta analizirajućih čestica. U ovom radu kao disperzant koristila se zasićena otopina boraksa za koju je u preliminarnim mjerenjima utvrđeno da nema destruktivno djelovanje na sam uređaj, te da ne otapa kristale boraksa koji su podvrgnuti granulometrijskoj analizi. Po dodatku disperzanta uključuje se cirkulacija tog sredstva kroz sustav kako bi se uklonili eventualno nazočni mjehurići zraka. Prije dodatka uzorka potrebno je izvršiti slijepu probu. U spremnik se potom doda uzorak dobivenih suhih kristala boraksa i izvrši mjerenje. Sve radnje vezane uz mjerenje podešavaju se softverski. Po završetku mjerenja uređaj dobivene podatke prikazuje tablično i grafički čime se stječe uvid u granulometrijska svojstva dobivenih kristala.

Radi što potpunijeg uvida u granulometrijska obilježja finalnog produkta, prije svega u njegov oblik, dobiveni kristali su fotografirani uz korištenje optičke lupe *Carl Zeiss Jena* koja je prikazana na *slici 17*.



**Slika 17.** Optička lupa Carl Zeiss Jena.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. Uvodne naznake uz rezultate i raspravu

Kao što je već navedeno kristalizacija je jedna od osnovnih separacijskih operacija kemijske industrije kojom se čvrsta faza izdvaja u kristalnom obliku iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Osnovna prednost operacije je mogućnost dobivanja proizvoda izrazito visoke čistoće i željenih svojstava uz relativno nisku energetska potrošnju. U posljednje vrijeme ta operacija se sve češće izvodi uz primjenu ultrazvučne energije. Ultrazvuk u ovom slučaju značajno utječe na prinos i kvalitetu kristala, pri čemu se prvenstveno misli na veličinu, raspodjelu veličina, morfologiju, te stupanj aglomeriranosti kristala. Ultrazvučno djelovanje intenzivira mikromiješanje u matičnoj otopini, što pridonosi ubrzanom prijenosu tvari i energije te većem stupnju homogenosti matične otopine.

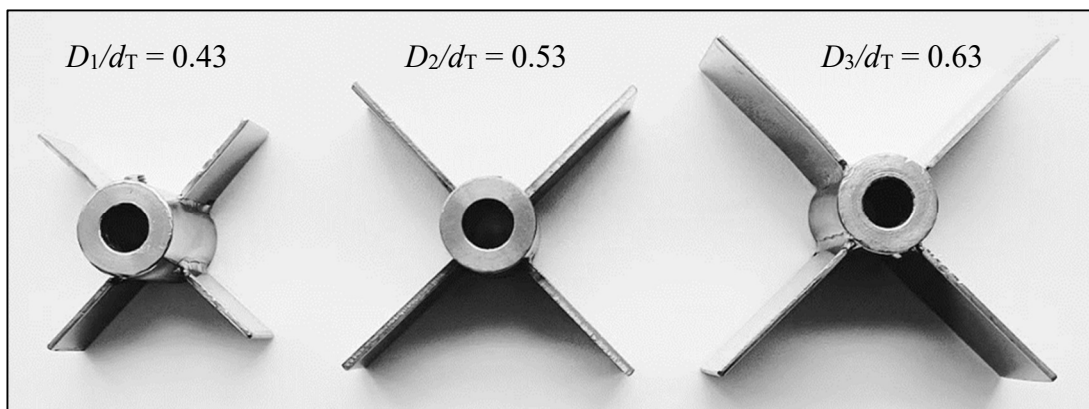
U ovom radu provodila se šaržna kristalizacija boraksa postupkom kontroliranog hlađenja brzinom od  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$  od temperature zasićenja,  $T_s=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , do temperature od  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz primjenu ultrazvučnog djelovanja amplitude 20% i pulsa 20%. Boraks, poznat i kao dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), ima široku primjenu u industriji i domaćinstvu zbog svojih izuzetnih svojstava. Koristi se u proizvodnji deterdženata, kozmetičkoj i staklarskoj industriji gdje značajno modificira svojstva stakla. Topljivost boraksa raste porastom temperature, stoga se on proizvodi postupkom šaržne kristalizacije rude tinkala ili kontroliranom vakuum kristalizacijom iz rude kernita.

S obzirom da se šaržna kristalizacija provodi u suspenziji, njezina učinkovitost značajno ovisi o provedbi operacije miješanja. Miješanje matične otopine se osiguralo uporabom *SBT* miješala spojenog na osovinu miješalice *Lightnin LabMaster*. Na samom početku procesa miješanje stvara hidrodinamičke uvjete koji doprinose ravnomjernoj raspodjeli stupnja prezasićenosti matične otopine potičući nukleaciju. Nakon što dođe do nukleacije, miješanje postaje ključno za postizanje većeg stupnja homogenosti suspenzije nastalih kristala. Time se intenzivira prijenos tvari i energije i omogućuju povoljniji uvjeti rasta kristala. Općenito je poznato da se takvi uvjeti postižu pri stanju potpune suspenzije, odnosno pri brzini vrtnje miješala koja osigurava to da svi kristali budu podignuti s dna kristalizatora i da se nalaze u stanju gibanja ( $N = N_{JS}$ ). Pri tome se nijedna čestica ne zadržava na dnu posude duže od 1-2 s.

Tijekom svih ispitivanja amplituda ultrazvuka iznosila je 20%. Potrebno je naglasiti da tijekom procesa ultrazvuk nije kontinuirano djelovao na matičnu otopinu već se njegovo djelovanje ograničilo na vrijednost pulsa od 20%. Drugim riječima u vremenskom intervalu od 1 s ultrazvuk je bio aktivan 1/20 s dok u preostalom periodu ultrazvuk nije bio aktivan.

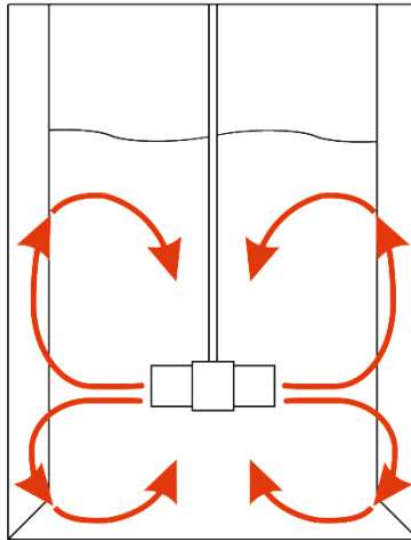
### 3.2. Utjecaj promjera *SBT* miješala na funkciju gustoće raspodjele i kumulativnu funkciju finalnog produkta sonokristalizacije boraksa

U prvom dijelu ovog rada detaljno je sagledan i analiziran utjecaj promjera *SBT* miješala na funkciju gustoće raspodjele i kumulativnu funkciju finalnog produkta sonokristalizacije boraksa. Tijekom ispitivanja korištena su tri različita promjera *SBT* miješala čije su geometrijske karakteristike prikazane na *slikama* 11 i 18. Brzine vrtnje navedenih miješala koje su u sonokristalizatoru osiguravale stanje potpune suspenzije navedene su u *tablici* 1.



**Slika 18.** *SBT* miješala korištena u ovom radu.

Korištena *SBT* miješala generirala su u kristalizatoru radijalan tok matične otopine. Kako je prikazano na *slici* 19. radijalni tok usmjerava kapljevinu prema stijenci reaktorske posude gdje se pri sudaru razdvaja na dvije struje. Jedna struja odlazi prema površini, a druga prema dnu posude te se ponovno susreću u području miješala. Radijalan tok kapljevine uzrokuje izražena smična naprezanja, što se može značajno odraziti na svojstva finalnog produkta.



**Slika 19.** Radijalni tok kapljevine koje stvara *SBT* miješalo.<sup>11</sup>

Po završetku procesa ultrazvučne kristalizacije, dobiveni kristali boraksa podvrgnuti su granulometrijskoj analizi kako bi se ispitaio utjecaj promjera *SBT* miješala na njihova granulometrijska svojstva. Granulometrijska analiza provedena je metodom laserske difrakcije korištenjem uređaja *Horiba LA-300*, što je detaljnije opisano u poglavlju 2.2.3. Tim uređajem dobivene su količinske raspodjele veličina finalnih kristala boraksa u diferencijalnom i integralnom obliku, koje su prikazane na slikama 20-22.

Diferencijalni oblik raspodjele, tj. funkcija gustoće raspodjele, prikazuje ovisnost gustoće raspodjele,  $q_r(x)$  o intervalu veličina čestica,  $dx$ . Ta funkcija predstavlja volumni udio pojedine veličine čestica u određenom intervalu  $dx$  i definirana je kao:

$$q_r(x_i) = \frac{V(x_i)}{\frac{V_{uk}}{dx}} \quad (4)$$

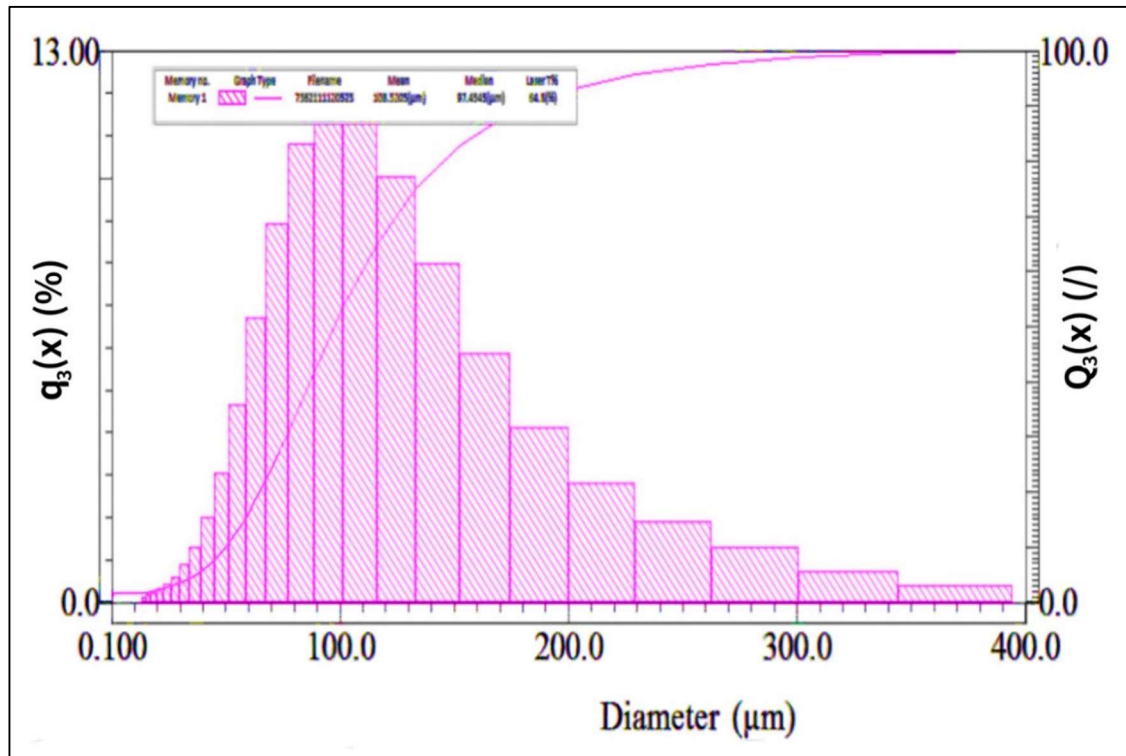
gdje je:

$V(x_i)$  – volumen čestica pojedine klase u ukupnom volumenu ( $m^3$ )

$V_{uk}$  – ukupni volumen uzorka ( $m^3$ )

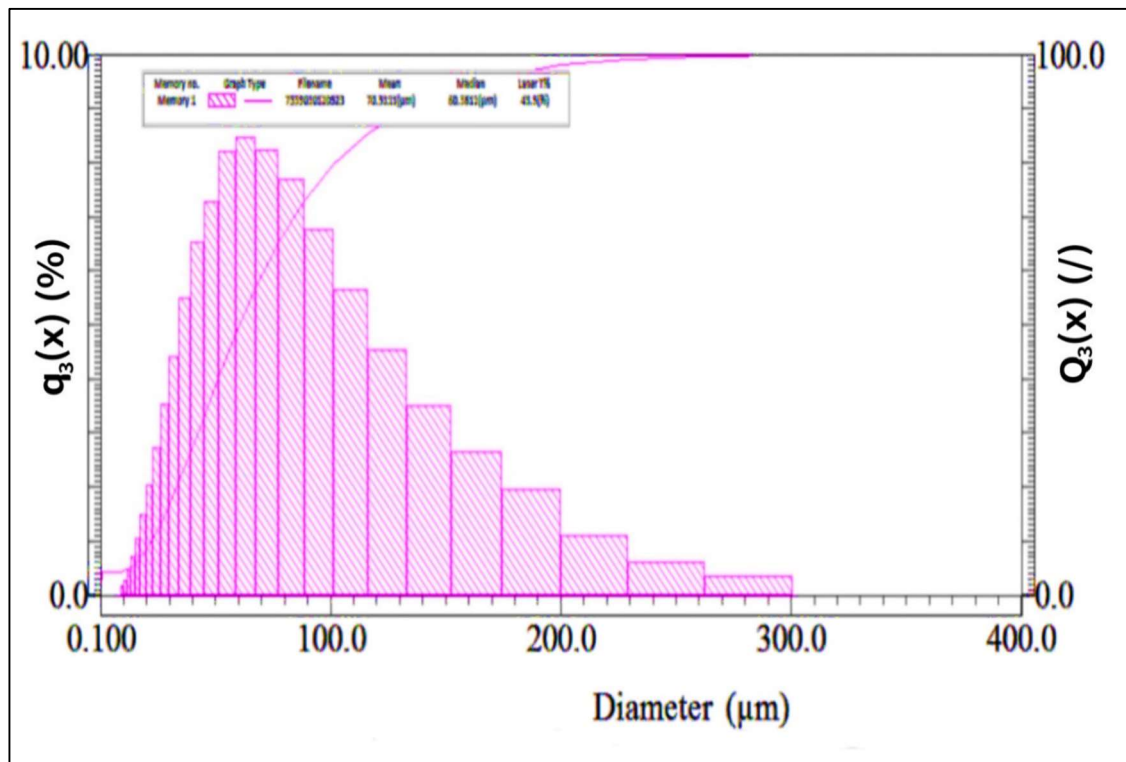
$dx$  – širina veličinskog intervala čestica (/)

Funkcija gustoće raspodjele, kao i kumulativna funkcija mogu se prikazati brojčanom, duljinskom, površinskom, volumnom ili masenom raspodjelom. U ovom radu prikazane su volumnom raspodjelom veličina zbog čega se u indeksu navodi oznaka 3.<sup>13</sup>

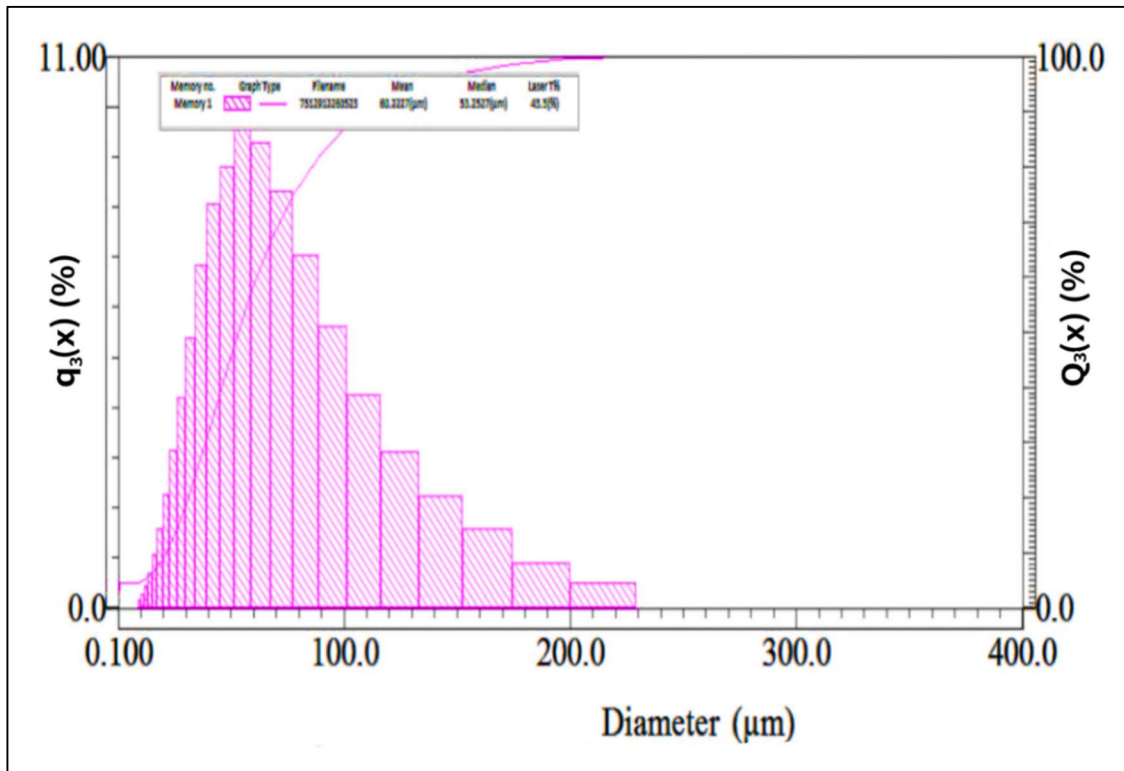


**Slika 20.** Funkcija gustoće raspodjele i kumulativna funkcija kristala boraksa dobivenih u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem uporabom uređaja *Horiba LA-300* ( $D_1 = 0.065$  m;  $D_1/d_T = 0.43$ ;  $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).



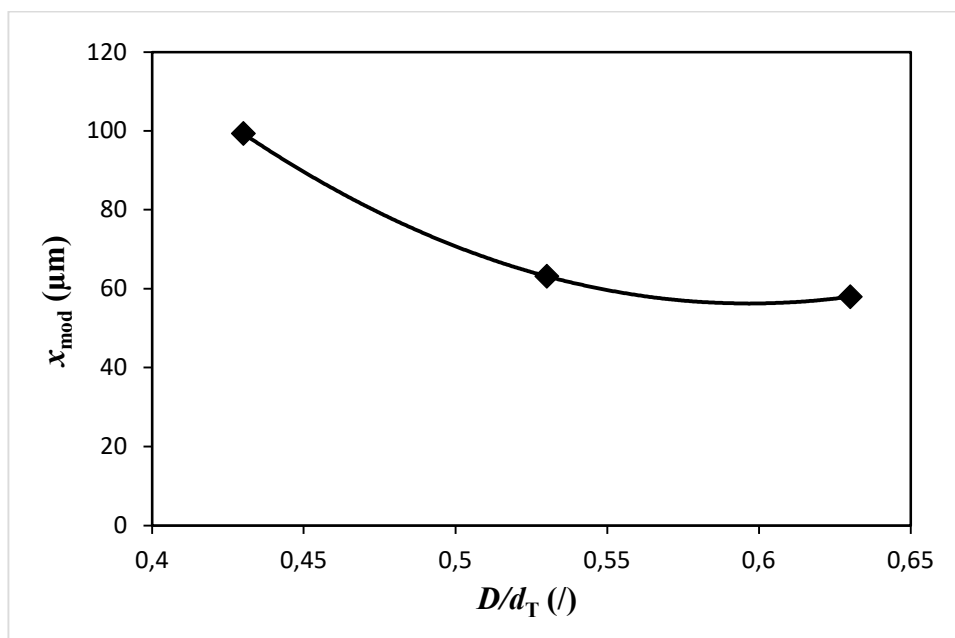


**Slika 21.** Funkcija gustoće raspodjele i kumulativna funkcija kristala boraksa dobivenih u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem uporabom uređaja *Horiba LA-300* ( $D_2 = 0.08$  m;  $D_2/d_T = 0.53$ ;  $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).



**Slika 22.** Funkcija gustoće raspodjele i kumulativna funkcija kristala boraksa dobivenih u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem uporabom uređaja *Horiba LA-300* ( $D_3 = 0.095 \text{ m}$ ;  $D_3/d_T = 0.63$ ;  $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $b = 6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ ;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

Analizirajući dobivene funkcije gustoće raspodjele uočava se da kod sva tri korištena promjera *SBT* miješala one poprimaju zvonoliki oblik, karakterističan za statističku Gaussovu krivulju. Oblik dobivenih funkcija ukazuje na monomodalnost raspodjele kod sva tri primijenjena promjera *SBT* miješala. Vrh krivulje predstavlja mod funkcije gustoće raspodjele (engl. *mode*), odnosno najzastupljeniju klasu u uzorku. Uočljivo je da se povećanjem promjera miješala mod pomjera prema manjim vrijednostima veličine kristala, odnosno da se u produktu povećava udio finijih kristala. Kako bi se navedena tvrdnja još jasnije uočila na slici 23. prikazana je promjena vrijednosti moda s promjerom *SBT* miješala.



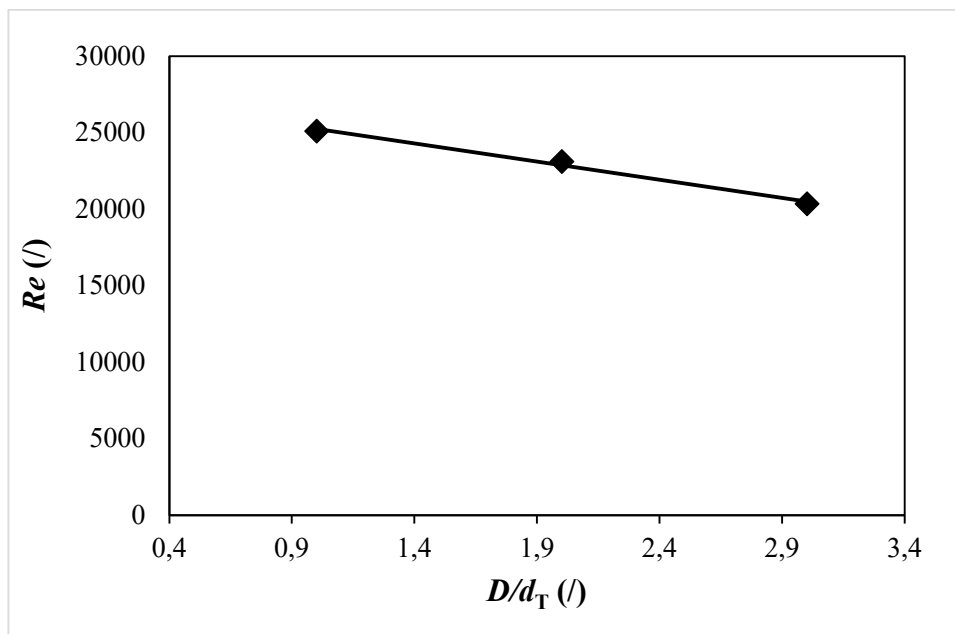
**Slika 23.** Promjena moda raspodjele, tj. veličine kristala boraksa koja je najprisutnija u uzorku, s promjerom *SBT* miješala dobivenih u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem ( $N = N_{IS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ )

Ovakav trend, mogao bi biti posljedica sekundarne nukleacije uzrokovane izraženim mehaničkim djelovanjem miješala na nastale kristale (sudar miješalo-kristal). Međutim, mnogo je veća vjerojatnost da je to povezano s procesom rasta kristala u određenim hidrodinamičkim uvjetima koje stvaraju korištena miješala i primijenjeni ultrazvuk.

Kako je rast kristala usko vezan uz prijenosne pojave, on definitivno ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu. Hidrodinamički uvjeti mogu se procijeniti kroz vrijednosti Reynoldsove značajke,  $Re$ , koja ovisi o brzini vrtnje miješala,  $N$ , promjeru miješala,  $D$ , gustoći,  $\rho$ , i viskoznosti matične otopine,  $\mu$ , a računa se prema izrazu:

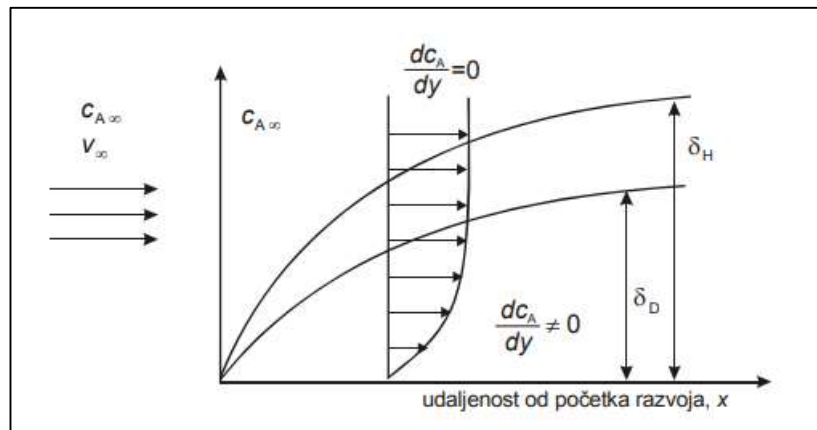
$$Re = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad (5)$$

Iako u sonokristalizadoru na stupanj turbulencije osim miješanja utječe i ultrazvučno djelovanje, taj utjecaj nije sadržan u  $Re$ -značajci. Međutim, kako je intenzitet primijenjenog ultrazvuka bio identičan u svim eksperimentima ( $A = 20\%$ ,  $p = 20\%$ ) navedenu  $Re$ -značajku moguće je koristiti kao relativan pokazatelj turbulencije u sustavu. Ovisnost  $Re$ -značajke o promjeru korištenog  $SBT$  miješala prikazana je na slici 24.



**Slika 24.** Promjena Reynoldsove značajke s promjerom miješala u kristalizadoru s ultrazvučnim djelovanjem ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

Kako se povećanjem promjera miješala značajno smanjivala brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije,  $N = N_{JS}$ , (tablica 1), tako je i vrijednost Reynoldsove značajke poprimala manje vrijednosti. To se potom reflektira na debljinu hidrodinamičkog, tj. difuzijskog graničnog sloja koji se formira uz površinu novonastalih kristala.<sup>19,20</sup>



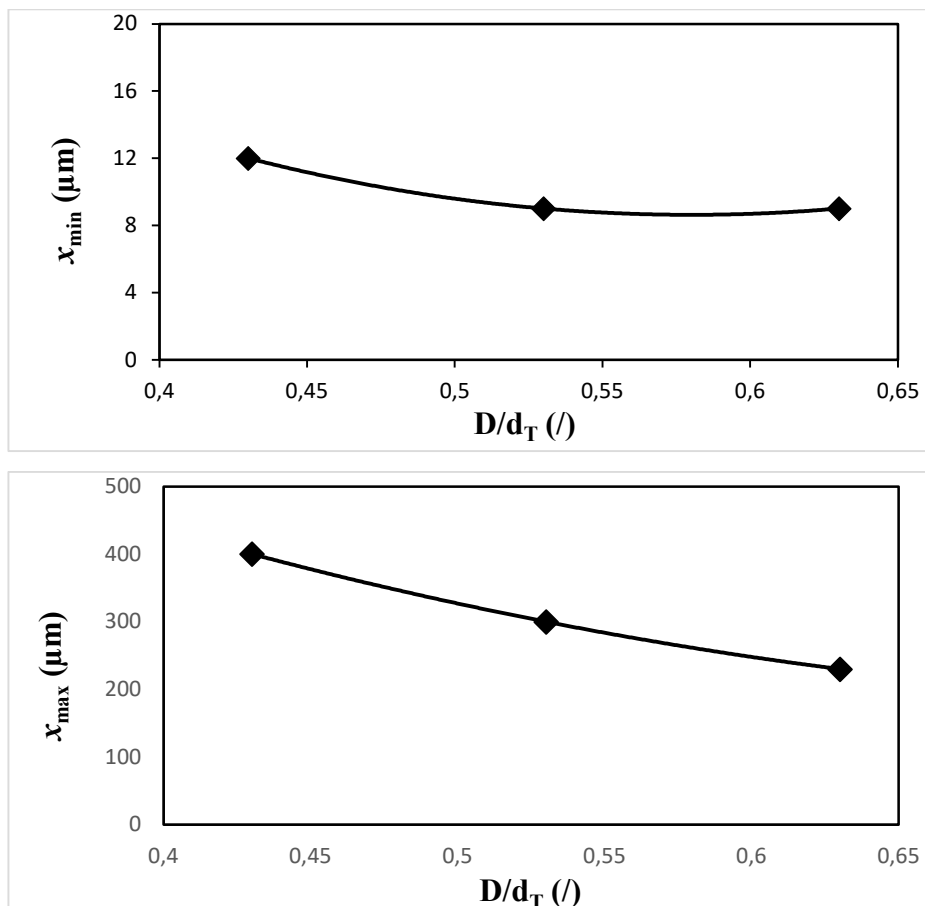
**Slika 25.** Difuzijski granični sloj unutar hidrodinamičkog graničnog sloja.

Naime, iz vrijednosti  $Re$ -značajke je vidljivo da pri svim ispitivanim uvjetima u sonokristalizatoru prevladava turbulentno strujanje. Zbog viskoznosti matične otopine i trenja koje nastaje između matične otopine i kristalne čestice, uz površinu kristalne čestice se javlja hidrodinamički granični sloj. U tom graničnom sloju formira se i difuzijski granični sloj unutar kojeg prevladava laminarno strujanje otopine. Pri takvim uvjetima prijenosne pojave odvijaju se isključivo molekularnim mehanizmom. Difuzijski granični sloj se stoga može shvatiti kao otpor prijenosu tvari, tj. u ovom slučaju kao otpor rastu kristala. Kako je prema difuzijsko-integracijskoj teoriji difuzija prvi korak u procesu rasta kristala, debljina difuzijskog graničnog sloja ima definitivno direktan utjecaj na kinetiku rasta kristala, a time i konačnu veličinu kristala.

Funkcije gustoće raspodjele dobivene u ovom radu potvrđuju da se pri manjim vrijednostima  $Re$ -značajke, kada je difuzija sporija, dobiju veći udjeli finijih kristala. Međutim, ovdje je potrebno navesti i to da na veličinu finalnog produkta dodatno utječu i spomenuta smična naprezanja koja su posljedica djelovanja korištenih *SBT* miješala. Primjena radijalnog tipa miješala većeg promjera rezultira izraženijim smičnim

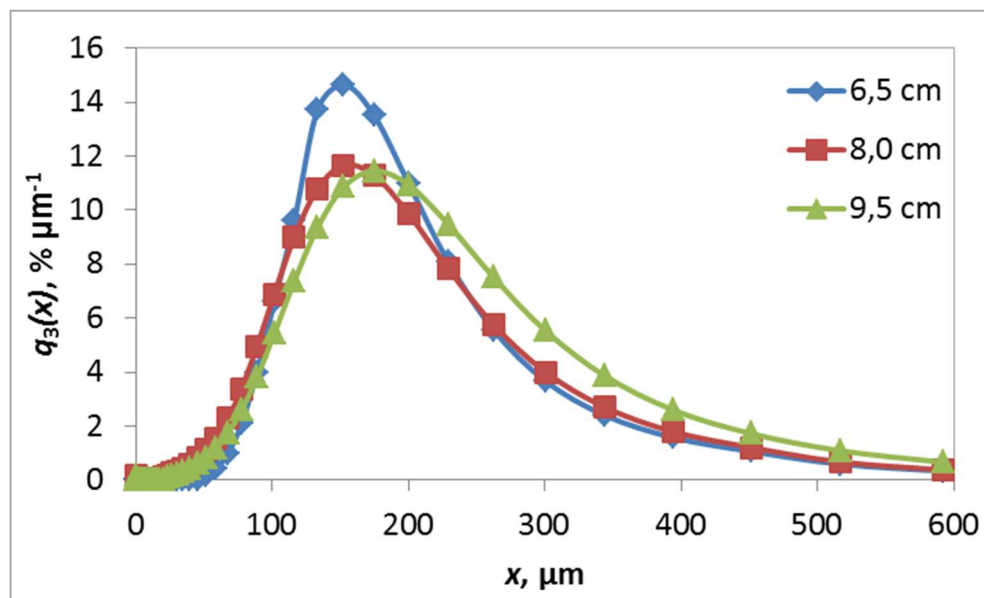
napreznjima koja negativno utječu na proces integracije iona ili molekula u kristalnu rešetku čime se usporava brzina rasta kristala.

Analizom funkcija gustoće raspodjele primjetno je da povećanjem promjera *SBT* miješala iščezavaju pojedine frakcije čestica. Iz oblika funkcija gustoće raspodjele moguće je odrediti i statističke vrijednosti minimalne i maksimalne veličine čestica koje su zastupljene u finalnom produktu sonokristalizacije. Sagledavajući te vrijednosti uočava se da minimalne veličine kristala imaju približno jednake veličine bez obzira na promjer korištenog *SBT* miješala (9-12  $\mu\text{m}$ ). Dakle, može se konstatirati da promjer *SBT* miješala ne utječe značajno na tu veličinu. Utjecaj je mnogo izraženiji kod maksimalnih vrijednosti dobivenih kristala. Maksimalna veličina kristala nazočna u finalnom produktu najveća je pri uporabi najmanjeg *SBT* miješala i smanjuje se s promjerom *SBT* miješala (*slika 26*).



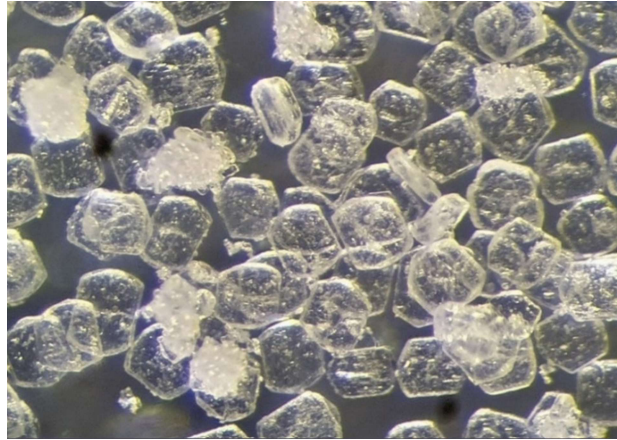
**Slika 26.** Utjecaj promjera *SBT* miješala na vrijednost minimalne ( $x_{\min}$ ) i maksimalne ( $x_{\max}$ ) veličine kristala u finalnom produktu sonokristalizacije boraksa ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

Ukoliko se izvrši usporedba funkcija gustoća raspodjele dobivenih u ovom radu s onima dobivenim u prethodno provedenim ispitivanjima<sup>17</sup> uz korištenje istovjetnih *SBT* miješala, ali u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja (*slika 27*) uočava se da su veličine dobivenih kristala znatno veće u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja. Razlika je naročito uočljiva pri usporedbi vrijednosti moda. U sustavu bez ultrazvuka vrijednosti moda su u rasponu od 150-200  $\mu\text{m}$ , a u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem 50-100  $\mu\text{m}$ . Također, zastupljenost moda u ukupnom uzorku značajno je veća u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.

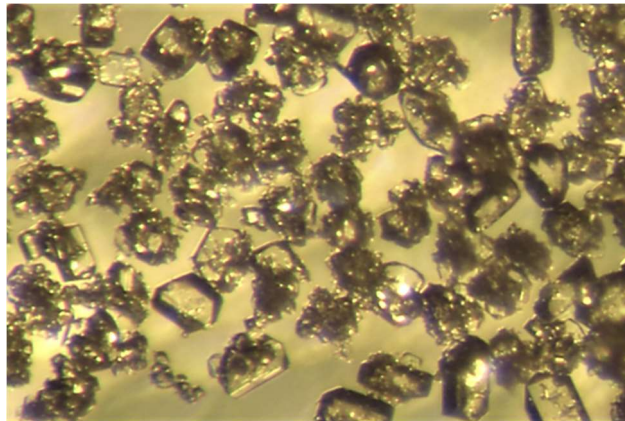


**Slika 27.** Funkcija gustoće raspodjele kristala boraksa dobivenih u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $b = 6\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ ;  $A = 0\%$ ).<sup>17</sup>

Međutim, poznato je da aglomeriranost čestica, tj. kristala, može povećati veličinu kristalnog produkta. Kako tehnika korištena za granulometrijsku analizu u ovom radu nije u mogućnosti detektirati je li određena veličina kristala posljedica aglomeracije, pristupilo se mikroskopskoj analizi dobivenih kristala. Sagledavajući oblike kristala dobivenih u sustavima s i bez ultrazvučnog djelovanja koji su prikazani na *slikama 28* i *29* uočava se da su kristali dobiveni u sonokristalizatoru daleko pravilnijeg oblika i znatno nižeg stupnja aglomeracije.



**Slika 28.** Kristali boraksa dobiveni u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem ( $D_1 = 0.065$  m;  $D_1/d_T = 0.43$ ;  $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).



**Slika 29.** Kristali boraksa dobiveni u kristalizatoru bez ultrazvučnog djelovanja ( $D_2 = 0.080$  m;  $D_2/d_T = 0.53$ ;  $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 0\%$ ).<sup>21</sup>

Uslijed primjene ultrazvučnog djelovanja u sustavu dolazi do ultrazvučnih kavitacija te nastale implozije sprječavaju rast kristala, odnosno integraciju iona u kristalnu rešetku. Ultrazvučna kavitacija također skraćuje vrijeme međusobnog kontakta kristala što značajno umanjuje njihovo povezivanje u velike aglomerate ili kristale nepravilnog oblika.



Na slikama 20-22 osim funkcija gustoća raspodjele prikazane su i kumulativne funkcije raspodjele,  $Q_3(x)$ , u ovisnosti o veličini kristalnih čestica. Kumulativna funkcija raspodjele ukazuje koliki udio kristalnih čestica je manji od određene oznake finoće,  $x_i$ , u uzorku. Određuje se integriranjem funkcije gustoće raspodjele prema izrazu:

$$Q_3(x_i) = \int_{x_{min}}^{x_i} q_3(x) dx \quad (6)$$

U biti, ona predstavlja sumu volumnih udjela svih veličinskih frakcija koje su manje od veličine  $x_i$ , te ju je moguće odrediti izrazom:

$$Q_3(x_i) = \sum \frac{V(x_i)}{V_{uk}} \quad (7)$$

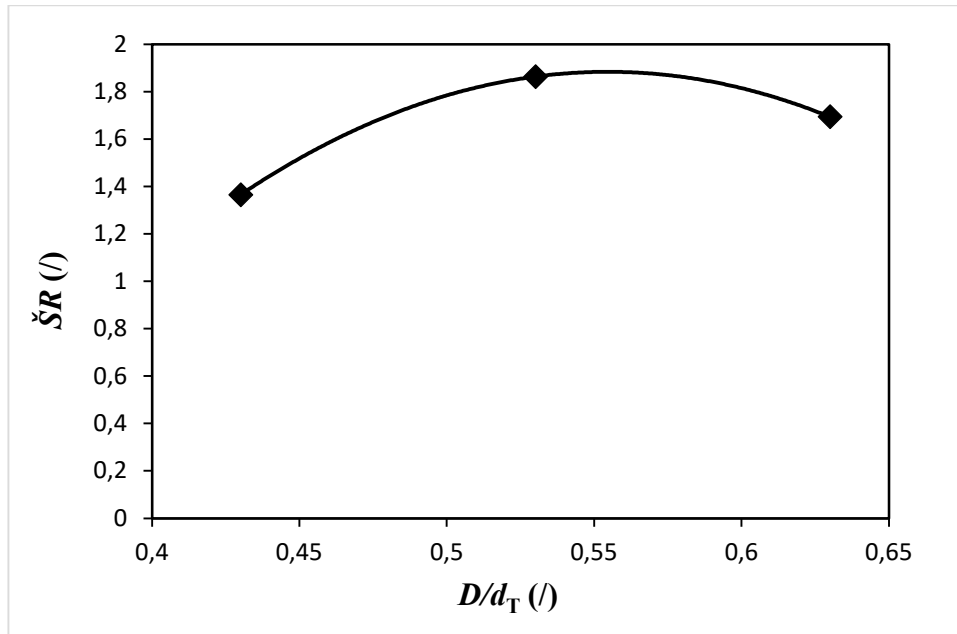
Izgled kumulativne krivulje u uskoj je vezi sa širinom raspodjele,  $\check{S}R$ ; (engl. *span*) koja prikazuje raspon veličina kristala boraksa u analiziranom uzorku, a određuje se prema izrazu:

$$\check{S}R (Span) = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (8)$$

Pri čemu  $x_{10}$ ,  $x_{50}$ , i  $x_{90}$  predstavljaju kvantile koje odgovaraju veličinama čestica određenog kumulativnog udjela.

Numerički niža vrijednost  $\check{S}R$  ukazuje na užu raspodjelu veličina dobivenih kristala. Iz izraza 8 vidljivo je da na numeričku vrijednost  $\check{S}R$  značajan utjecaj ima numerička vrijednost medijana raspodjele,  $x_{50}$ . Iz kumulativnih krivulja dobivenih u ovom radu uočava se da medijan poprima veće vrijednosti što je krivulja polegnutija, a to se potom reflektira i na vrijednost  $\check{S}R$ .

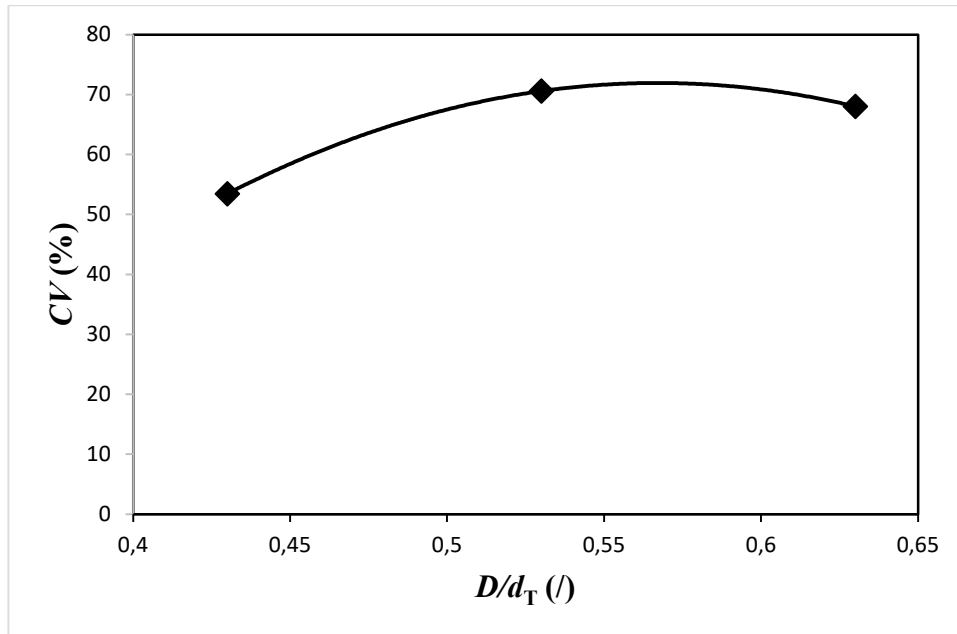
Evidentno je da ovakav način određivanja širine raspodjele ne uzima u obzir frakcije veće od  $x_{90}$ , odnosno manje od  $x_{10}$ , stoga eventualni zaključci isključivo temeljem vizualnog promatranja kumulativne krivulje mogu biti u suprotnosti s onima utvrđenim računanjem vrijednosti  $\check{S}R$ .



**Slika 30.** Utjecaj promjera *SBT* miješala na širinu raspodjele finalnog produkta ultrazvučne kristalizacije boraksa ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

Kako bi se dodatno potvrdile tvrdnje vezane uz širine raspodjele finalnih produkata dobivene primjenom određene veličine *SBT* miješala, u radu je analizirana i vrijednost koeficijenta varijacije. Koeficijent varijacije, *CV*, (engl. *coefficient of variation*), ili relativna standardna devijacija predstavlja omjer standardne devijacije,  $\sigma$ , i srednjeg promjera kristala,  $\bar{x}_3$ . Izražava se u postocima, a može se odrediti iz sljedećeg izraza:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}_3} \cdot 100 \quad (9)$$



**Slika 31.** Promjena  $CV$  s promjerom  $SBT$  miješala u sustavu ultrazvučne kristalizacije boraksa ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

Iz ovisnosti prikazane na slici 31. uočava se da vrijednost koeficijenta varijacije pokazuje istovjetan trend kao i širina raspodjele,  $\check{S}R$ . Dakle te vrijednosti se generalno povećavaju povećanjem promjera  $SBT$  miješala, ali pravilan trend ovog porasta nije uočen. Za pouzdaniji zaključak bilo bi korisno izvršiti dodatna ispitivanja i to s većim brojem istovjetnih miješala različitog promjera.

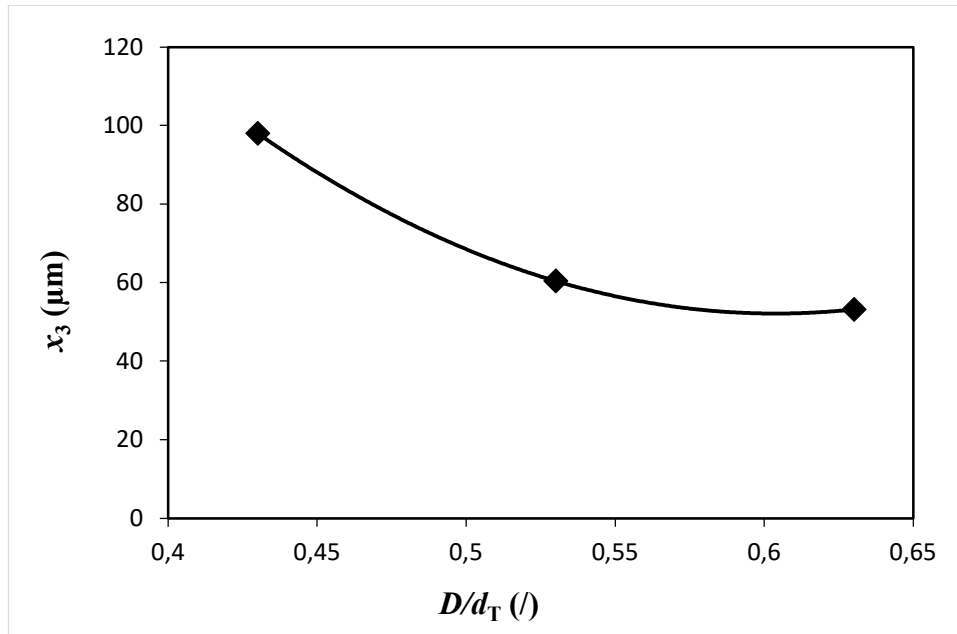
### 3.3. Utjecaj promjera *SBT* miješala na određene statističke veličine finalnog produkta sonokristalizacije boraksa

Granulometrijske karakteristike finalnog produkta sonokristalizacije moguće je izraziti i određenim statističkim veličinama čime se na relativno jednostavan način uspostavlja veza s procesnim uvjetima. Međutim takav način opisivanja raspodjele ne daje dovoljno podataka o partikulskom sustavu te se više koristi zbog orijentacionog utjecaja načina provedbe procesa na taj sustav. Neke od statističkih veličina korištene pri takvom opisu su već spomenuti mod i kvantili, zatim razni statistički srednji promjeri (aritmetički, površinski, volumni), kao i specifična površina.<sup>13</sup> U ovom radu su razmatrani srednji volumni promjer,  $\bar{x}_3$ , medijan,  $x_{50}$ , i specifična površina,  $S_x$ , finalnog produkta sonokristalizacije boraksa.

Srednji volumni promjer (engl. *mean*),  $\bar{x}_3$ , uzima u obzir kumulativni udio čestica određene veličine kao i njihov volumni udio u uzorku,  $\varphi_i$ , a određuje se pomoću sljedećeg izraza:<sup>22</sup>

$$\bar{x}_3 = \frac{\sum_{i=1}^n \varphi(x_i) \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^n \Delta Q_3(x_i)} \quad (10)$$

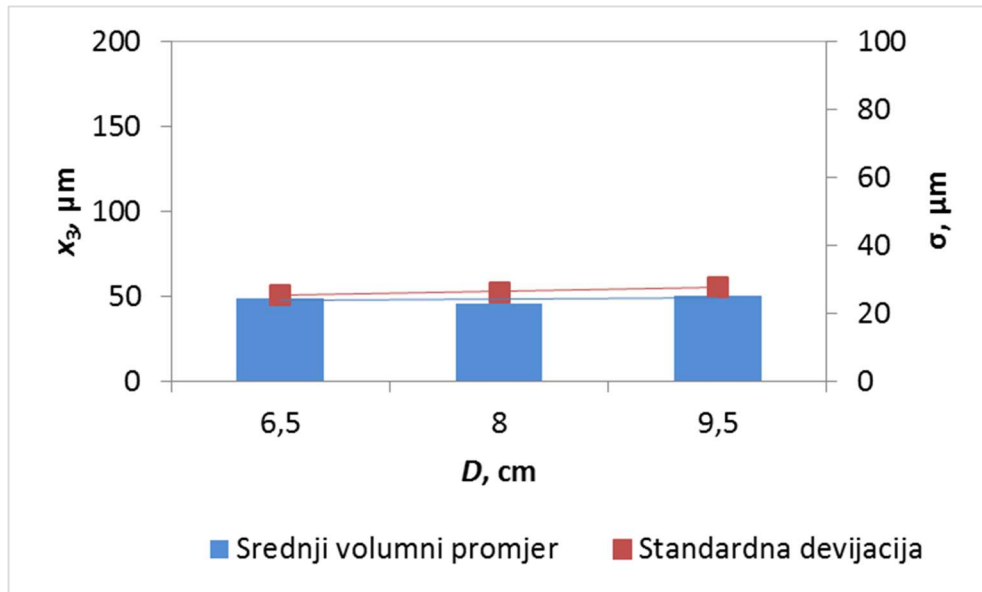
Vrijednosti srednjeg volumnog promjera kristala boraksa dobivenih u sonokristalizatoru pri uporabi *SBT* miješala različitih veličina prikazan je na slici 32. Uočljivo je kako se povećanjem promjera *SBT* miješala smanjuje srednji volumni promjer kristala finalnog produkta boraksa. Prikazana krivulja pokazuje trend postizanja asimptotske vrijednosti, tj. ukazuje na to da daljnje povećanje promjera *SBT* miješala ne bi značajno utjecalo na smanjenje srednje veličine dobivenih kristala. Kako bi se navedeni zaključak potvrdio, bilo bi preporučljivo ovakva ispitivanja provesti u većim reaktorskim sustavima, u kojima postoji mogućnosti korištenja većeg raspona promjera miješala ( $D/d_T$ ).



**Slika 32.** Promjena srednjeg volumnog promjera,  $\bar{x}_3$ , kristala boraksa s promjerom *SBT* miješala dobivenih u kristalizatoru s pulsним ultrazvučnim djelovanjem ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

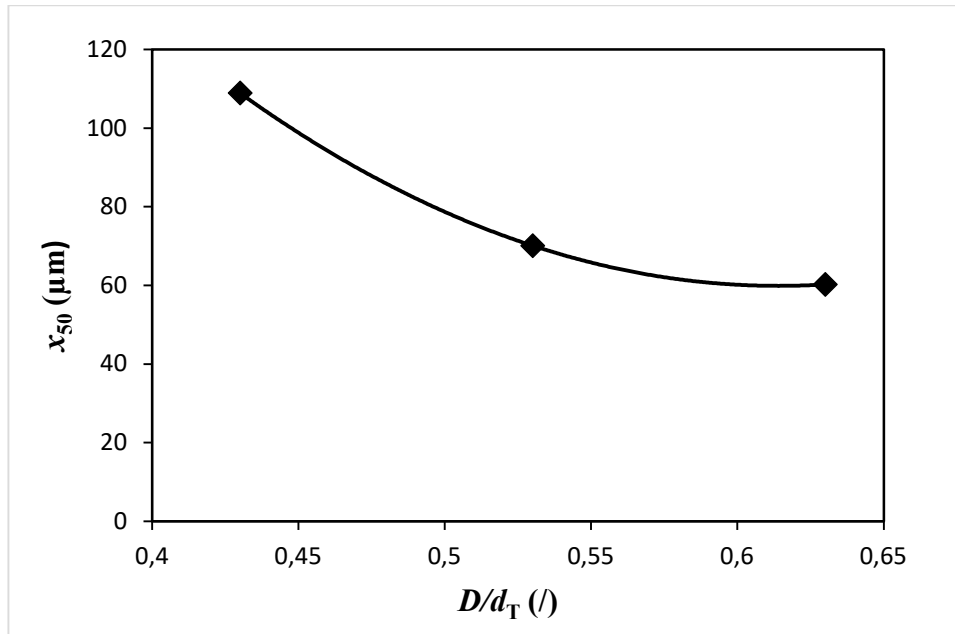
Rezultati srednjeg volumnog promjera uspoređivani su potom s rezultatima dobivenim u prethodno provedenim ispitivanjima<sup>17</sup> istom kristalizatoru, ali pri konstantnom djelovanju ultrazvuka identične jakosti ( $A = 20\%$ ;  $p = 100\%$ ). Ti rezultati prikazani su na slici 33. U tom sustavu s konstantnim ultrazvučnim djelovanjem uočava se da povećanje promjera *SBT* miješala neznatno utječe na vrijednost srednjeg volumnog promjera. Pri smanjenom pulsnom djelovanju ultrazvuka ( $p = 20\%$ ) kod sva tri promjera *SBT* miješala srednji volumni promjer poprima značajno veće vrijednosti. Ova razlika se posebno uočava u sustavu s najmanjim promjerom *SBT* miješala ( $D_1/d_T = 0.43$ ).

Dobiveni rezultati su u skladu s očekivanjima s obzirom na to da je djelovanje ultrazvuka smanjeno pa će i njegov utjecaj na proces rasta kristala vjerojatno biti manje izražen. Za potpunije objašnjenje i detaljnije zaključke potrebno je izvršiti ispitivanja u sustavu s više različitih pulsni djelovanja ultrazvuka.



**Slika 33.** Promjena srednjeg volumnog promjera,  $\bar{x}_3$ , kristala boraksa s promjerom *SBT* miješala dobivenih u kristalizatoru s konstantnim ultrazvučnim djelovanjem ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 100\%$ ).<sup>17</sup>

Medijan raspodjele (engl. *median*),  $x_{50}$ , je kvantil koji predstavlja veličinu čestice od koje je 50% manjih, odnosno većih u sustavu, a određuje se iz kumulativne krivulje. Medijan dakle dijeli populaciju čestica na dva jednaka dijela. Vrijednosti medijana finalnog produkta sonokristalizacije boraksa imaju vrlo sličan trend kao i vrijednosti srednjeg volumnog promjera i moda, što je vidljivo na *slici* 34. On se smanjuje povećanjem korištenog promjera *SBT* miješala.



**Slika 34.** Utjecaj *SBT* promjera miješala na vrijednost medijana ( $x_{50}$ ) kristala boraksa dobivenih u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem ( $N = N_{JS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

Uz navedene i obrađene statističke veličine finalnog produkta sonokristalizacije u ovom radu je analizirana i specifična površina (engl. *specific surface area*). Ona predstavlja ukupnu vanjsku površinu dobivenih kristala izraženu po volumenu kristala. Može se odrediti iz podataka o kumulativnoj funkciji raspodjele,  $Q_3(x_i)$ , prema izrazu:<sup>13</sup>

$$S_x = \frac{6}{\Psi_{Wa}} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_3(\bar{x}_i)}{\bar{x}_i} \quad (11)$$

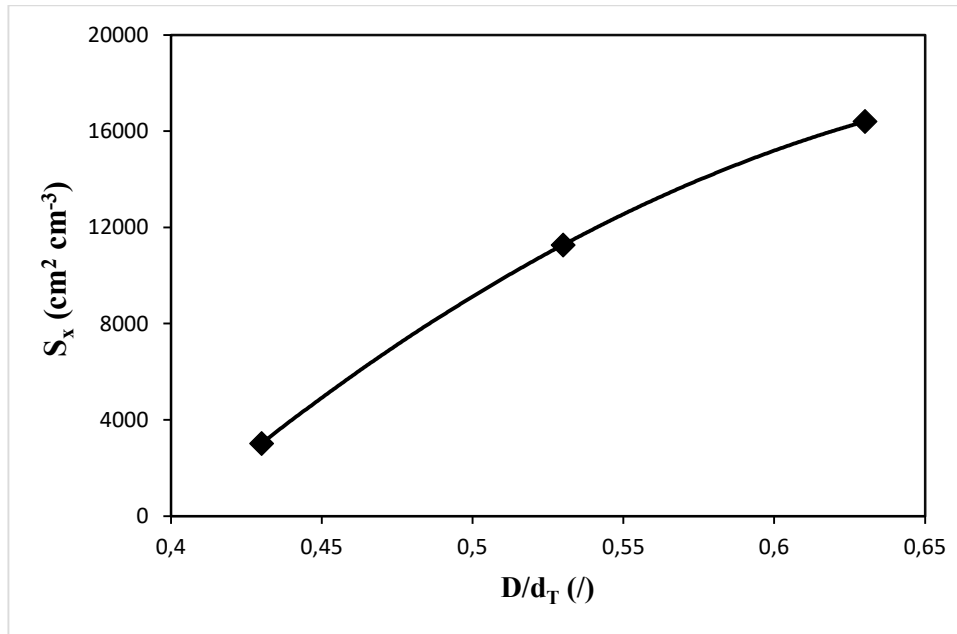
gdje je:

$S_x$  – specifična površina (m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>)

$\Psi_{Wa}$  – Wadellov faktor sferičnosti (/)

$x_i$  – srednja veličina kristala (m)

Općenito, specifična površina je svojstvo od iznimne važnosti jer je brzina odvijanja prijenosnih pojava, kao i brzina kemijske reakcije, u uskoj vezi s raspoloživom površinom partikuskog sustava.



**Slika 35.** Promjena specifične površine,  $S_x$ , finalnog produkta ultrazvučne kristalizacije boraksa s promjerom  $SBT$  miješala ( $N = N_{IS}$ ;  $T_s = 30$  °C;  $b = 6$  °C h<sup>-1</sup>;  $A = 20\%$ ;  $p = 20\%$ ).

Specifična površina kristala boraksa dobivenih ultrazvučnom kristalizacijom izražena po jedinici volumena u ovisnosti o promjeru  $SBT$  miješala prikazana je na slici 35. Ona raste s povećanjem promjera  $SBT$  miješala, odnosno sa smanjenjem veličine kristala nazočnih u finalnom produktu.



#### **4. ZAKLJUČAK**

---

Na temelju rezultata dobivenih ispitivanjem utjecaja promjera *SBT* miješala na granulometrijska svojstva kristala boraksa dobivenih u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Za sva tri primijenjena promjera *SBT* miješala funkcija gustoće raspodjele ukazuje na monomodalnu raspodjelu veličina finalnog produkta kristala boraksa. S obzirom na to da se povećanjem promjera *SBT* miješala mod pomjera prema nižim vrijednostima, to ukazuje da se u produktu povećava udio finijih kristala. Ovakav trend posljedica je utjecaja hidrodinamičkih uvjeta koje stvaraju korištena *SBT* miješala i primijenjeni ultrazvuk na proces rasta kristala, ali i sekundarnu nukleaciju uzrokovanu izraženim mehaničkim djelovanjem miješala na nastale kristale.
- Uspoređujući veličine kristala dobivenih u ovom radu s onima koje su dobivene u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja primjetno je da su one znatno manje. Također je uočeno da je zastupljenost moda u ukupnom uzorku značajno veća u sustavu bez ultrazvuka.
- Djelovanje ultrazvuka odražava se i na stupanj aglomeracije dobivenih kristala. Mikroskopskom analizom utvrđeno je da su kristali dobiveni u sustavu s djelovanjem ultrazvuka znatno pravilnijeg oblika i nižeg stupnja aglomeracije.
- Vrijednosti širine raspodjele i koeficijenta varijacije ukazuju na činjenicu da je u sustavu s najmanjim promjerom *SBT* miješala dobivena najuža širina raspodjele kristala finalnog produkta, kao i najmanje odstupanje veličina dobivenih kristala produkta od srednje veličine. Ove dvije veličine rastu povećanjem promjera *SBT* miješala, međutim, bez izražene pravilnosti.
- Vrijednosti srednjeg volumnog promjera i medijana određene iz dobivenih funkcija gustoće raspodjele i kumulativnih funkcija smanjuju s povećanjem promjera *SBT* miješala. Također je utvrđeno da promjer *SBT* miješala nema značajan utjecaj na

---

statističku vrijednost minimalne veličine kristala u uzorku, dok maksimalna veličina kristala značajno opada s povećanjem promjera *SBT* miješala.

- Smanjenje veličine kristala direktno se odražava i na vrijednost specifične površine koja raste sa smanjenjem veličine kristala.
- Uspoređujući rezultate s onima dobivenim u sustavu s konstantnim ultrazvučnim djelovanjem ( $p = 100\%$ ) uočava se da se pri smanjenom pulsnom djelovanju ultrazvuka ( $p = 20\%$ ), kod sva tri promjera *SBT* miješala, srednji volumni promjer poprima značajno veće vrijednosti. To je posebno izraženo u sustavu s najmanjim ispitivanim promjerom *SBT* miješala ( $D_1/d_T = 0.43$ ).
- S obzirom na to da je u ovom radu izvršena sonokristalizacija pri samo jednoj vrijednosti pulsnog ultrazvučnog djelovanja za potpunije zaključke potrebno je izvršiti mjerenja s više različitih vrijednosti pulsa.

## **5. LITERATURA**

1. *A. G. Jones*, Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58-141.
2. *J. W. Mullin*, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1-478.
3. *M. Akrap, M. Šimunović, A. Kačunić, N. Kuzmanić*, Seed properties effect on granulometric characteristics of borax in batch cooling crystallization, *14. Ružičkini dani "Danas znanost - sutra industrija"*, Zbornik radova, Zagreb-Osijek, 2013. str. 86-99.
4. *J. Urlich, M. J. Jones*, Heat and Mass Transfer Operations-Crystallization, Chemical Engineering and Chemical Process Technology, Encyclopedia of Life Support System (EOSS), Oxford, 2006, str. 1-31.
5. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2010. str. 4-41.
6. *S. Jiang*, An Examination of Sonocrystallization Kinetics of L-Glutamic Acid, PhD Thesis, University of Leeds, Institute of Particle Science and Engineering, Leeds 2012.
7. *M. Zhou, T. Seak, H. Leong, S. Melino, F. Cavaliere, S. Kentish, M. Ashokkumar*, Sonochemical synthesis of liquid-encapsulated lysozyme microspheres, *Ultrason. Sonochem.* **17(2)** (2010) 333-337. (DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.012)
8. *M. W. Kuijpers, D. van Eck, M. F. Kemmere, J. T. Keurentjes*, Cavitation-induced Reactions in High-Pressure Carbon Dioxide, *Science* **298** (2002) 1969-1971. (DOI: 10.1126/science.1078022)
9. *H. N. Kim, K. S. Suslick*, The Effects of Ultrasound on Crystals: Sonocrystallization and Sonofragmentation, *Crystals* **8(7)** (2018) 280-300. (DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst8070280>)
10. *M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote*, Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization), *Ultrason. Sonochem.* **14** (2007) 717-724.
11. *A. Kačunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2016. str. 3-55.
12. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003, str. 120 - 134.

- 
13. *G. Matijašić*, Uvod u procesno inženjerstvo, HDKIT-FKIT, Denona, Zagreb, 2022, str. 7-27, 124-150.
  14. *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta* (ur.), Handbook of Industrial Mixing, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, str. 543-582.
  15. URL: LIGHTNIN LabMaster Mixers (chemicalonline.com) (15.06.2023.)
  16. URL: HIELSCHER UP400St, asztali erős ultrahangos homogenizáló, ultrahangos homogenizátor, 400 Wattos (labnet.hu) (15.06.2023.)
  17. *A. Jozić*, Utjecaj promjera miješala na kinetiku nukleacije pri sonokristalizaciji boraksa, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2022. str. 32, 54-56.
  18. URL:<https://www.horiba.com/int/scientific/products/particle-characterization/particle-characterization-legacy-instruments/la-300-particle-size-analyzer-retired/> (16.06.2023.)
  19. *R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot*, Transport Phenomena, John Wiley and Sons, 2nd Ed., New York 2006. str. 100-214.
  20. *A. Glasnović*, Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008. str. 133-158.
  21. *A. Čelan, I. Milanković, M. Čosić, N. Kuzmanić*, Impact of Ultrasound Amplitude on Crystallization of Borax Decahydrate in a Stirred-Batch Crystallizer, Chem. Eng. Technol. **44(11)** (2021) 2100-2108. (DOI: 10.1002/ceat.202100275)
  22. *L. O. Figura, A. A. Teixeira*, Food Physics Physical Properties – Measurement and Applications, Springer, Berlin, 2007, str. 73-113.