

# Sagledavanje utjecaja ultrazvuka na veličinu kristala boraksa

---

Vrbaslija, Danijela

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:675844>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**SAGLEDAVANJE UTJECAJA ULTRAZVUKA NA**  
**VELIČINU KRISTALA BORAKSA**

**ZAVRŠNI RAD**

**DANIJELA VRBASLIJA**

**Matični broj: 989**

**Split, rujan 2018.**



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

**SAGLEDAVANJE UTJECAJA ULTRAZVUKA NA**  
**VELIČINU KRISTALA BORAKSA**

**ZAVRŠNI RAD**

**DANIJELA VRBASLIJA**

**Matični broj: 989**

**Split, rujan 2018.**

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

**INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT ON SIZE**  
**OF BORAX CRYSTALS**

**BACHELOR THESIS**

**DANIJELA VRBASLIJA**

**Parent number: 989**

**Split, September 2018**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet  
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Marija Čosić

### SAGLEDAVANJE UTJECAJA ULTRAZVUKA NA VELIČINU KRISTALA BORAKSA

Danijela Vrbaslija, 989

**Sažetak:** Cilj ovog rada bio je sagledati princip rada ultrazvuka te ispitati utjecaj amplitude ultrazvuka na veličinu kristala boraksa dobivenih postupkom kontroliranog hlađenja u kristalizatoru s miješanjem. U prvom dijelu istraživanja provedena je šaržna kristalizacija u reaktoru s miješanjem iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C i hlađene brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup>. Pri tome je praćena promjena koncentracije otopine kako bi se utvrdio početak nukleacije i promjena koncentracije uslijed rasta kristala, a po završetku procesa izvršeno je prosijavanje i granulometrijska analiza produkta. U drugom dijelu radu sagledavan je utjecaj amplitude ultrazvuka na tri izdvojene klase prethodno dobivenog produkta šaržne kristalizacije uz miješanje. Pri ovim ispitivanjima su klase kristala srednje veličine od 45, 170 i 375 μm, ultrazvučno su suspendirane u otopini acetona zasićenoj i termostatiranoj pri 25 °C. Amplitude ultrazvuka iznosile su 20, 30 i 40 %. Nakon djelovanja ultrazvuka u trajanju od 10, 20 i 30 min granulometrijska svojstva kristala analizirana su metodom laserske difrakcije. Istodobno, uz mjerenje veličine kristala određivana je električna vodljivost otopine,  $\kappa$ , kako bi se sagledale koncentracijske promjene unutar otopine. Rezultati rada ukazali su da niti jedna od izdvojenih klasa kristala nije značajno promijenila svoju veličinu tijekom procesnog vremena pri ispitivanim amplitudama ultrazvuka. Također ni vodljivost otopine nije se promijenila, zbog čega se može zaključiti da navedene amplitude neće uzrokovati lom niti otapanje kristala boraksa te ih se može koristiti pri ispitivanju utjecaja ultrazvuka na kinetiku kristalizacije boraksa.

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, ultrazvuk, veličina kristala, boraks.

**Rad sadrži:** 53 stranice, 18 slika, 5 tablica, 1 prilog, 24 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Marija Čosić – član, mentor

**Datum obrane:** 27. rujan 2018. godine

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology  
Undergraduate study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Chemistry and Technology session no. 3

**Mentor:** Marija Ćosić, PhD, associate prof.

### INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT ON SIZE OF BORAX CRYSTALS

Danijela Vrbaslija, 989

**Abstract:** The purpose of this study was to observe the ultrasound working principle and to examine the influence of ultrasonic amplitude on the size of borax crystal obtained by the controlled cooling in the batch stirred crystallizer. In the first part of the study, batch crystallization was carried out in a stirred reactor from a solution saturated at 30 ° C and cooled at 6 ° C h<sup>-1</sup>. Concentration change of the mother liquor over process time was measured in order to determine the onset of nucleation and the change in the concentration due to crystal growth. Upon the completion of the process, sieving and granulometric analysis of the product was done. In the second part of the work, the effect of ultrasound amplitude on three classes of crystals obtained in a batch stirred reactor was examined. The classes of crystals of average size 45, 170 and 375 μm were ultrasonically suspended in a solution of acetone saturated and thermostated at 25 ° C. Ultrasound amplitude was 20, 30 and 40%. After 10, 20 and 30 min of ultrasonic treatment, the granulometric properties of the crystal were analysed by laser diffraction method. At the same time, with the measurement of the crystal size, the electrical conductivity of the solution, κ, was measured in order to monitor concentration change within the solution. The results of the study showed negligible change in size of examined crystal classes over process time at the applied ultrasound amplitudes. Also, the conductivity of the solution has not changed, which indicated that applied amplitude will not cause breakage or dissolution of the borax crystals and can be used in the further study of influence of ultrasound on the crystallization kinetics of borax.

**Keywords:** batch crystallization, ultrasound, crystal size, borax.

**Thesis contains:** 53 pages, 18 figures, 5 tables, 1 supplement, 24 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. Sandra Svilović - PhD, associate prof. | chairperson        |
| 2. Ivona Nuić, - PhD, assistant prof.     | member             |
| 3. Marija Ćosić - PhD, associate prof.    | supervisor, member |

**Defence date:** 27<sup>th</sup> September 2018

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

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

*Ispitivanja u ovom radu sastavni su dio projekta HETMIX (8959) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost.*



*Iskreno zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na izdvojenom vremenu i strpljenju, pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada te na stručnim savjetima pri pisanju rada.*

*Veliko hvala mojoj majci i sestri na neizmjerljivoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja.*

# ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) kontroliranim hlađenjem iz vodene otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C u kristalizatoru s miješanjem.
2. Po završetku kristalizacije izvršiti granulometrijsku analizu dobivenih kristala primjenom metode laserske difrakcije.
3. Iz dobivenog produkta kristalizacije klasiranjem izdvojiti frakcije kristala boraksa srednje veličinske klase od 45, 170 i 375 µm.
4. Pripremiti otopinu acetona zasićenu boraksom pri temperaturi od 25 °C i u istu dodati 10 g kristala definirane veličine klase te suspenziju podvrgnuti ultrazvučnom djelovanju u trajanju o 30 min pri amplitudama ultrazvuka od 20, 30 i 40 %.
5. Prije ultrazvučnog djelovanja na suspenziju zasićenog acetona i kristala boraksa sagledati karakteristike i uputiti u rad ultrazvučni uređaj tipa *Hielscher UP400St*.
6. Tijekom provedbe ultrazvučnog djelovanja, kristale iz suspenziju uzrokovati nakon 10, 20 i 30 min te izvršiti granulometrijsku analizu primjenom metode laserske difrakcije.
7. Izvršiti usporedbu rezultata granulometrijske analize za svaku izdvojenu klasu kristala pri različnom trajanju djelovanja ultrazvuka.

# SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je sagledati princip rada ultrazvuka te ispitati utjecaj amplitude ultrazvuka na veličinu kristala boraksa dobivenih postupkom kontroliranog hlađenja u kristalizatoru s miješanjem.

U prvom dijelu istraživanja provedena je šaržna kristalizacija u reaktoru s miješanjem iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C i hlađene brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup>. Pri tome je praćena promjena koncentracije otopine kako bi se utvrdio početak nukleacije i promjena koncentracije uslijed rasta kristala, a po završetku procesa izvršeno je prosijavanje i granulometrijska analiza produkta. U drugom dijelu radu sagledavan je utjecaj amplitude ultrazvuka na tri izdvojene klase prethodno dobivenog produkta šaržne kristalizacije uz miješanje. Pri ovim ispitivanjima su klase kristala srednjih veličina od 45, 170 i 375 μm ultrazvučno suspendirane u otopini acetona zasićenoj i termostatiranoj pri 25°C. Amplitude ultrazvuka iznosile su 20, 30 i 40 %. Nakon djelovanja ultrazvuka u trajanju od 10, 20 i 30 min granulometrijska svojstva kristala analizirana su metodom laserske difrakcije. Istodobno, uz mjerenje veličine kristala određivana je električna vodljivost otopine,  $\kappa$ , kako bi se sagledale koncentracijske promjene unutar otopine

Rezultati rada ukazali su da niti jedna od izdvojenih klasa kristala nije značajno promijenila svoju veličinu tijekom procesnog vremena pri ispitivanim amplitudama ultrazvuka. Također ni vodljivost otopine nije se promijenila, zbog čega se može zaključiti da navedene amplitude neće uzrokovati lom niti otapanje kristala boraksa te ih se može koristiti pri ispitivanju utjecaja ultrazvuka na kinetiku kristalizacije boraksa.

**Ključne riječi:** *šaržna kristalizacija, ultrazvuk, veličina kristala, boraks.*

## SUMMARY

The purpose of this study was to observe the ultrasound working principle and to examine the influence of ultrasonic amplitude on the size of borax crystals obtained by the controlled cooling in the batch stirred crystallizer. In the first part of the study, batch crystallization was carried out in a stirred reactor from a solution saturated at 30 ° C and cooled at 6° C h<sup>-1</sup>. Concentration change of the mother liquor over process time was measured in order to determine the onset of nucleation and the change in the concentration due to crystal growth. Upon the completion of the process, sieving and granulometric analysis of the product was done. In the second part of the work, the effect of ultrasound amplitude on three classes of crystals obtained in a batch stirred reactor was examined. The classes of crystals of average size 45, 170 and 375 µm were ultrasonically suspended in a solution of acetone saturated and thermostated at 25 ° C. Ultrasound amplitude was 20, 30 and 40 %. After 10, 20 and 30 min of ultrasonic treatment, the granulometric properties of the crystal were analysed by laser diffraction method. At the same time, with the measurement of the crystal size, the electrical conductivity of the solution,  $\kappa$ , was measured in order to monitor concentration change within the solution. The results of the study showed negligible change in size of examined crystal classes over process time at the applied ultrasound amplitudes. Also, the conductivity of the solution has not changed, which indicated that applied amplitude will not cause breakage or dissolution of the borax crystals and can be used in the further study of influence of ultrasound on the crystallization kinetics of borax.

**Key words:** *batch crystallization, ultrasound, crystal size, borax.*

# SADRŽAJ

1. OPĆI DIO.....	1
1.1. KRISTALIZACIJA.....	2
1.1.1. Nukleacija .....	4
1.1.2. Rast kristala.....	7
1.1.3. Starenje taloga.....	10
1.2. DINATRIJEV TETRABORAT DEKAHIDRAT .....	11
1.3. ULTRAZVUK .....	15
1.3.1. Mehanizam i djelovanje ultrazvuka .....	17
1.3.2. Ultrazvučna kavitacija.....	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
2.1. APARATURA ZA PROVEDBU EKSPERIMENTA .....	21
2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA .....	24
2.2.1. Provedba šaržne kristalizacije hlađenjem zasićene otopine boraksa.....	24
2.2.2. Provedba granulometrijske analize kristalnog produkta .....	25
2.2.3. Sagledavanje karakteristike ultrazvučnog uređaja .....	26
2.2.4. Ispitivanje utjecaja ultrazvuka na veličinu kristala boraksa .....	28
2.2.5. Određivanje raspodjele veličine čestica .....	29
3. REZULTATI.....	32
3.1. Promjena prezasićenosti otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata tijekom procesa šaržne kristalizacije uz miješanje .....	33
3.2. Raspodjela veličina finalnog produkta šaržne kristalizacije boraksa u reaktoru s miješanjem .....	34
3.3. Utjecaj amplitude ultrazvuka na promjenu veličine kristala tijekom procesnog vremena.....	35
4. RASPRAVA .....	39
5. ZAKLJUČCI.....	46
5. LITERATURA.....	48
6. PRILOZI .....	51
6.1. Simboli .....	52

**UVOD**

Kristalizacija je separacijski proces koja se provodi u svrhu izdvajanje kristala iz čvrste, kapljevite ili plinovite otopine. U kemijskoj industriji se ovaj proces koristi se za dobivanje velikih količina kemikalija. Kod kristalizacije naglasak se stavlja na produkt koji treba zadovoljavati brojne zahtjeve tržišta s obzirom na raspodjelu veličina čestica, čistoću i oblik kristala. Pokretačka sila procesa kristalizacije je prezasićenost otopine. U takvoj otopini kristalizacija započinje nastajanjem kristalnih jezgara, tzv. nukleusa, a potom slijedi rast nukleusa, odnosno kristala. Ukoliko po završetku procesa kristali ostanu u matičnoj određeno vrijeme odigrava se faza tzv. starenja taloga u kojoj veliki kristali rastu uslijed otapanja manjih ili kristali poprimaju stabilnije kristalne modifikacije. Zbog niskih ulaganja u opremu, lakog održavanja i malih energetske troškova kristalizacija se u industriji vrlo često provodi šaržno. Osim toga, korištenje šaržnog kristalizatora u laboratorijskim ispitivanjima otvara mogućnosti analize utjecaja brojnih procesnih parametara na ovu operaciju u relativno kratkom vremenu.

Tehnološka postignuća otvorila su mogućnosti primjene alternativnih postupaka pri provedbu procesa kristalizacije, a koja se koriste s ciljem dobivanja produkta željenih karakteristika. Tako je u novije vrijeme sagledavan utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju umnogim istraživanjima. U njima je utvrđeno da ultrazvuk može utjecati na početak izdvajanja soli iz matične otopine tj. nukleaciju, ali isto tako i na rast kristala. Naime, ultrazvučno djelovanje na prezasićenu otopinu uzrokuje gibanje unutar sustava i tako djeluje na uvjete prijenosa tvari i energije u spomenutom procesu.

U ovom radu ispitat će se utjecaj ultrazvuka na promjenu veličine kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ ) poznatijeg pod komercijalnim nazivom boraks. Ova sol borne kiseline ima veliku tehničku važnost u industriji. Sastojak je deterdženata, dezinfekcijskih sredstava, insekticida, herbicida, fungicida, ali isto tako se koristi i kao pufer, kod zaštite metala od korozije itd.

Cilj ovog rada bio je sagledati utjecaj ultrazvuka na kristale boraksa suspendirane u zasićenom acetonu. Pri tome se sagledavao utjecaj amplitude i trajanja ultrazvuka na veličinu različitih klasa kristala boraksa, prethodno dobivenih u šaržnom kristalizatoru s miješanjem. Rezultati ovog rada će poslužiti za odabir uvjeta ultrazvučnog djelovanja za buduća ispitivanja u kojima će se sagledavati utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. KRISTALIZACIJA

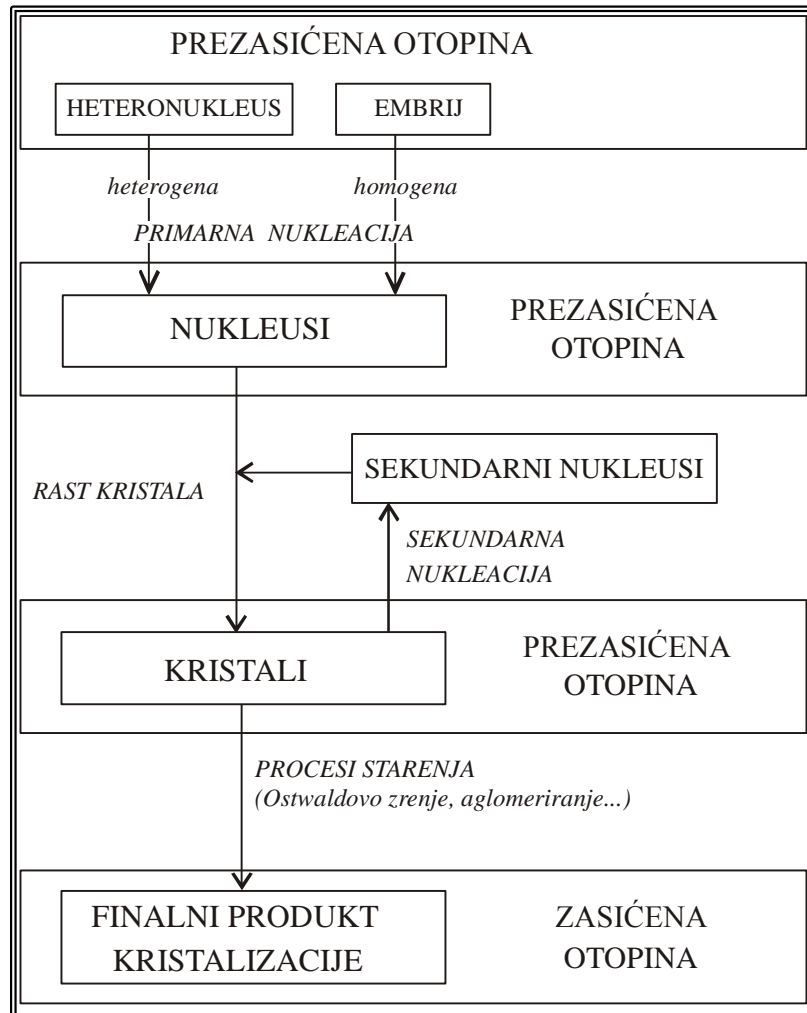
Kristalizacija je jedna od najčešće korištenih jediničnih operacija u kemijskoj i srodnim industrijama. Ova toplinska separacijska operacija provodi se s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste smjese<sup>1</sup>. Formiranje strukture čvrste faze tvari postiže se prekoračenjem ravnotežnih uvjeta topljivosti. Pojam kristal predstavlja čvrstu tvar čiji su sastavni dijelovi atomi, molekule ili ioni pravilno raspoređeni u sve tri dimenzije. Svojstva dobivenih kristala uvelike ovise o procesnim parametrima provedbe procesa kao što su temperatura, tlak te vrijeme isparavanja kapljevine. Kod kristalizacije se produkt visoke čistoće, uz relativno niske energetske troškove te u blagim uvjetima, dobiva u jednom procesnom stupnju. Pokretačka sila procesa kristalizacije je prezasićenost otopine. Ona se može postići na više načina zbog čega se razlikuje<sup>2</sup>:

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

Razvitkom eksperimentalnih tehnika došlo se do spoznaje o međufazama kristalizacije. Faze kristalizacije obično se predočavaju po fazama kako je to shematski opisao Nielsen na *slici 1*.

Proces kristalizacije odvija se u kristalizatorima, a započinje u prezasićenoj otopini nastankom heteronukleusa (ukoliko će nukleacija započeti na česticama nečistoća) ili embrija (homogena nukleacija bez prisustva nečistoća). Nukleusi nastavljaju rasti te oni zapravo predstavljaju kristale. Prisutnost kristala u prezasićenoj otopini može inducirati ponovnu pojavu nukleacije koja se naziva sekundarna. Ako se pri završetku procesa dobiveni kristali ostave određeno vrijeme u kontaktu s matičnom otopinom odigrava se proces starenja kristala. Uslijed tog procesa ostvaruje se težnja sustava da postigne

stanje što niže energije što će dovesti do promijene u kemijskim i fizikalnim svojstvima kristala u smjeru povećanja njihove veličine i stabilnosti.



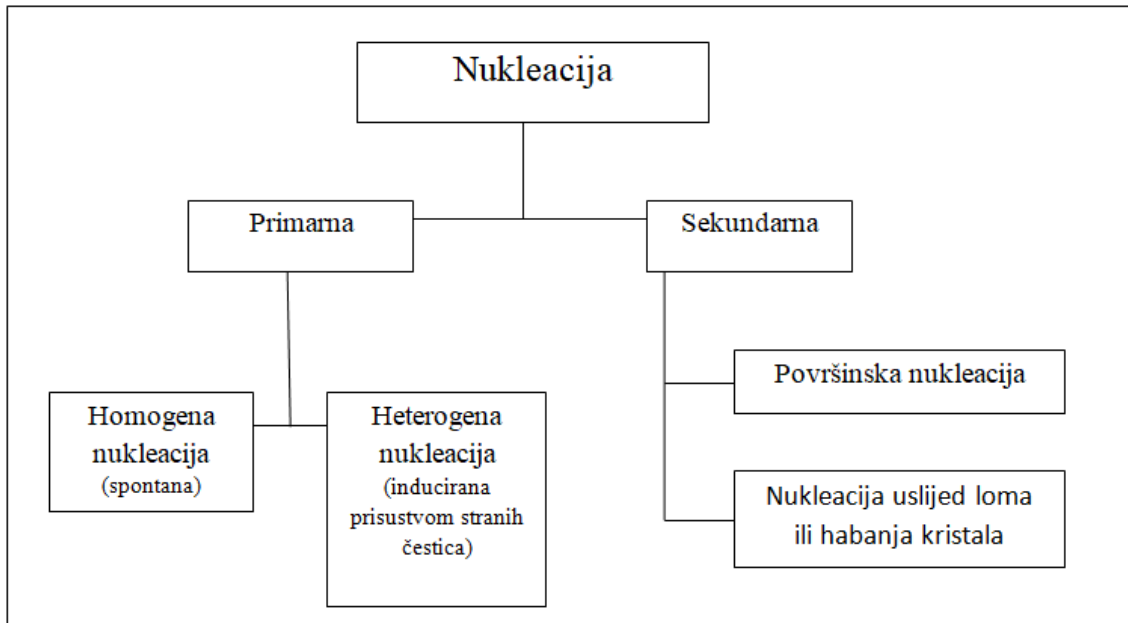
*Slika 1.* Nielsenova shema procesa kristalizacije<sup>3</sup>.

Dimenzije i oblik kristala na kraju procesa kristalizacije ovise o mehanizmu nukleacije i rasta kristala, a oni pak o procesnim uvjetima: temperaturi, brzini isparavanja te hidrodinamici unutar sustava. Tako se uglavnom dobivaju fini kristali ukoliko se kristalizacija provodi pri naglo postignutoj prezasićenosti otopine (npr. pri visokim temperaturama isparavanja otapala ili pri naglim hlađenjem otopine). Krupni kristali se pak dobivaju sporim postizanjem prezasićenosti. Također, na veličinu i oblik kristala utječu i hidrodinamički uvjeti u kristalizadoru. Tako je pri većem intenzitetu miješanja brzina nukleacije uglavnom veća, a dimenzije dobivenih kristala su manje.

### 1.1.1. Nukleacija

Nukleacija je energetski najzahtjevnija faza kristalizacije, a predstavlja izdvajanje kristalnih jezgri tj. nukleusa iz prezasićene otopine.

Nukleacija se, u ovisnosti o mehanizmu, dijeli na primarnu i sekundarnu (*slika 2*):



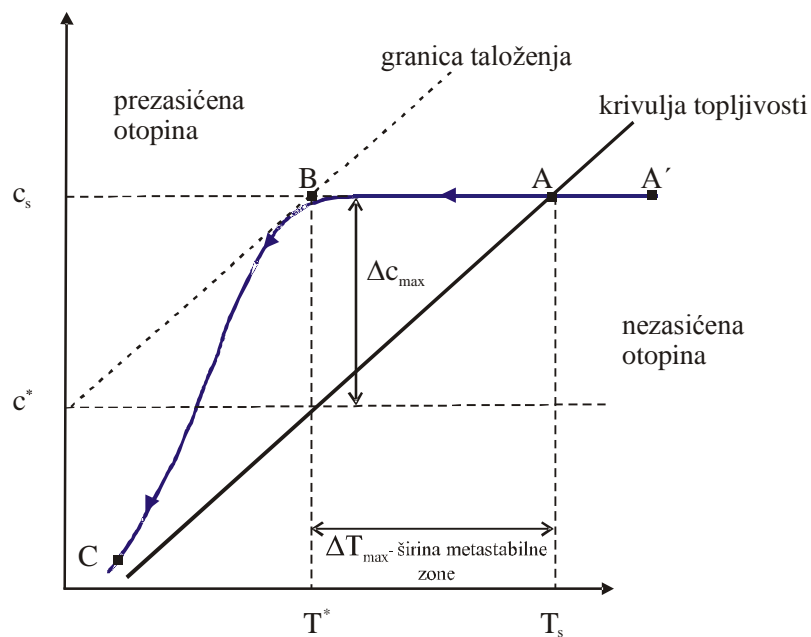
*Slika 2.* Mehanizmi nukleacije.

Primarnoj nukleaciji prethodi stvaranje prezasićenosti u sustavu bilo promjenom temperature i/ili koncentracije otopine. Stupanj prezasićenosti treba bit puno veći nego u slučaju sekundarne nukleacije, koju katalizira prisutnost kristala. Ukoliko primarni nukleusi nastaju spontano riječ je o homogenoj nukleaciji, a ako je pojava nukleusa katalizirana krutim nečistoćama poput prašine onda se radi o heterogenoj nukleaciji.

Do sekundarne nukleacije dolazi ukoliko su prisutni kristali koji mogu biti namjerno dodani u sustav (cjepiva). U industriji se najčešće primjenjuje heterogena nukleacija.

### 1.1.1.1. Metastabilna zona

Metastabilna zona je područje prezasićene otopine u kojem je mala vjerojatnost nastajanja nukleusa. *Slika 3* shematski prikazuje promjenu koncentracije soli s pozitivnim temperaturnim koeficijentom tijekom šaržne kristalizacije hlađenjem. Metastabilna zona se nalazi između krivulje topljivosti i granice taloženja. Iako je u tom području koncentracija otopljene soli veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi, neće doći do stvaranja nukleusa.



**Slika 3.** Shematski prikaz promjene koncentracije soli tijekom šaržne kristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja.

U točki A otopina sadrži maksimalnu količinu otopljene soli pri danoj temperaturi. Hlađenje otopine počinje u točki A', no nakon točke A ne dolazi do početka stvaranja nukleusa iako otopina postaje prezasićena. Do nukleacije dolazi tek kada se daljnjim hlađenjem dođe u točku B, odnosno na granicu taloženja<sup>4</sup>.

Kako bi se odredili mehanizam, kinetika i brzina nukleacije ključno je poznavati širinu metastabilne faze. Širina metastabilne faze utječe na svojstva konačnog produkta, rast i raspodjelu veličina dobivenih kristala. Predstavlja se razlikom temperatura na granici topljivosti i granici taloženja, a izražava se maksimalno postignutim pothlađenjem,  $\Delta T_{\max}$ :

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

gdje je:

$T_s$  - temperatura zasićenja otopine

$T^*$  - temperatura nukleacije tj. temperatura pri kojoj se pojavljuju prvi nukleusi

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

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

gdje je:

$c_s$  - koncentracija otopine zasićene pri temperaturi  $T_s$

$c^*$  - ravnotežna topljivost, koncentracija matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije,  $T^*$ .

### 1.1.2. Rast kristala

Rast kristala je faza koja slijedi nakon nukleacije. Zbog prezasićenosti otopine dolazi do ugradnje molekula i iona u kristalnu rešetku prethodno formiranih nukleusa tj. dolazi do povećanja veličine čestica koje vodi kristalnom obliku. Da bi došlo do rasta kristala, molekule i ioni prvo moraju doći do površine kristala. U otopini molekule i ioni putuju difuzijom ili konvekcijom, a zatim slijede procesi na površini kristala. Tu imamo adsorpciju iona ili molekula, njihovu migraciju, dehidrataciju, stvaranje površinskih nukleusa i ugradnju konstituirajućih jedinica u kristalnu rešetku. Ukupnu brzinu rasta kristala određuje sporiji od navedenih procesa.

Pri procesu rasta kristala dolazi do znatne promjene u koncentraciji otopine. Nukleusi teže stanju veće stabilnosti pa počnu rasti što se očituje pri konstantnom dodavanju konstituirajućih jedinica na površinu nukleusa.

Brzinu kojom kristali rastu moguće je izraziti kao:

- prirast plohe rastućeg kristala u smjeru normale po jedinici vremena,  $v_{hkl}$  [ $\text{m s}^{-1}$ ]
- maseni fluks,  $R_g$  [ $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ], koji predstavlja ukupnu masu izdvojene tvari,  $m$ , po jedinici kristalne površine,  $A$ , u jedinici vremena,  $t$ :

$$R_g = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} \quad (3)$$

- te kao brzinu linearnog rasta,  $G$ , koji predstavlja promjenu karakteristične dimenzije rastućeg kristala,  $L$ , u jedinici vremena,  $t$ :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (4)$$

Ako je rast kristala kontroliran prijenosom tvari u otopini izražavamo ga preko prvog Fickovog zakona difuzije:

$$\frac{dn}{dt} = -D \times A \times \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

gdje je:

$dn/dt$  – množina tvari koja u nekom vremenu difundira kroz površinu kristala

$A$  – površina kristala

$D$  – koeficijent difuzije

$dc/dx$  – gradijent koncentracije u smjeru normale na površinu kristala.

Ako je rast kristala kontroliran procesima ugrađivanja iona ili molekula u kristalnu rešetku brzina rasta se može prikazati izrazom:

$$\frac{dr}{dt} = A \times e^{-\frac{B}{lnS}} \quad (6)$$

gdje je:

$dr/dt$  – brzina linearnog rasta kristala

$A, B, e$  – konstante

$S$  – stupanj zasićenosti ( $S = c/c^*$ ).

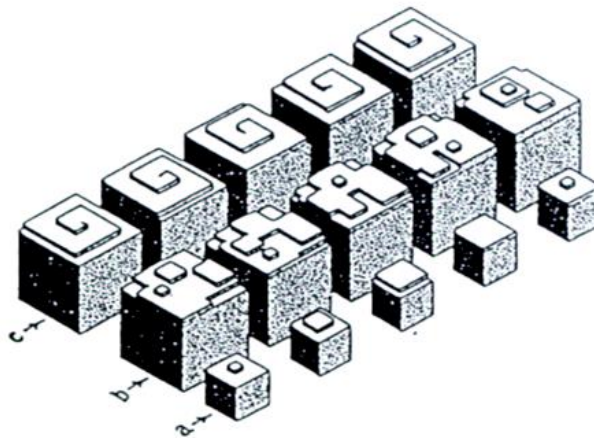
Ako je brzina nukleacije veća od brzine rasta kristala kristalizacijom nastaje sitnokristaličan talog, a ako je veća brzina rasta kristala nastat će krupni kristali.

Prilikom izdvajanja neke soli iz matične otopine istovremeno se događa nekoliko procesa:

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

S obzirom na načine ugradnje iona na površini, kristali mogu rasti na nekoliko načina<sup>5</sup>:

- kristali s pravilnom strukturom, manji od 0.1 mm, pri niskim prezasićenostima rastu mehanizmom tzv. mononuklearnog rasta. Prema tom modelu širenje novonastale plohe je brže od formiranja novih nukleusa (*slika 4 a*) pa je brzina linearnog rasta proporcionalna površini kristala i brzini stvaranja novih nukleusa,
- mehanizam polinuklearnog rasta pojavljuje se u slučaju kada je stvaranje površinskih nukleusa brže od širenja plohe (*slika 4 b*). U tom slučaju na površini kristala istodobno se nalazi više nukleusa koji se neovisno šire i urastaju jedan u drugi,
- mehanizam vijčanog rasta pojavljuje se pri prezasićenostima  $S < 2$ , kada je nukleacija na površini zanemariva. Pogreška u strukturi kristala tzv. spiralna ili vijčana dislokacija omogućuje rast uz stvaranje neprekidne spiralne plohe (*slika 4 c*).



**Slika 4.** Shematski prikaz različitih mehanizama rasta kristala: (a) mononuklearni, (b) polinuklearni i (c) vijčani mehanizam rasta kristala.



### **1.1.3. Starenje taloga**

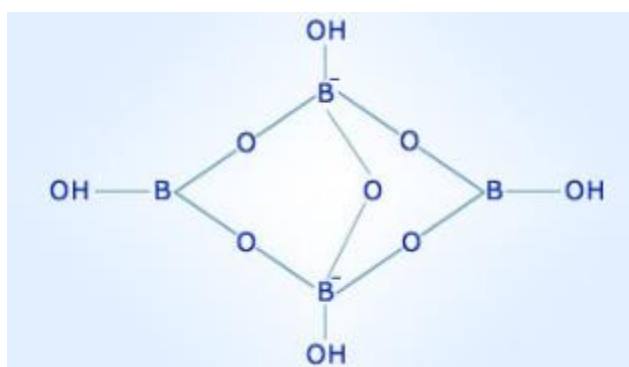
Nakon što su kristali završili s fazom rasta, a i dalje se nalaze u matičnoj otopini, dolazi do starenja taloga. Starenje taloga obuhvaća niz fizikalno-kemijskih promjena kristala koji se zbivaju zbog težnje da prijeđe u stabilnije stanje.

Navedene promjene uključuju:

- Ostwaldovo zrenje (rast većih kristala na račun manjih),
- flokulaciju,
- transformaciju kristala u stabilnije oblike.

## 1.2. DINATRIJEV TETRABORAT DEKAHIDRAT

Poznatiji pod nazivom boraks, dinatrijev tetraborat dekahidrat, prirodni je mineral široke primjene. Ova sol borne kiseline, bijeli je kristalni prah lako topljiv u vodi. Boraks se prikazuje kemijskom formulom  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  iako bi ga bolje bilo prikazati kao  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zbog prisutnosti aniona  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  (slika 5). Naime, ovaj anion je građen od dvije  $\text{BO}_3$  i dvije  $\text{BO}_4$  skupine<sup>6</sup>.



Slika 5. Struktura iona  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ .

Boraks kristalizira tvoreći velike monoklinske prozirne kristale bezbojne ili blijedoplavkaste boje lužnata i sladunjava okusa. Zagrijavanjem na temperaturu od  $80^\circ\text{C}$  iz kompleksa se izdvaja osam molekula vode, a pri temperaturi od  $350^\circ\text{C}$  i preostale dvije. Pri  $878^\circ\text{C}$  dolazi do taljenja bezvodnog boraksa, a nastala talina hlađenjem očvrstne u staklastu masu<sup>8</sup>.

Ova sol se spominje u zapisima iz starog Babilona, Egipta i Rima starima i do 4000 godina. U Europu ju je iz Mongolije donio Marko Polo u XIII. stoljeću kada se i komercijalno počinje upotrebljavati. Naime, izvor boraksa bio je Tibet gdje se kristalizirao iz jezera Yamdok Cho odakle se karavanama, Putem svile, transportirao na Bliski Istok i u Europu.

Boraks se, uz kernit, kolemanit i pandemit, ubraja u grupu najznačajnijih minerala bora. 1702. godine poslužio je W Hombergu za dobivanje borne kiseline, a 1808. godine su H. Davy, J. L. Gay-Lussac i Thenard iz boraksa dobili onečišćeni elementarni bor.

Naziv boraks dolazi od perzijskog *burah* te arapskog *buraq*, a još ga nazivamo i tinkal po rudi iz koje se dobiva šaržnom prekrizacijom. Boraks se pojavljuje u aridnim regijama gdje nastaje isparavanjem slanih jezera. Najveća nalazišta boraksa nalaze se u SAD-u, Indiji i Turskoj, a najpoznatije je u Dolini smrti u Kaliforniji. Obično su nalazišta u isušanim koritima rijeka pa je kao ruda relativno jeftin.

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

<b><i>Oblik</i></b>	Kristaličan
<b><i>Prozirnost</i></b>	Potpuno proziran do zamućen
<b><i>Boja / sjaj</i></b>	Proziran do blijedoplavkast / staklast
<b><i>Kristalni sustav</i></b>	Monoklinski
<b><i>Ploha cijepanja</i></b>	Izvrсна u jednom smjeru
<b><i>Tvrdoća</i></b>	2 – 2.5
<b><i>Talište</i></b>	75 °C
<b><i>Vrelište</i></b>	320 °C
<b><i>Relativna gustoća</i></b>	1700 kg/m <sup>3</sup>
<b><i>pH otopine (pri 20 °C)</i></b>	9.2
<b><i>Miris</i></b>	Bez mirisa
<b><i>Okus</i></b>	Slatko-lužnati

Zahvaljujući svojstvima, boraks ima veliku tehničku važnost u industriji<sup>9</sup>. Otapa metalne okside pa se koristi za čišćenje metalnih površina pri lemljenju. Sastojak je deterdženata za pranje rublja i sredstava za čišćenje, a u laboratorijima se koristi kao pufer. Otopljen u vodi tvori lužnatu otopinu koja se koristi kao dezificijens što dokazuje njegovo baktericidno i fungicidno djelovanje. U prehrambenoj industriji njegova uloga je konzerviranje hrane, a u elektrokemijskoj služi kao inhibitor hrđanja. Koristi se za

pravljenje krema, losiona, šampona, gelova i soli za kupanje. Očvršćena talina boraksa služi za proizvodnju optičkog i tvrdog stakla te emajla. Njegove osnovne fizikalne karakteristike prikazane su u *tablici 1* dok je topljivost boraksa u vodi i različitim otapalima predočena u *tablicama 2 i 3*.

**Tablica 2.** Postotak boraksa u vodenoj otopini pri različitim temperaturama zasićenja,  $T_s^{10}$ .

$T_s, / ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$\omega_{\text{boraksa}} (\%)$	1.99	3.09	4.71	7.20	11.22	17.91	30.33	36.94	44.31

**Tablica 3.** Postotak boraksa u zasićenim organskim otapalima<sup>10</sup>.

<i>Naziv otapala</i>	$T_s, / ^\circ\text{C}$	$\omega_{\text{boraksa}} (\%)$
Glicerol, 98.5%	20	52.60
Glicerol, 86.5%	20	47.10
Etilen-glikol	25	41.60
Dietilen-glikol	25	18.60
Metanol	25	19.90
Aceton	25	0.60
Etil-acetat	25	0.14



**Slika 6.** Lijevo: kristal boraksa, desno: boraks u prahu<sup>11</sup>.

Boraks ima veliki značaj i u medicini. Naime, koristi se u svrhu liječenja artritisa, osteoporoze, gihta, različitih vrsta tumora, dermatitisa, psorijaze te mišićne boli i ukočenosti<sup>10</sup>.

### 1.3. ULTRAZVUK

Poznata činjenica je da ljudsko uho može raspoznati frekvencije zvuka u rasponu od 20 do 20 000 Hz. Titranje frekvencijama većim od gornje granice osjetljivosti čovječjeg uha naziva se ultrazvuk. Područje ultrazvuka seže do  $10^7$  Hz. Temeljno svojstvo po kojem se razlikuje ultrazvuk od zvuka je gotovo pravocrtno prostiranje. Zvuk se u obliku kuglastih valova širi u svim smjerovima dok se ultrazvuk može usmjeriti u određenom pravcu. U zraku, duljine ultrazvučnih valova iznose do  $0.5 \mu\text{m}$  dok u tekućinama i čvrstim tijelima iznose od 2 do  $6 \mu\text{m}$  zbog bržeg širenja valova. Izvori ultrazvuka uglavnom se dobivaju pretvaranjem električnih oscilacija u mehaničke<sup>12</sup>.

Temelj korištenja ultrazvuka u industriji, medicini i drugim područjima je činjenica da ultrazvuk iste jakosti ima znatno veću energiju i snagu od zvuka. Tako ultrazvuk proizvodi razne mehaničke, kemijske i toplinske efekte koje zvuk ne može proizvesti<sup>13</sup>.

Razvitkom tehnologije ultrazvučni sustavi su pronašli svoju svrhu, osim u medicini, i u izrazito širokom spektru industrije. Neke od primjena su: ispitivanje homogenosti materijala, medicinska dijagnostika, mjerenje dubine mora, navigacija, mikro-masaža, uništavanje bakterija, stvaranje finih emulzija, bušenje itd. Ultrazvuk, zahvaljujući malim duljinama valova, može izazvati fragmentaciju mikroorganizama i velikih molekula suspendiranih u tekućinama. Također uzrokuje kavitaciju tj. rasplinjavanje tekućina<sup>14</sup>.

Ljudsko uho ne osjeća ultrazvučne frekvencije, no neke životinje mogu ih čuti. Npr. šišmiši odašilju ultrazvučne valove i na temelju povratnih, reflektiranih valova procjenjuju oblik i udaljenost objekta. Ovo je otkrio Lazzaro Spallanzani još 1790. godine provodeći pokuse na šišmišima kojima bi začepio usta. Sonografiju je otkrio švicarski fizičar Jean-Daniel Colladon 1826. godine koristeći podvodno zvono. Put prema razvoju ultrazvučnih sonda kakve danas poznajemo otvorili su Pierre i Jacques Curie otkrivši, 1881. godine, piezoelektrični učinak. Piezoelektrični učinak je pojava stvaranja električnog naboja na površini posebno odrezanog kristala koji je elastično deformiran vanjskom silom. Ako se materijal koji ima piezoelektrična svojstva izreže

na odgovarajući način dobiva se tzv. aktivni materijal pretvarača koji može proizvoditi ultrazvuk ili registrirati prijem ultrazvuka.

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

Osnovni parametri koji utječu na ispitivanje su:

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

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

$$\lambda \cdot f = v \quad (7)$$

gdje su:

$\lambda$  – valna duljina [m],

$f$  – frekvencija [Hz],

$v$  – brzina prostiranja [m/s].

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

$$f = \frac{1}{t} \quad (8)$$

$t$  – vremenski period jednog titraja [s].

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

Specifična akustička impedancija  $Z$  je kompleksna veličina, karakteristična za sredstvo, a izravno ovisi o gustoći materijala i brzini ultrazvučnih valova u određenom materijalu. Na temelju vrijednosti impedancije može se proračunati kakav će biti udio prolazne i reflektirane energije ultrazvuka na granici pri prijelazu iz jednog sredstva u drugo. U slučaju da je specifična zvučna impedancija sredstva dvaju materijala jednaka, na granici između takvih dvaju materijala neće doći do refleksije.

Ultrazvučni tlak je veličina kojom se definira djelovanje sile okomito na površinu objekta, kada u njemu postoji ultrazvučno polje.

Intenzitet ultrazvuka je energija koja u jedinici vremena djeluje na jediničnu površinu, okomitu na smjer snopa ultrazvuka i mjeri se u  $W m^{-2}$ .

### **1.3.1. Mehanizam i djelovanje ultrazvuka**

Ultrazvuk visokog intenziteta može se stvoriti na različite načine: pokretanjem tekućine, mlazom plina ili pomoću električne snage. Generator pretvara napon istosmjerne struje u visoke frekvencije od cca. 25 kHz (25000 ciklusa po sekundi) električne energije. Električna ili mehanička energija se pretvaraju u energiju zvuka pomoću ultrazvučnih pretvarača. Takvi elektroakustični sustavi su uglavnom piezoelektrični ili rijetko magnetostriktivni pretvornici. Piezoelektrični kristali se šire i kontrahiraju u promjenjivom električnom polju. Uslijed privlačenja polariziranih molekula dolazi do pojave mehaničkih vibracija koje se pojačavaju na pojačalu te se ultrazvučni valovi sondom emitiraju u medij. Prolaskom ultrazvučnog vala kroz medij dolazi do nastanka longitudinalnih valova, što pak dovodi do stvaranja područja promjenjivih kompresija i ekspanzija tlaka. Dolazi do formiranja milijuna mikroskopskih mjehurića (šupljina), koji se proširuju pod utjecajem negativnog tlaka, a



potom naglo implodiraju pod utjecajem pozitivnog tlaka. Za pretvarače je bitno odsustvo zraka u sondi, zbog vrlo niske akustičke impedancije i visoke akustične apsorpcije zraka, koji dovode do gubitka akustične energije. Ultrazvučne zrake mogu biti usmjerene geometrijski. Primjerice, pomoću leća ili sa sfernim zakrivljenim sondama te elektroničkim putem, podešavanjem relativne faze elemenata u područje sonde ("fazno polje"). S dinamičkim prilagođavanjem elektronskih signala do elemenata u faznom polju, zrake mogu biti raspoređene na različitim lokacijama, a odstupanja zbog strukture tkiva mogu se ispraviti.

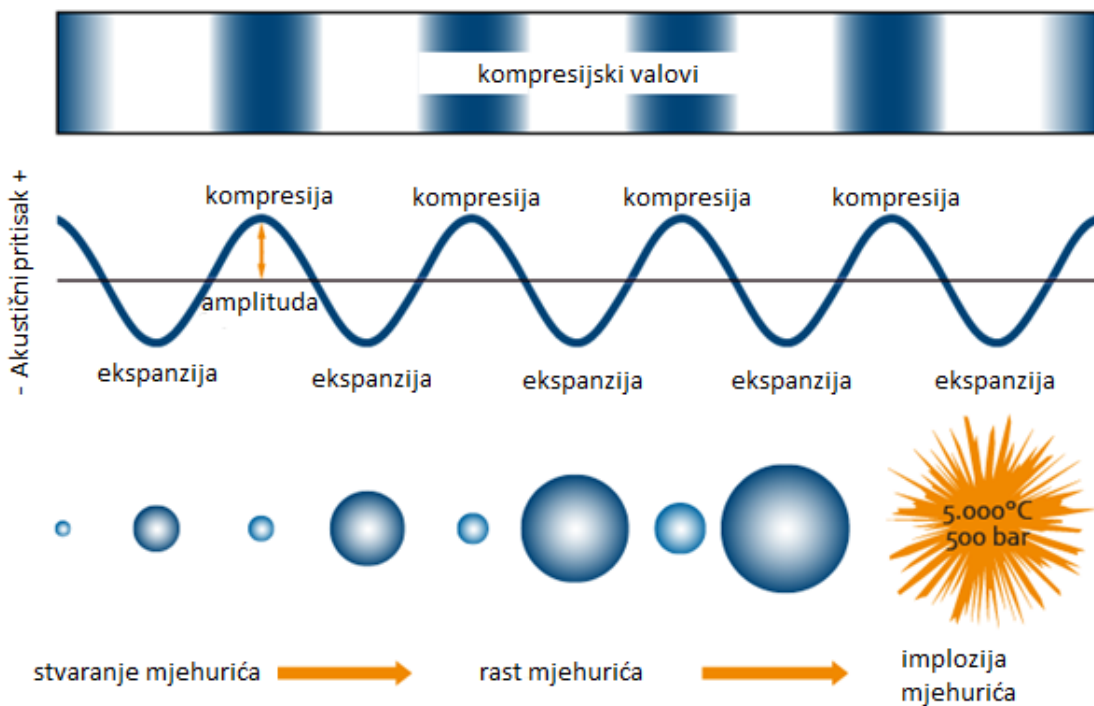
Brzina širenja vala ovisi o svojstvima materijala, tj. gustoći i elastičnosti materijala u kojem se širi. Ovisi i o temperaturi, vrsti vala te naprezanju. Brzina širenja ultrazvučnih valova bitno se razlikuju u različitim materijalima.

**Tablica 4.** Brzine širenja ultrazvuka u kroz materijal<sup>15</sup>.

<i>Materijal</i>	<i>c (m s<sup>-1</sup>)</i>
Zrak pri normalnom tlaku	331
Voda (20 °C)	1430
Ricinusovo ulje	1500
Najlon	2600
Polietilen	2000
Zlato	3200
Srebro	3600
Staklo	5300
Mjed	4490
Aluminij	6400
Čelik	5980

### 1.3.2. Ultrazvučna kavitacija

Ultrazvučna kavitacija podrazumijeva silovite implozije mjehurića uzrokovane ultrazvučnim valovima. Naime, prilikom prodiranja visokoenergetskih ultrazvučnih valova u kapljevину dolazi do nastajanja i izmjenjivanja ciklusa visokog i ciklusa niskog tlaka što dovodi do nastajanja mjehurića, tj. praznina unutar kapljevine. Nastali mjehurići rastu pri ciklusima ekspanzije, a smanjuju se pri ciklusima kompresije. Mjehurići svakom ekspanzijom narastu malo više nego što se smanje svakom kompresijom te u jednom trenutku dosegnu kritičnu veličinu i više ne mogu apsorbirati energiju. Bez ulazne energije šupljina se ne može održavati pa se mjehurić prilikom sljedećeg visokotlačnog ciklusa urušava sam u sebe, tj. implodira. Ovaj fenomen silovitih implozija, tj. pucanja mjehurića karakteriziraju lokalni ekstremni uvjeti kao što su značajno povećanje temperature, udarni valovi i tekući mlazovi <sup>16</sup>. Primjer nastajanja mjehurića i pojava kavitacije predočena je na slici 7 <sup>17</sup>.



Slika 7. Shematski prikaz ultrazvučne kavitacije.

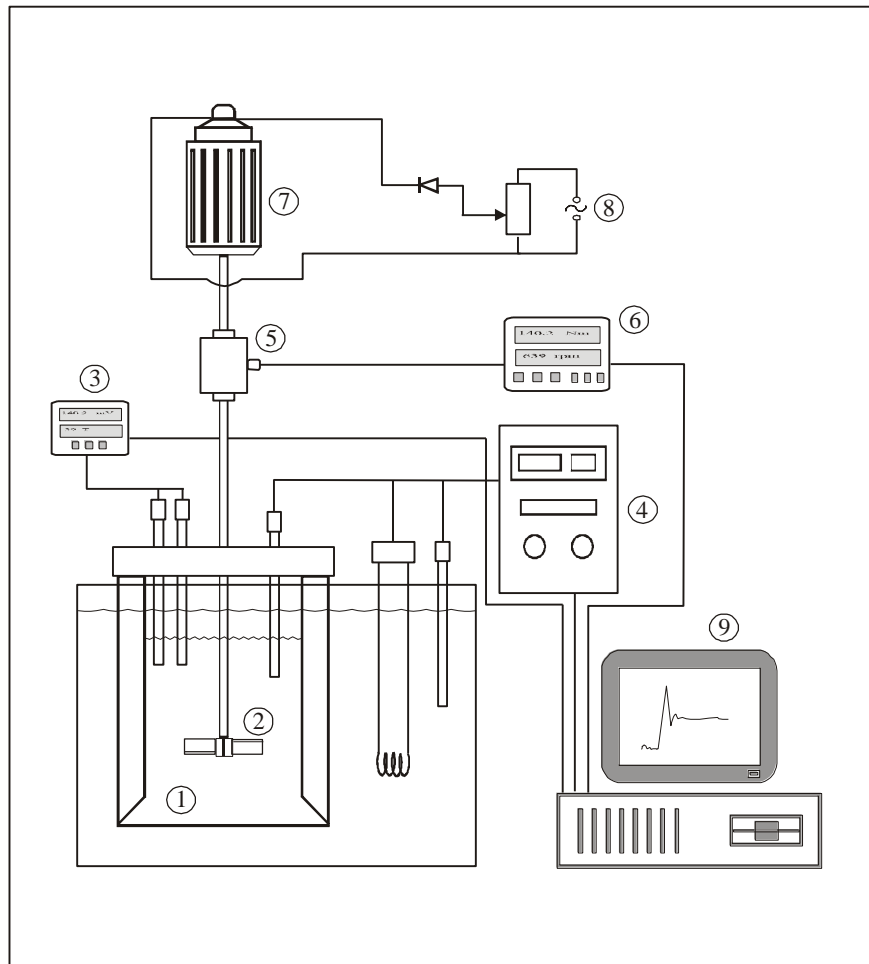
Nagle promjene tlaka u sustavu povećavaju difuziju plina u mjehuriću tijekom ekspanzije što dovodi do formiranja velikog broja udubljenja. Kada energija ultrazvuka postane premala da bi se održala plinska faza u mjehuriću dolazi do brze kondenzacije. Kondenzirane molekule se sudaraju velikom brzinom stvarajući udarne valove koji uzrokuju visoke temperature i tlakove što dovodi do mijenjanja fizikalno-kemijskih svojstava lokalnih molekula<sup>17</sup>.

Pojava kavitacije ovisi o frekvenciji i intenzitetu ultrazvuka, viskoznosti medija, gustoći, površinskoj napetosti medija, prisutnosti otopljenih plinova te temperaturi. Intenzitet kavitacije u tekućem mediju ovisi o koligativnim svojstvima medija, tj. o tlaku pare, površinskoj napetosti, viskozitetu i gustoći. Temperatura je obrnuto proporcionalna početku kavitacije, a energija potrebna za razvijanje mjehurića kavitacije u tekućem mediju je razmjerna površinskoj napetosti i tlaku pare.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. APARATURA ZA PROVEDBU EKSPERIMENTA

Sva ispitivanja u radu provedena su na aparaturi prikazanoj na *slici 8*.



**Slika 8.** Aparatura za provedbu šaržne kristalizacije.

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

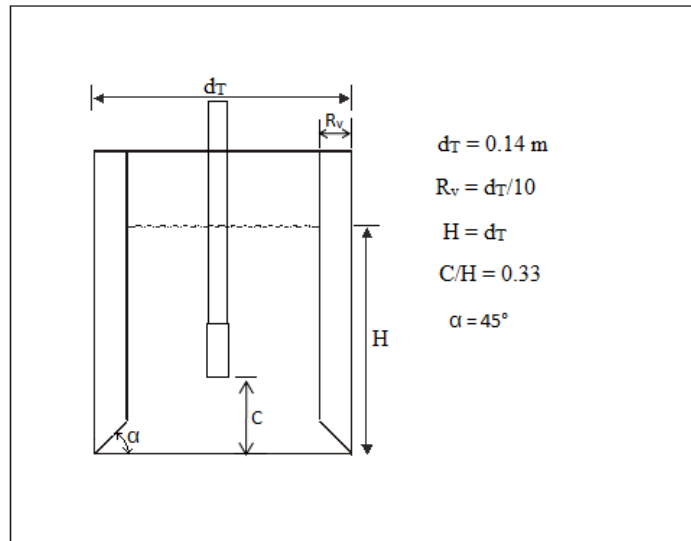
Osnovni dio aparature predstavlja stakleni kristalizator u kojem je volumen otopine iznosio  $2.14 \text{ dm}^3$ . Kristalizator je bio smješten u termostatskoj kupelji izrađenoj od pleksiglasa, što je omogućavalo vizualno praćenje stanja u reaktorskoj posudi. Kristalizator ravnog dna sadržavao je četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_v=d_T/10$ ), postavljena pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenku kristalizatora. Dna

razbijala su bila izvedena pod kutom od  $45^\circ$ , čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi, tj. spriječiti stvaranje tzv. "mrtvih zona" u sustavu. Za reguliranje brzine hlađenja reakcijskog sustava, te kontinuirano mjerenje temperature kupelji i kristalizatora koristio se programibilni termostat tipa *Huber CC3* čija je točnost iznosila  $\pm 0.01$  °C.

Kontinuirano praćenje promjene koncentracije otopine u kristalizatoru tijekom procesa provodilo se potenciometrijskom metodom koja se temeljila na uporabi polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode priključene na milivoltmetar tipa *Metrohm*. Kao referentna elektroda u radu je korištena Ag/AgCl elektroda. Određivanje koncentracije potenciometrijskom metodom te postupak baždarenja ion selektivne elektrode detaljno je opisan u Završnom radu D. Bralić<sup>18</sup>.

Prilikom provedbe šaržne kristalizacije s miješanjem, miješanje u kristalizatoru regulirano je miješalicom tipa *LightninLabmaster*. Miješanje se provodilo s turbinskim miješalo s četiri ravne lopatice pri brzini vrtnje od  $300 \text{ o. min}^{-1}$  opremljenom osjetilom i mjerilom zakretnog momenta. Uređaj je omogućavao precizno podešavanje brzine vrtnje miješala kao i kontinuirano praćenje utroška snage miješanja.

Ispitivanja s ultrazvučnim djelovanjem provodila su su istom kristalizadoru kao i šaržna kristalizacija, no umjesto miješala u sustavu je bio postavljen ultrazvučni homogenizator *Hielscher UP400St*. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora s ultrazvučnim homogenizatorom prikazan je na slici 9.



**Slika 9.** Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora s ultrazvučnom sondom.

## 2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA

### 2.2.1. Provedba šaržne kristalizacije hlađenjem zasićene otopine boraksa

Zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala boraksa čistoće p.a. u ultračistoj vodi ( $\kappa = 0.054 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti boraksa pri danoj temperaturi. Pripremljena otopina se miješala do ustaljenja vodljivosti pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od  $300 \text{ o. min}^{-1}$ . Zasićena otopina potom je filtrirana kroz stakleni sinter-lijevak čiji je otvor pora iznosio od 10 do  $16 \mu\text{m}$  (N° 4).

Zasićena otopina boraksa bi se tijekom filtriranja zagrijala nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja, kako bi se izbjeglo pothlađenje otopine. Tako filtrirana otopina uvodila se u reaktor te nakon ponovnog ustaljenja temperature zasićenja i konstantnog potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode, hladila do  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  konstantnom brzinom hlađenja ( $b = 6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ ). Tijekom procesa računalo je bilježilo vrijednosti temperature otopine i potencijala ion-selektivne elektrode koji će, uz korištenje već izrađene baždarne krivulje, poslužiti za određivanje koncentracija otopine tijekom procesa.

Po završetku kristalizacije dobiveni kristali su odvojeni od otopine filtracijom te isprani acetonom koji je prethodno bio zasićen boraksom. Dobiveni kristali sušeni su 24 sata na sobnoj temperaturi nakon čega su podvrgnuti granulometrijskoj analizi prosijavanjem.



### 2.2.2. Provedba granulometrijske analize kristalnog produkta

Produkti kristalizacije podvrgnuti su granulometrijskoj analizi prosijavanjem s ciljem sagledavanja raspodjele veličina kristala. Prosijavanje je provedeno sitima tipa *Fisher Scientific*, otvora očica od 45-300  $\mu\text{m}$  (slika 10) uz uporabu tresilice tipa *Retsch AS 200*. Prosijavanje je vršeno u trajanju od 20 minuta pri amplitudi trešnje od 3 mm.

Rezultati granulometrijske analize obrađeni su kumulativnom funkcijom raspodjele,  $Q_3(x)$  definiranom izrazom:

$$Q_3(x) = \sum \frac{m(x)}{m_{\text{uk}}} \quad (9)$$

Gdje je  $Q_3(x)$  kumulativni udio čestica većih od oznake finoće  $x$ ,  $m(x)$  je masa kristala na situ finoće  $x$ , dok je  $m_{\text{uk}}$  ukupna masa kristalnog produkta.

Diferenciranjem jed. 9,  $dQ_3(x)/dx$ , dobivena je funkcija gustoće raspodjele,  $q_r(x)$ :

$$q_3(x) = \frac{m(x)}{m_{\text{uk}}} \quad (10)$$

gdje indeks 3 ukazuje da se radi o masenoj raspodjeli.



*Slika 10.* Aparatura za provedbu granulometrijske analize prosijavanjem.

### 2.2.3. Sagledavanje karakteristike ultrazvučnog uređaja

U drugom dijelu rada sagledane su karakteristike ultrazvučnog uređaja *Hielscher UP400St*.

Ovaj uređaj je homogenizator za laboratorijsku upotrebu maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz. Opremljen je zaslonom u boji osjetljivim na dodir za jednostavnu kontrolu, integranim LED diodama za osvjetljenje uzorka, spojenim senzorom za temperaturu i ugrađenom SD karticom za automatsko spremanje podataka.



*Slika 11.* Ultrazvučni homogenizator UP400St<sup>19</sup>.

Ovim homogenizatorom iznimno je lako rukovati što dokazuju sljedeće mogućnosti:

- uporaba na stalku,
- automatsko podešavanje frekvencije,
- amplituda koja se može podesiti od 10 do 100 %,
- impuls prilagodljiv od 10 do 100 %,
- testno pokretanje,
- digitalna kontrola sa zaslonom u boji osjetljivim na dodir,

- s mogućnošću odbrojavanja vremena (0.1 sekunda do 99 dana),
- automatska kalibracija,
- izračunavanje potrebne energije da bi se efikasno postigla potrebna amplituda,
- pohranjivanje podataka na SD kartici (amplituda, snaga, vrijeme i temperatura),
- daljinsko upravljanje preko preglednika na računalu,
- indikacija temperature od -50 °C do 200 °C.

#### 2.2.4. Ispitivanje utjecaja ultrazvuka na veličinu kristala boraksa

Svi eksperimenti u radu su se provodili u otopini acetona zasićenog s boraksom pri temperaturi od 25°C.

Zasićena otopina pripravljena je otapanjem boraksa, analitičke čistoće (p.a.) proizvođača *Kemika*, u 99.9 %-tnom acetonu proizvođača *Gram-Mol*. Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom, masa dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti soli pri ispitivanoj temperaturi. Pripremljena otopina se miješala pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od 300 o. min<sup>-1</sup> do ustaljenja vodljivosti. Zasićena otopina potom je filtrirana kroz stakleni sloj dijatomejske zemlje postavljen na filter papiru plave vrpce.

Utjecaj ultrazvuka na veličinu kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata ispitivan je uz uporabu kristalizatora laboratorijskog mjerila opisanog u *poglavlju 2.1.1*. U radu je analiziran utjecaj jačine amplitude ultrazvučnih valova na različite veličinske klase boraksa.

U otopinu acetona prethodno zasićenu boraksom dodano je 10 g kristala boraksa veličinske klase prikazane u *tablici 5*.

**Tablica 5.** Korištene veličinske klase boraksa.

$x / \mu m$	$x_{sr} / \mu m$
0-90	45
90-250	170
250-500	375

Nakon dodatka kristala u zasićenu otopinu vršilo se ultrazvučno djelovanje na suspenziju u trajanju od 10, 20 i 30 min pri amplitudama ultrazvuka:

- $A_1 = 20 \%$ ,
- $A_2 = 30 \%$ ,
- $A_3 = 40 \%$ .

### 2.2.5. Određivanje raspodjele veličine čestica

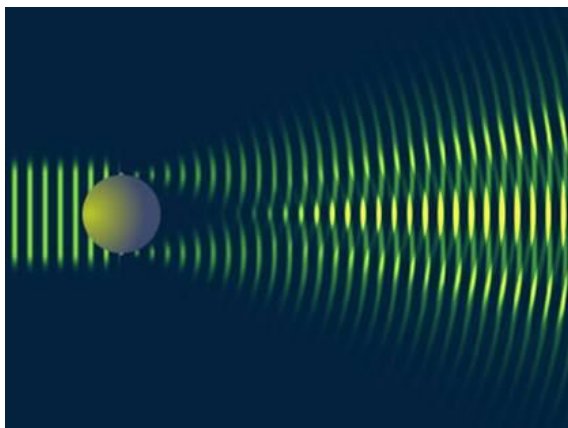
Pri završetku djelovanja ultrazvuka na kristale odabrane klase trebalo je odrediti raspodjelu veličine čestica. Iz kristalne suspenzije nakon određenog vremena uzet je 1 ml kristalne suspenzije koja je bila podvrgnuta ispitivanju u uređaju za analizu veličine čestica pomoću laserske difrakcije (*slika 12*). U radu je korišten uređaj *Horiba LA-300*.

Analizator podjele veličine čestica radi na principu laserske difrakcije.

Naime, kada svjetlost udari u površinu neke čestice dolazi ili do:

- odbijanja, tj. refleksije,
- refrakcije, tj. loma,
- apsorpcije,
- skretanja, tj. difrakcije.

Ovaj uređaj skuplja informacije na temelju odnosa između veličine čestica i kuta i intenziteta difraktirane svjetlosti.



*Slika 12.* Raspršenje svjetlosti prilikom laserske difrakcije.

Kut pod kojim čestica raspršuje svjetlost logaritamski raste sa smanjenjem veličine čestica. Svjetlost se raspršuje većim intenzitetom i pod malim kutovima kada zraka lasera nailazi na veću česticu, dok čestice manjih dimenzija svjetlost raspršuju pod širim kutovima i s manjim intenzitetom. Izgled samog uređaja prikazan je na *slici 13*.



*Slika 13.* Uređaj za lasersku difrakciju *Horiba LA-300*<sup>20</sup>.

Izvor svjetlosti je laserska dioda valne duljine 650 nm koja ima mogućnost detekcije čestica uzorka veličine od 0.1 do 600  $\mu\text{m}$ . Velika preciznost, visoka rezolucija te kratko vrijeme potrebno za mjerenje čine *Horibu LA-300* idealnim analizatorom za osnovna istraživanja i provedbu kontrole kvalitete.

Laserska dioda se fokusira automatskim usklađivanjem sustava kroz ćeliju nakon čega se zrake svjetlosti rasprše po ćeliji i difraktiraju na površini čestica ispitivanog uzorka te dolaze na 42-dijelni detektorski sustav. Ovaj sustav zapravo mjeri kut i intenzitet raspršene svjetlosti sa čestica ispitivanog uzorka i prenosi podatke algoritmu koji ih transformira u informaciju o veličini čestica.

#### ***2.2.5.1. Koraci pri korištenju uređaja za lasersku difrakciju Horiba LA-300***

##### ***Initial Alignment***

Uređaj je potrebno upaliti sat vremena prije korištenja kako bi se laser ugrijao. Nakon zagrijavanja potrebno je izvršiti početno poravnanje sustava.

- U mjernu ćeliju se stavi disperzno sredstvo,
- uključi se centrifugalna pumpa [*Circulation*],

- odabere se opcija [*De-bubble*],
- uključiti se početno poravnanje [*Initial Alignment*].

### ***Blank Measurement***

Nakon toga potrebno je izvršiti kalibraciju odgovarajućom disperznim sredstvom koja će se koristiti za ispitivanje uzorka.

- U ćeliju se doda disperzno sredstvo,
- uključiti se centrifugalna pumpa [*Circulation*],
- odabere se opcija [*De-bubble*],
- uključiti se poravnanje [*Alignment*],
- konačno se odabere opcija [*Blank Measurement*].

### ***Sample Measurement***

Nakon pripreme uređaja za mjerenje raspodjele veličine čestica, tj. nakon početnog poravnanja i kalibriranja sustava slijedi ispitivanje uzorka.

- Doda se uzorak u ćeliju
- odabere se opciju poravnanja [*Alignment*],
- odabere se opcija mjerenja [*Measure*].

Nakon dobivenih rezultata potrebno je pripremiti ćeliju za dodavanje sljedećeg uzorka.

- Odabere se opcija ispuštanja uzorka iz ćelije [*Drain/Partial Drain*],
- ponavlja se postupak počevši od kalibriranja, tj. [*Blank Measurement*].

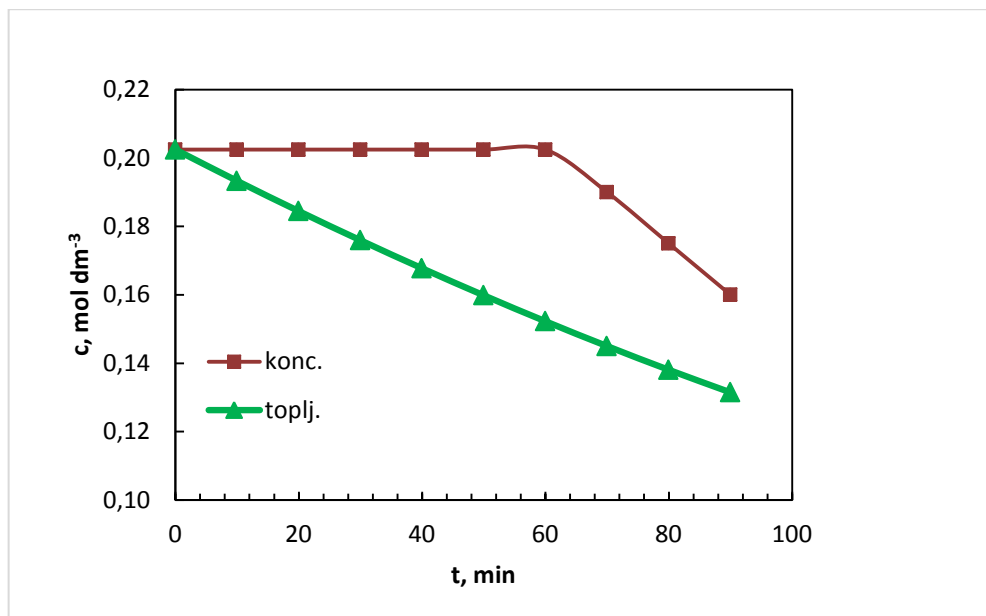
### **3. REZULTATI**



### 3.1. Promjena prezasićenosti otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata tijekom procesa šaržne kristalizacije uz miješanje

Pri provedbi šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja u kristalizatoru s miješanjem kontinuirano je praćena i promjena koncentracije potenciometrijskom metodom, prema postupku opisanom u *poglavlju 2.1.*

Na *slici 14* prikazana je promjena koncentracije matične otopine i promjena topljivosti tijekom procesnog vremena.

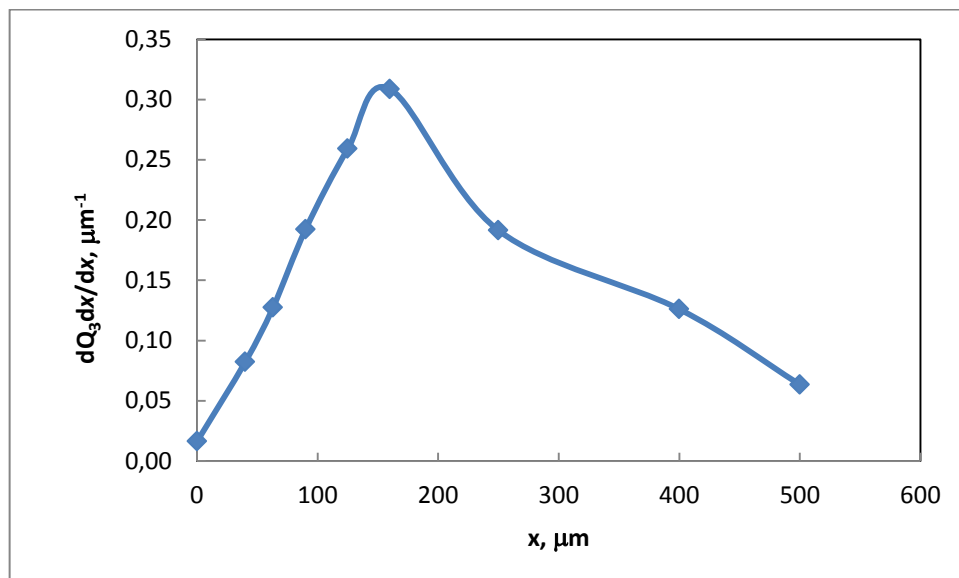


**Slika 14.** Promjena koncentracije i topljivosti boraksa u matičnoj otopini zasićenoj pri 30 °C i hlađenoj brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup>.

### 3.2. Raspodjela veličina konačnog produkta šaržne kristalizacije boraksa u reaktoru s miješanjem

Po završetku procesa kristalizacije dobiveni kristali dinatrijevog tetraborat dekahidrata podvrgnuti su granulometrijskoj analizi. Ova analiza provedena je prosijavanjem kroz seriju standardiziranih sita prema postupku detaljno opisanom u poglavlju 2.2.2..

Rezultati analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele,  $q_3(x)$ , dobivenom difrenciranjem kumulativne funkcije raspodjele  $dQ_3(x)/dx$  (slika 15).



**Slika 15.** Funkcija gustoće raspodjela kristala boraksa dobivenih šaržnom kristalizacijom u kristalizadoru s miješanjem.

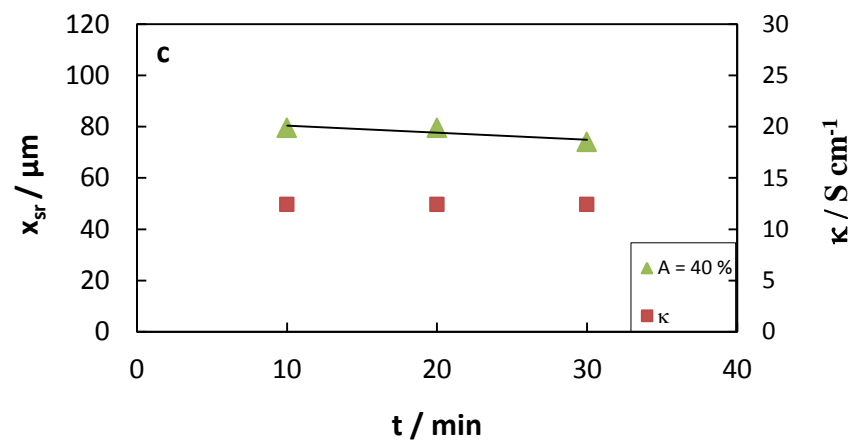
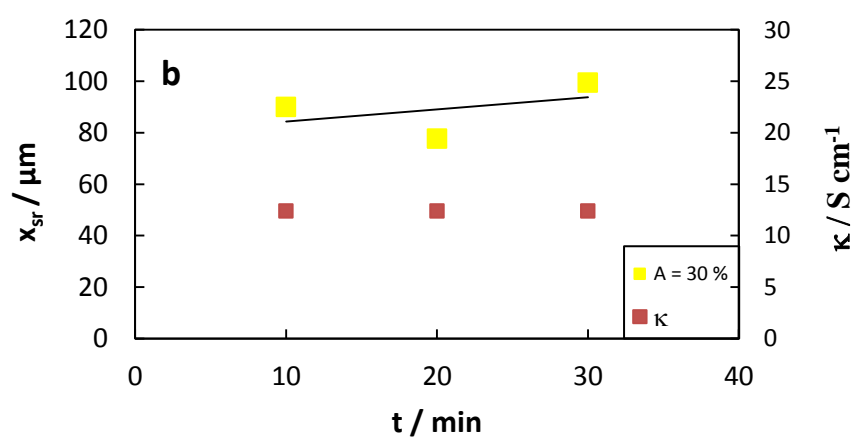
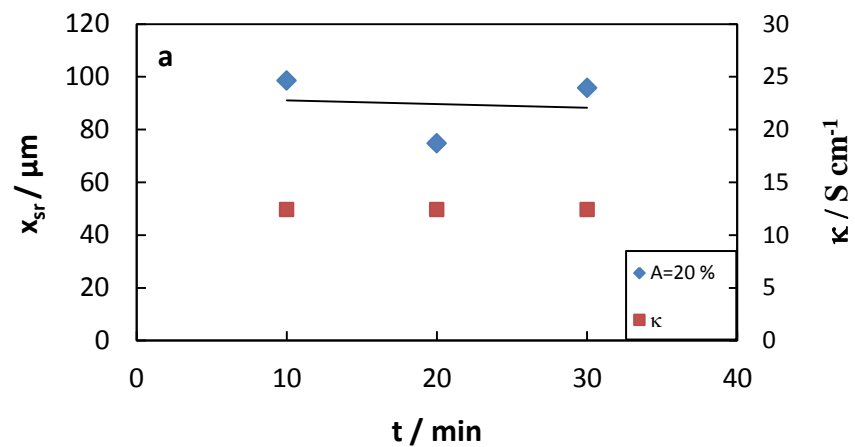
### 3.3. Utjecaj amplitude ultrazvuka na promjenu veličine kristala tijekom procesnog vremena

Ispitivanje utjecaja amplitude ultrazvuka na promjenu veličine kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata provodilo se otopini acetona zasićenoj i termostatiranoj pri 25 °C. Određivanje raspodjele veličina čestica nakon 10, 20 i 30 min vršilo se pomoću uređaja *Horiba LA-300* koji radi na principu laserske difrakcije.

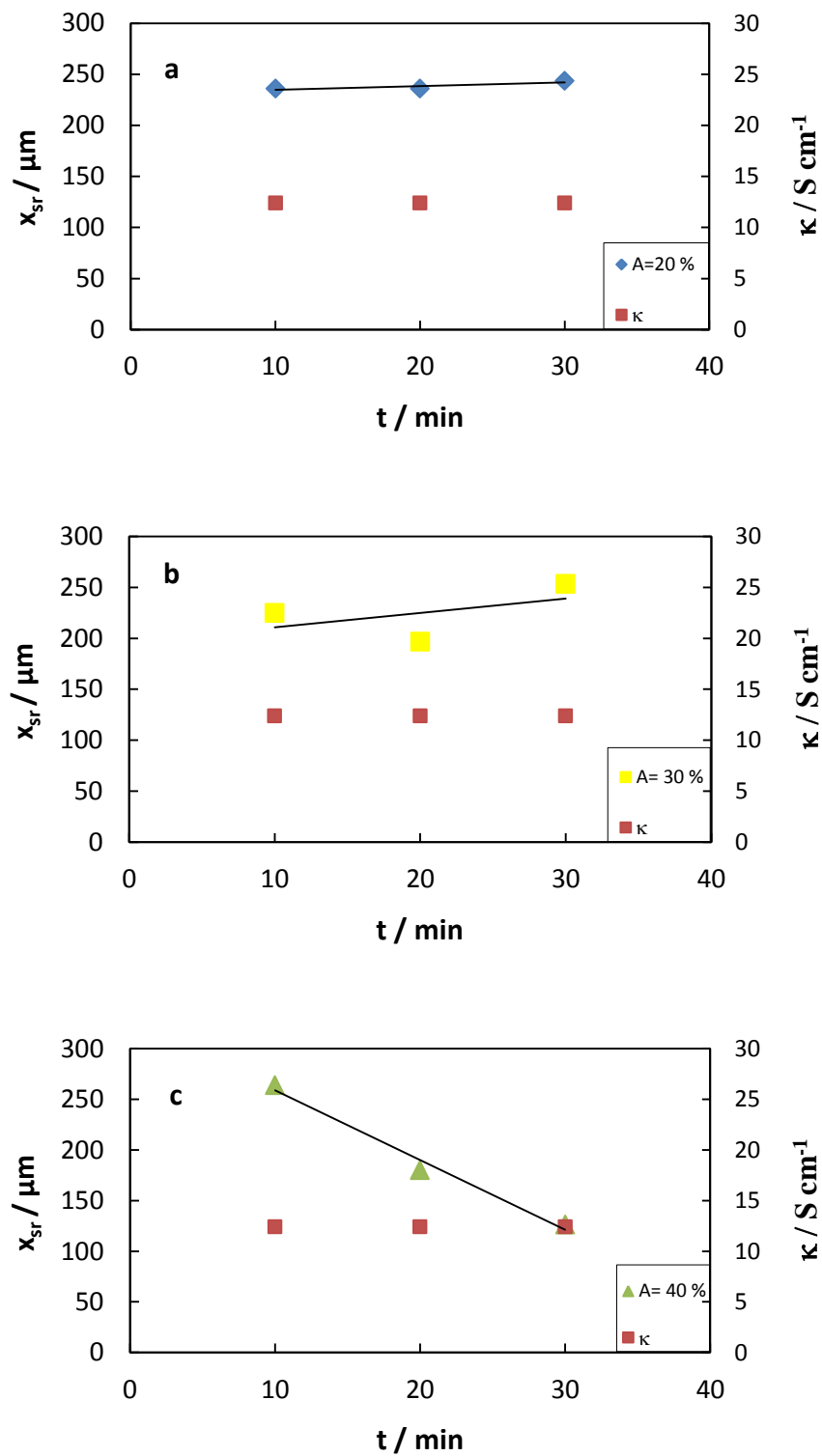
Vremenska promjena kristala pod utjecajem različitih amplituda ispitivana je na tri veličinske klase čestica:

- $x_{sr} = 45 \mu\text{m}$  ( 0 do 90  $\mu\text{m}$  ),
- $x_{sr} = 170 \mu\text{m}$  (90 do 250  $\mu\text{m}$ ),
- $x_{sr} = 375 \mu\text{m}$  (250 do 500  $\mu\text{m}$ ).

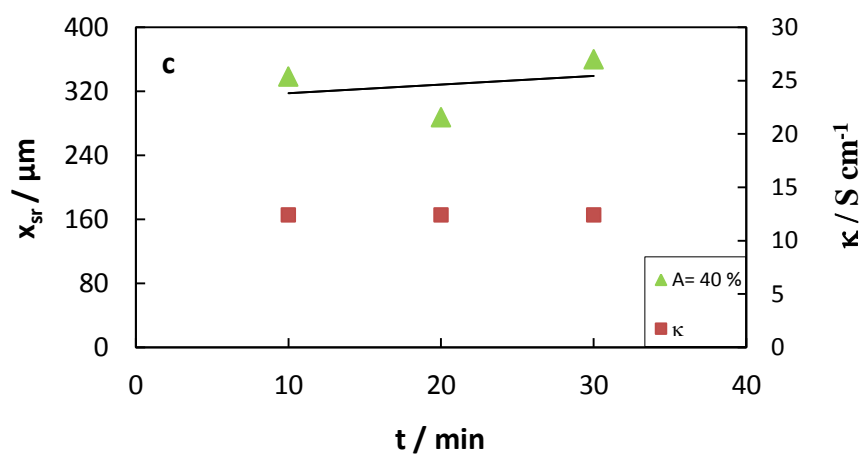
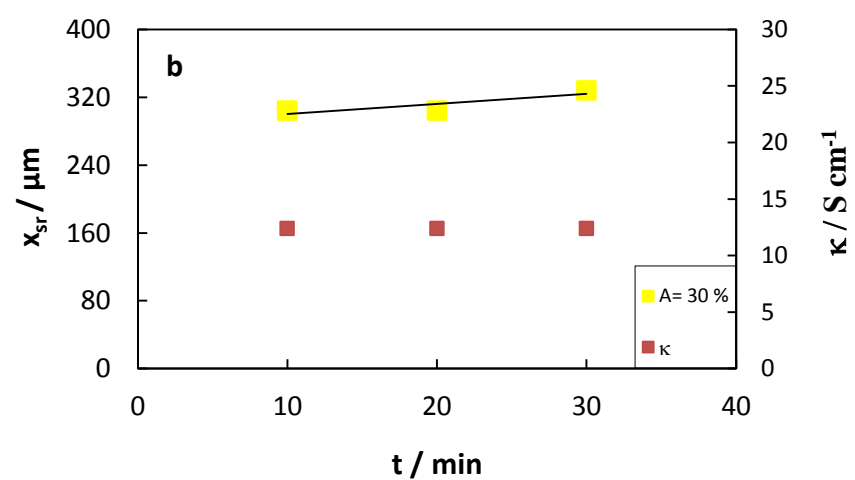
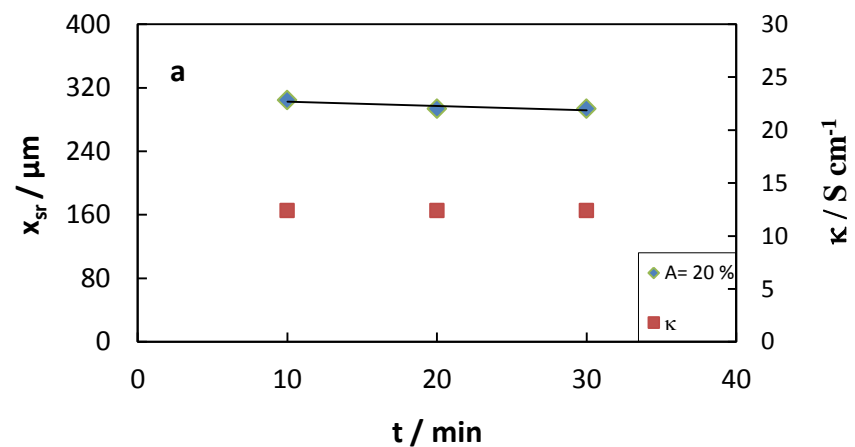
Na *slikama 16, 17 i 18* prikazani su utjecaji različitih amplituda ultrazvuka u određenom procesnom vremenu na promjenu veličine čestica kristala boraksa.



**Slika 16.** Promjena veličine kristala ( $x_{sr} = 45 \mu\text{m}$ ) i vodljivosti otopine tijekom vremena pri djelovanju ultrazvuka amplitude: a)  $A = 20\%$ ; b)  $A = 30\%$ ; c)  $A = 40\%$ .



**Slika 17.** Promjena veličine kristala ( $x_{sr} = 170 \mu\text{m}$ ) i vodljivosti matične otopine tijekom vremena pri djelovanju ultrazvuka amplitude: a)  $A = 20\%$ ; b)  $A = 30\%$ ; c)  $A = 40\%$ .



**Slika 18.** Promjena veličine kristala ( $x_{sr} = 375\mu\text{m}$ ) i vodljivosti matične otopine tijekom vremena pri djelovanju ultrazvuka amplitude: a)  $A = 20\%$ ; b)  $A = 30\%$ ; c)  $A = 40\%$ .

## **4. RASPRAVA**

Kristalizacija, iako je jedna od najstarijih jediničnih operacija kemijskog inženjerstva, u posljednje vrijeme postaje iznimno popularna jer omogućuje dobivanje kristalnog produkta visoke čistoće i željenih granulometrijskih karakteristika u samo jednom procesnom koraku. Da bi se kristalizacijom dobio produkt željene raspodjele veličina, oblika i čistoće neophodno je proces provoditi pri odgovarajućim, pomno odabranim, procesnim uvjetima. Ispitivanje utjecaja procesnih parametara na kristalizaciju provodi se u šaržnom kristalizatoru. Na taj način je u kristalizatoru laboratorijskog mjerila moguće ispitati utjecaj velikog broja procesnih varijabli na kinetiku kristalizacije i to u relativno kratkom vremenu. Pri provedbi kristalizacije potrebno je osigurati odgovarajuću brzinu prijenosa tvari i energije u sustavu, a koja u velikoj mjeri ovisi o hidrodinamičkim uvjetima unutar kristalizatora. Naime, šaržni kristalizator zapravo predstavlja reaktor s miješanjem te se u mnogim dosadašnjim sagledavanjima kinetike kristalizacije uvidjelo da hidrodinamička zbivanja u kristalizatoru značajno utječu na kinetiku nukleacije i rasta kristala te konačno i na raspodjelu veličina i oblik dobivenih kristala<sup>21-23</sup>.

Novija istraživanja su pokazala da emitiranje ultrazvučnih valova u kristalizatoru tijekom kristalizacije može imati utjecaj na svojstva produkta kristalizacije. Ultrazvučno zračenje može potencijalno utjecati na mehanizam i brzinu nukleacije tako što smanjuje vrijeme indukcije i metastabilnu zonu. Nadalje, ono utječe i na rast kristala; kristali dobiveni kristalizacijom pod utjecajem ultrazvuka općenito su manji i uže raspodjele veličina od onih dobivenih kristalizacijom uz primjenu miješanja<sup>24</sup>. S druge strane, ultrazvučni valovi mogu uzrokovati fragmentaciju postojećih kristala. Iz navedenog je jasno da je prije provedbe ultrazvučne kristalizacije potrebno detaljno ispitati utjecaj ultrazvučnog djelovanja na kristalizaciju promatrane soli te odabrati one uvjete pri kojima će se osigurati nesmetani rast kristala i izbjeći njihov lom ili otapanje.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj amplitude ultrazvuka na veličinu kristala boraksa dobivenih postupkom kontroliranog hlađenja u kristalizatoru s miješanjem. Naime, boraks ima veoma široku primjenu kako u domaćinstvima, tako i industrijskoj proizvodnji. Za komercijalnu primjenu se dobiva prekristalizacijom prirodne rude tinkala i to vrlo često upravo postupkom šaržne kristalizacije. Ova sol se proizvodi u velikim količinama, ima široku primjenu u različitim granama industrije. Tako je sastojak deterdženata za pranje rublja i sredstava za čišćenje, a u laboratorijima se koristi kao pufer. Otopljen u vodi tvori lužnatu otopinu koja se koristi kao dezinficijens



što dokazuje njegovo baktericidno i fungicidno djelovanje. U prehrambenoj industriji njegova uloga je konzerviranje hrane, a u elektrokemijskoj industriji služi kao inhibitor hrđanja itd.

U prvom dijelu istraživanja provedena je šaržna kristalizacija boraksa u reaktoru s miješanjem iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C i hladene brzinom od 6 °C/h do temperature od 10 °C. Sva ispitivanja izvršena su na aparaturi laboratorijskog mjerila prikazanoj na *slici 8*. Osnovni dio aparature u kojem se provodila kristalizacija s miješanjem, a naknadno i ultrazvučna kristalizacija je stakleni kristalizator u kojem je volumen otopine iznosio 2.14 dm<sup>3</sup>. Kristalizator je bio smješten u termostatiranoj kupelji izrađenoj od pleksiglasa. Kristalizator ravnog dna sadržavao je četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_V=d_T/10$ ), postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stijenku kristalizatora. Dna razbijala su bila izvedena pod kutom od 45°, čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi, tj. spriječiti stvaranje tzv. "mrtvih zona" u sustavu. Za reguliranje brzine hlađenja reaktorskog sustava te kontinuirano mjerenje temperature kupelji i matične otopine koristio se programibilni termostat čija je točnost iznosila ±0.01 °C. Miješanje se provodilo radijalnim miješalom s četiri ravne lopatice (tzv. SBT miješalo) pri brzini vrtnje od 300 o. min<sup>-1</sup>. Korištena aparatura omogućavala je kontinuirano praćenje i bilježenje temperaturnih promjena, promjena koncentracije matične otopine kako je to i objašnjeno u *poglavlju 2.1.*

Na *slici 14* prikazana je promjena koncentracije boraksa i istodobna promjena topljivosti tijekom procesnog šaržne kristalizacije uz miješanje. Iz slike se može uočiti da je koncentracija na početku procesa konstantna te da nakon otprilike 1 h dolazi do njezinog pada. Uvjeti pri kojima dolazi do pada predstavljaju uvjete pri kojima započinje nukleacija u sustavu, dok je naknadno smanjenje koncentracije posljedica rasta primarno stvorenih nukleusa. Rezultati promjene koncentracije otopine u sustavu s miješanjem poslužit će za usporedbu s rezultatima koji će se dobiti ultrazvučnom kristalizacijom u budućim istraživanjima.

Po završetku procesa kristalizacije u sustavu s miješanjem izvršena je granulometrijska analiza kristalnog produkta. Rezultati analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjela na *slici 15*. Iz slike se uočava da funkcija raspodjele ima samo jedan maksimum odnosno da je unimodalna. Maksimum funkcije, koji ukazuje na najveću zastupljenost određene veličine kristala, se nalazi u području veličine kristala od 150

$\mu\text{m}$ .

U drugom dijelu rada sagledane su karakteristike ultrazvučnog uređaja *Hielscher UP400St* (slika 11). Ovaj homogenizator za laboratorijsku upotrebu ima maksimalnu snagu 400 W i frekvenciju 24 kHz. Maksimalna amplituda iznosi 200  $\mu\text{m}$ . Opremljen je zaslonom u boji osjetljivim na dodir za jednostavnu kontrolu, integralnim LED diodama za osvjetljenje uzorka, spojenim senzorom za temperaturu i ugrađenom SD karticom za automatsko spremanje podataka. Ovim uređajem iznimno je lako rukovati zbog mogućnosti automatskog podešavanja frekvencije i amplitude, mogućnosti testnog pokretanja, prilagodljivog impulsa, digitalne kontrole sa zaslonom u boji osjetljivim na dodir, mogućnosti odbrojavanja vremena, automatske kalibracije, izračunavanja energije potrebne za efikasno postizanje potrebne amplitude, daljinskog upravljanja preko preglednika na računalu te pohranjivanja podataka na SD kartici.

U daljnjem radu je ispitivan utjecaj amplitude ultrazvuka na tri izdvojene klase prethodno dobivenog produkta šaržne kristalizacije uz miješanje, srednje veličine,  $x_{\text{sr}}$ , 45, 170 i 375  $\mu\text{m}$ . Pri ovim ispitivanjima 10 g pojedine klase kristala suspendiralo se djelovanjem ultrazvuka u otopini acetona zasićenoj te termostatiranoj pri 25°C. Amplitude ultrazvuka iznosile se od 20, 30 i 40 %. Nakon djelovanja ultrazvuka u trajanju od 10, 20 i 30 min granulometrijska svojstva kristala analizirana su metodom laserske difrakcije. Istodobno, uz mjerenje veličine kristala određivana je električna vodljivost otopine,  $\kappa$ , kako bi se utvrdilo da li je zbog mogućnosti pojave lokaliziranog zagrijavanja otopine došlo do otapanja kristala.

Na slici 16 prikazana je promjena kristala iz klase srednje veličine  $x_{\text{sr}} = 45 \mu\text{m}$  tijekom procesnog vremena, pri tri ispitivane amplitude ultrazvuka. Iz rezultata je uočljivo da se pri najmanjoj primijenjenoj amplitudi ( $A = 20 \%$ ) srednja veličina klase tijekom procesnog vremena prvo smanjuje, a potom povećava (slika 16 a). Međutim, sagledavajući linearan trend promjene srednjeg promjera s vremenom može se uočiti tek neznatno ukupno smanjenje veličine kristala tijekom djelovanja ultrazvuka. Nadalje na istoj slici prikazana je promjena vodljivosti otopine. S obzirom da se vodljivost otopine nije promijenila može se zaključiti da prilikom ultrazvučnog djelovanja nije došlo do otapanja kristala, nego smanjenje kristala može biti posljedica loma ili pak, s obzirom da se radi o gotovo neznatnom sniženju, posljedica eksperimentalne pogreška prilikom određivanja veličine kristala. Naime, prilikom djelovanja ultrazvuka na suspenziju

kristala u otopini su se pojavljivali brojni mjehurići mikroskopskih veličina koji su bili usmjereni od dna sonde prema dnu posude. Ovi mjehurići posljedica su pojave tzv. ultrazvučne kavitacije. Ultrazvučna kavitacija nastaje prilikom širenja zvučnog vala kroz kapljevit medij longitudinalnim valovima što dovodi do nastanka izmjeničnih ciklusa kontrakcije i ekspanzije u prostoru između molekula medija, te nastajanje ekspanzivnih vrtloga. Kao rezultat oscilacija tlaka u mediju mjehurići nastaju i veličinom osciliraju tako da uvijek u fazi ekspanzije malo više narastu nego što se smanje tijekom faze kompresije (*slika 7*). U određenom trenutku mjehurić dosegne kritičnu veličinu, nakon čega ne može učinkovito apsorbirati energiju, a bez ulazne energije, šupljina se ne može sama održavati pa se mjehurić urušava sam u sebe. Ova pojava naziva se implozija, a popraćena je povećanjem temperature i tlaka u području oko mjehurića što može izazvati fizikalno-kemijske promjene svojstava molekula u neposrednoj blizini. Upravo povećanje temperature medija izazvalo bi dodatno otapanje boraksa u acetonu, no iako se ono vjerojatno događalo na mikroskopskoj razini, to se nije odrazilo na promjenu koncentracije odnosno vodljivosti praćene konduktometrijski. Upravo ova činjenica ukazuje da nije došlo do otapanja kristala boraksa prilikom ultrazvučnog djelovanja na navedenu klasu kristala.

Kod djelovanja amplitude od 30 % (*slika 16 b*) veličina klase  $x_{sr} = 45\mu\text{m}$  se povećava s djelovanjem ultrazvuka. Ovakav trend bi mogao upućivati na rast kristala tijekom procesnog vremena u ispitivanom sustavu. Međutim, ova pretpostavka se može odbaciti jer je pokretačka sila rasta kristala prezasićenost. Kako su ispitivanja provedena u zasićenoj otopini, rast kristala u sustavu bio je nemoguć. Dobivena odstupanja u ovom slučaju mogu se pripisati eksperimentalnoj pogrešci pri određivanju veličine kristala laserskom difrakcijom. Uređaj za lasersku difrakciju karakterizira velika točnost i preciznost te se mjerne pogreške mogu pripisati isključivo neidealnom uzorkovanju. Naime, uzorkovanje kristalne suspenzije trebalo se vršiti uvijek s iste pozicije, istom brzinom, tj. protokom uzorka, ali se osim navedenog morao i ispuniti uvjet homogenosti. Ovaj uvjet zahtjeva da raspodjela veličina u uzorku bude identična raspodjeli veličina kristala u reaktoru. Međutim, kako u svakoj pojedinoj klasi postoje manji i veći kristali i kako njihova raspodjela unutar kristalizatora nije potpuno homogena nego značajno ovisi o strujnicima toka kapljevine, tako se idealno uzorkovanje u ovom slučaju postaje teško ostvarim. Naime, određivanje pozicije na kojoj bi koncentracija i raspodjela čestica u uzorku bila identična onoj u cijelom

reaktoru, tj. određivanja tzv. područja pseudohomogenosti zbog potrebe velikog broja podataka bit će dio dodatnih istraživanja.

Daljnjom analizom eksperimentalnih podataka, uočeno je da se pri najvećoj amplitudi ultrazvuka  $A = 40\%$  (slika 16 c) veličina kristala tek neznatno smanjenje tijekom procesnog vremena. Ovdje bi se moglo zaključiti da se kristali smanjenje uslijed loma s obzirom da se otapanje može odbaciti zbog nepromijenjene vodljivosti otopine.

Prilikom sagledavanja promjena veličine kristala klase  $x_{sr} = 175\ \mu\text{m}$  (slika 17) uočava se da je pri amplitudama od  $A_{1,2} = 20$  i  $30\%$  prisutan trend porasta veličine kristala. Kako je prethodno navedeno da u zasićenoj otopini kristali nisu mogli rasti, rezultati prikazani pri navedenim amplitudama mogu se pripisati pogrešci uslijed uzorkovanja. S druge strane pri najvećoj amplitudi ultrazvuka  $A_3 = 40\%$  prisutan je trend značajnog smanjenja veličine kristala. Ovdje treba naglasiti da je u svim sagledanim sustavima vodljivost otopine ostala nepromijenjena te da rezultati mogu odražavati posljedice loma kristala uslijed djelovanja ultrazvuka ali i pogreške uslijed neidealnog uzorkovanja.

Potpuniji uvid u prisutna zbivanja dobit će se analizom utjecaja amplitude ultrazvuka na najveću korištenu klasu,  $x_{sr} = 375\ \mu\text{m}$  (slika 18). U ovom slučaju uočeno je da pri niti jednoj amplitudi ne dolazi do smanjenja veličine čestica odnosno da djelovanje ultrazvuk niti s najvećom amplitudom  $A_3 = 40\%$  nije slomilo kristale najveće ispitivane veličine.

Upravo ova činjenica je ukazala da niti prethodno uočeno smanjenje veličine kristala finijih klasa ( $x_{sr} = 45$  i  $175\ \mu\text{m}$ ) pri najvećim primijenjenoj amplitudi ultrazvuka od  $30\%$  nije posljedica loma. Naime, vjerojatnost loma, tj. usitnjavanja čestice značajno ovisi o njezinoj veličini. Čvrsto tijelo izloženo mehaničkom opterećenju apsorbira energiju u vidu naprezanja. Naprezanje se ne raspodjeljuje jednoliko unutar materijala već se koncentrira oko rupa, pukotina i ostalih nepravilnosti na površini materijala. Zbog toga se na tim mjestima postiže maksimum apsorpcije energije materijala prije njegovog pucanja. Bond pri sagledavanju procesa usitnjavanja pretpostavlja postojanje strukturnih defekata u čestici te navodi da energija potrebna za usitnjavanje proporcionalna duljini pukotina. Zato je veće čestice lakše slomiti od malih jer sadrže više pukotina i defekata<sup>24</sup>.

Dakle, ukoliko najveći kristali nisu doživjeli smanjenje veličine ni pri najvećoj

amplitudi ultrazvuka, onda se usitnjavanje uslijed djelovanja ultrazvuka vjerojatno nije dogodilo niti kod manjih čestica s obzirom da je za njih potrebno primijeniti veću energiju usitnjavanja. Prisutna odstupanja posljedica su dakle neidealnog uzorkovanja kristalne suspenzije. S obzirom da primjenjivane amplitude ultrazvuka nisu izazvale lom niti otapanje kristala boraksa dobivenih u šaržnom kristalizadoru s miješanjem, one se mogu koristiti u budućem istraživanjima u kojima će se sagledavati utjecaj ultrazvuka na proces šaržne kristalizacije ove soli.

## **5. ZAKLJUČCI**

- Kristali boraksa veličine  $x_{sr} = 45 \mu\text{m}$  tijekom izloženosti najmanjoj primijenjenoj amplitudi ultrazvuka od 20 % su se neznatno smanjivali, dok je pri amplitudama od 20 i 30 % uočeno povećanje veličine kristala tijekom vremena.
- Kristali boraksa veličine  $x_{sr} = 170 \mu\text{m}$  su se povećali tijekom izloženosti ultrazvučnom djelovanju pri amplitudama od 20 i 30 %, dok je pri najvećoj primijenjenoj amplitudi uočeno njihovo smanjenje.
- Pri ispitivanim uvjetima vodljivost suspenzije nije se mijenjala što ukazuje da se kristali boraksa nisu otapali pri niti jednoj od primijenjenih amplituda ultrazvuka.
- Kristali boraksa veličine  $x_{sr} = 375 \mu\text{m}$  primjetno su smanjeni pri amplitudi ultrazvuka od 20 %, dok je pri amplitudama od 30 i 40 % prisutno njihovo povećanja tijekom vremena.
- Prirast veličine kristala nije posljedica rasta kristala, s obzirom da su se ispitivanja provodila u zasićenoj otopini, već je posljedica pogreške uslijed neidealnog uzorkovanja suspenzije.
- S obzirom da je veće čestice lakše slomiti od malih, jer sadrže više pukotina i defekata te s obzirom da ultrazvuk najjače primijenjene amplitude nije usitnio kristale boraksa najveće klase tako niti smanjenje veličina kristala manjih klasa pri ovoj amplitudi nije posljedica loma eksperimentalne pogreške prilikom uzorkovanja.
- Sve prisutne promjene veličine kristala mogu se pripisati pogrešci vezanoj uz neidealno uzorkovanje suspenzije.
- S obzirom da amplitude ultrazvuka od 20 do 40 % nisu izazvale lom niti otapanje kristala boraksa, mogu se primjenjivati u budućem istraživanjima u kojima će se sagledavati utjecaj ultrazvuka na proces šaržne kristalizacije ove soli.

## **5. LITERATURA**



1. *A. Myerson*, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinmann, Boston, 2002, str. 1-218.
2. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, doktorska disertacija, 2010.
3. *A. E. Nielsen*, Precipitation, Croat. Chem. Acta, 1970, 319-333.
4. *Y.-H. Cheon, K.-J. Kim, S.-H. Kim*. A Study on Crystallization Kinetics of Pentaerythritol in a Batch Cooling Crystallizer, Chem. Eng. Sci. 60 (17) (2005) 4791-4802.
5. *D. Kralj*, Procesi Taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, Kem. Ind., 1996, 3-26.
6. URL: <https://thechemco.com/chemical/borax/>. (20. 8. 2018.)
7. URL: <https://www.askiitians.com/iit-jee-s-and-p-block-elements/some-important-compounds-of-boron/>. (21. 8. 2018.)
8. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991, str. 875.
9. *V. Logomerac*, Boraks, u Tehnička enciklopedija, 2. svezak, Jugoslavenski leksikografski Zavod, Zagreb, 1966, str. 115.
10. URL: <https://www.borax.com/wp-content/uploads/2016/07/pds-borates-boraxdecahydrate-us.pdf>.(23.08.2018.)
11. URL: <http://b2r-online.net/sastojci/tankan-bhasma/>.(23.08.2018.)
12. *M. Paić*, Gibanja, sile, valovi: udžbenik za studente Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Školska knjiga Zagreb, 1997.
13. *V. Krstelj*, Ultrazvučna kontrola, Repozitorij Veleučilišta u Karlovcu, 2002.
14. *V. Henč-Bartolič*, Valovi i optika: udžbenik fizike za studente Elektrotehničkog fakulteta, Školska knjiga Zagreb, 2004.
15. *B. Breyer*, Medicinski i dijagnostički ultrazvuk, Školska knjiga Zagreb, 1991.
16. *H. Drmić*, Ultrazvučna ekstrakcija bioaktivnih spojeva, PBF, 2010.
17. URL: <https://ultrawaves.de/technology/ultrasonic-disintegration>.(16.9.2018.)

18. *D. Bralić*, Uporaba Na ion-selektivne elektrode pri kontinuiranom mjerenju koncentracije boraksa u procesu njegove šaržne kristalizacije hlađenjem, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Završni rad, 2009.
19. URL: <https://www.hielscher.com/up400st-powerful-ultrasonicator.htm>. (5.9.2018.)
20. URL:  
[http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/LA300E\\_bro.pdf](http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/LA300E_bro.pdf). (6. 9.2018.)
21. *M. Ćosić, A. Kaćunić, N. Kuzmanić*, The Investigation of the Influence of Impeller Blade Inclination on Borax Nucleation and Crystal Growth Kinetics, Chem. Eng. Comm., 2016, 1497-1506.
22. *A. Kaćunić, M. Akrap, N. Kuzmanić*, Effect of Impeller Type and Position in a Batch Cooling Crystallizer on the Growth of Borax Decahydrate Crystals, Chem. Eng. Res. Des., 2013, 274-285.
23. *M. Akrap, N. Kuzmanić, J. Prlić Kardum*, Impeller Geometry Effect on Crystallization Kinetics of Borax Decahydrate in a Batch Cooling Crystallizer, Chem. Eng. Res. Des., 2012, 793-802.
24. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, skripta 2. dio Mehaničke operacije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

## **6. PRILOZI**

## 6.1. Simboli

$A$	-	amplituda ultrazvuka, (m)
$c$	-	udaljenost miješala od dna kristalizatora, (m)
$c$	-	koncentracija otopine, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
$c^*$	-	ravnotežna topljivost, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
$c_s$	-	koncentracija zasićene otopine, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
$D$	-	promjer miješala, (m)
$d_T$	-	promjer kristalizatora, (m)
$f$	-	frekvencija, (Hz)
$G$	-	brzina rasta kristala, ( $\text{m s}^{-1}$ )
$H$	-	visina stupca kapljevine u posudi za miješanje, (m)
$\kappa$	-	električna vodljivost, ( $\text{S cm}^{-1}$ )
$L$	-	linearna dužina kristala, (m)
$m(x)$	-	masa kristala na situ finoće $x$ , (g)
$m_{\text{uk}}$	-	ukupna masa kristalnog produkta, (g)
$Q_r(x)$	-	kumulativna funkcija raspodjele, (%)
$q_r(x)$	-	funkcija gustoće raspodjele, (%)
$R_v$	-	širina razbijala vira, (m)
$T$	-	temperatura, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T^*$	-	temperatura nukleacije, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_s$	-	temperatura zasićenja otopine, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$x_{\text{sr}}$	-	srednji maseni promjer kristala, ( $\mu\text{m}$ )
$\Delta c$	-	apsolutna prezasićenost matične otopine, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
$\Delta c_{\text{max}}$	-	maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
$\Delta T_{\text{max}}$	-	širina metastabilne zone, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t$	-	vremenski period jednog titraja, (s)

$v$  - brzina rasprostiranja ultrazvuka, ( $\text{m s}^{-1}$ )