

# **Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije kod šaržne kristalizacije boraksa**

---

**Mateljak, Karmen**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:167:598116>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ PULSNOG ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA  
KINETIKU NUKLEACIJE KOD ŠARŽNE KRISTALIZACIJE  
BORAKSA**

**DIPLOMSKI RAD**

**KARMEN MATELJAK**

**Matični broj: 291**

**Split, srpanj 2021.**



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

**UTJECAJ PULSNOG ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA  
KINETIKU NUKLEACIJE KOD ŠARŽNE KRISTALIZACIJE  
BORAKSA**

**DIPLOMSKI RAD**

**KARMEN MATELJAK  
Matični broj: 291**

**Split, srpanj 2021.**

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

**THE INFLUENCE OF ULTRASOUND PULSE ON NUCLEATION  
KINETICS IN BATCH CRYSTALLIZATION OF BORAX**

**DIPLOMA THESIS**

**KARMEN MATELJAK**

**Parent number: 291**

**Split, July 2021**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 15.-16.12.2020.

**Mentor:** Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

**Pomoć pri izradi:** Izv. prof. dr. sc Marija Čosić

### UTJECAJ PULSNOG ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE PRI KRISTALIZACIJI BORAKSA

Karmen Mateljak, 291

**Sažetak:** U radu je ispitan utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije kod šaržne kristalizacije boraksa u kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem. Sva ispitivanja provodila su se u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena  $2,67 \text{ dm}^3$ . Matična otopina zasićena pri temperaturi od  $30^\circ\text{C}$  hladila se brzinom od  $6^\circ\text{C h}^{-1}$ . Prvi dio eksperimenta odnosio se na provedbu kristalizacije bez primjene ultrazvuka. Zatim se na matičnu otopinu istovremeno djelovalo primjenom mehaničkog miješanja i ultrazvuka. Ispitivanja su provedena pri brzini vrtnje miješala koja je u sustavu osiguravala stanje potpune suspenzije kristala i s amplitudom ultrazvuka od 20 % pri čemu su korištena četiri različita pulsna ultrazvučna djelovanja (20, 50, 70, 100 %). Eksperimentalni rezultati ukazuju da primjenom ultrazvuka u sustavu ranije dolazi do nukleacije. Pri svim analiziranim uvjetima nukleacija se odvija mehanizmom primarne heterogene nukleacije, a njezina brzina, kao i širina metastabilne zone se smanjuje s porastom pulsnog ultrazvučnog djelovanja. Intenziviranjem pulsnog ultrazvučnog djelovanja također se smanjuje i srednji maseni promjer finalnog kristalizacijskog produkta te sužava njegova širina raspodjele, naročito u usporedbi sa sustavom bez ultrazvuka. Pri analiziranim procesnim uvjetima intenzitet pulsnog djelovanja od  $p = 50\%$  pokazao se najpogodnjom opcijom s obzirom na to da pri tim uvjetima dobiveni kristali su izrazito pravilnog oblika, odnosno efekt sonofragmentacije nije tako izražen kao kod većih vrijednosti pulsa.

**Ključne riječi:** sonokristalizacija, boraks, kinetika nukleacije, ultrazvučni puls, miješanje.

**Rad sadrži:** 85 stranica, 41 sliku, 3 tablice, 35 literarnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić – predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Marija Čosić – član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – mentor

**Datum obrane:** 16. srpnja 2021.

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD****DIPLOMA THESIS****University of Split****Faculty of Chemistry and Technology****Graduate study of Chemical Technology****Orientation:** Materials**Scientific area:** Technical Sciences**Scientific field:** Chemical Engineering**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 6. of December 15-16, 2020.**Mentor:** Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.**Technical assistance:** Marija Čosić, PhD, Associate prof.**THE INFLUENCE OF ULTRASOUND PULSE ON NUCLEATION KINETICS IN BATCH CRYSTALLIZATION OF BORAX**

Karmen Mateljak, 291

**Abstract:** The paper examines the influence of pulsed ultrasound action on nucleation kinetics in batch crystallization of borax in a crystallizer with controlled cooling. All tests were performed in a laboratory scale crystallizer with a volume of 2,67 dm<sup>3</sup>. The mother liquor saturated at 30 °C was cooled at a rate of 6 °C h<sup>-1</sup>. The first part of the experiment concerned on the implementation of crystallization without the use of ultrasound. The mother liquor was then treated simultaneously with mechanical stirring and ultrasound. The tests were performed at impeller speed that ensured a complete suspension state of crystals in the system and with an ultrasound amplitude of 20 % where four different pulsed ultrasound actions were used (20, 50, 70, 100 %). Experimental results indicate that the application of ultrasound in the system leads to earlier nucleation. Under all analyzed conditions, nucleation takes place by the mechanism of primary heterogeneous nucleation, and its rate, as well as the metastable zone width, decreases with increasing pulsed ultrasound action. Intensifying the pulsed ultrasound irradiation also reduces the weight mean diameter of the final crystallization product and narrows it is span, especially in comparison with a system without ultrasound. Under the analyzed process conditions, the intensity of pulse action of  $p = 50\%$  proved to be the most suitable option since the crystals obtained under these conditions are extremely regular in shape, apropos the sonofragmentation effect is not as pronounced as at higher pulse values.

**Keywords:** sonocrystallization, borax, nucleation kinetics, ultrasound pulse, stirring.**Thesis contains:** 85 pages, 41 figures, 3 tables, 35 references**Original in:** Croatian**Defence Committee:**

- |                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| 1. Senka Gudić, PhD, Full prof.      | chair person |
| 2. Marija Čosić, PhD, Associate prof | member       |
| 3. Nenad Kuzamić, PhD, Full prof.    | supervisor   |

**Defence date:** July 16<sup>th</sup>, 2021**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića i neposrednim voditeljstvom izv. prof. dr. sc. Marije Ćosić, u razdoblju od prosinca 2020. do lipnja 2021. godine.*

*Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na velikoj pomoći i vremenu koje mi je posvetio tijekom izrade ovog rada.*

*Također izražavam zahvalnost izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić na savjetima i pruženoj pomoći tijekom provdbe eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Mojim roditeljima*

## ZADATAK

1. Provesti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, bez i uz primjenu ultrazvuka. Operaciju je potrebno izvršiti pri stanju potpune suspenzije ( $N = N_{JS}$ ) i s amplitudom, tj. stupnjem utroška snage ultrazvuka od 20 % pri četiri različita pulsna ultrazvučna djelovanja (20, 50, 70 i 100 %).
2. Analizirati utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine i promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom provedbe kristalizacije.
3. Pri svim ispitivanim uvjetima, vizualnom metodom odrediti širinu metastabilne zone i sagledati utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na metastabilno područje.
4. Ispitati utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na mehanizam i brzinu nukleacije primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija.
5. Sagledati utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta,  $x_{50}$ , širinu raspodjele i srednji maseni promjer nastalih kristala.
6. Analizirati utroška snage miješanja matične otopine pri stanju potpune suspenzije i različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima.

## SAŽETAK

U radu je ispitana utjecaj pulsног ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije kod šaržne kristalizacije boraksa u kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem. Sva ispitivanja provodila su se u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena  $2,67 \text{ dm}^3$ . Matična otopina zasićena pri temperaturi od  $30^\circ\text{C}$  hladila se brzinom od  $6^\circ\text{C h}^{-1}$ . Prvi dio eksperimenta odnosio se na provedbu kristalizacije bez primjene ultrazvuka. Zatim se na matičnu otopinu istovremeno djelovalo primjenom mehaničkog miješanja i ultrazvuka. Ispitivanja su provedena pri brzini vrtnje miješala koja je u sustavu osiguravala stanje potpune suspenzije kristala i s amplitudom ultrazvuka od 20 % pri čemu su korištена četiri različita pulsna ultrazvučna djelovanja (20, 50, 70, 100 %).

Eksperimentalni rezultati ukazuju da primjenom ultrazvuka u sustavu ranije dolazi do nukleacije. Pri svim analiziranim uvjetima nukleacija se odvija mehanizmom primarne heterogene nukleacije, a njezina brzina, kao i širina metastabilne zone se smanjuje s porastom pulsног ultrazvučnog djelovanja. Intenziviranjem pulsног ultrazvučnog djelovanja također se smanjuje i srednji maseni promjer finalnog kristalizacijskog produkta te sužava njegova širina raspodjele, naročito u usporedbi sa sustavom bez ultrazvuka. Pri analiziranim procesnim uvjetima intenzitet pulsног djelovanja od  $p = 50\%$  pokazao se najpogodnijom opcijom s obzirom na to da pri tim uvjetima dobiveni kristali su izrazito pravilnog oblika, odnosno efekt sonofragmentacije nije tako izražen kao kod većih vrijednosti pulsa.

**Ključne riječi:** sonokristalizacija, boraks, kinetika nukleacije, ultrazvučni puls, miješanje.

## SUMMARY

The paper examines the influence of pulsed ultrasound action on nucleation kinetics in batch crystallization of borax in a crystallizer with controlled cooling. All tests were performed in a laboratory scale crystallizer with a volume of 2,67 dm<sup>3</sup>. The mother liquor saturated at 30 °C was cooled at a rate of 6 °C h<sup>-1</sup>. The first part of the experiment concerned on the implementation of crystallization without the use of ultrasound. The mother liquor was then treated simultaneously with mechanical stirring and ultrasound. The tests were performed at impeller speed that ensured a complete suspension state of crystals in the system and with an ultrasound amplitude of 20 % where four different pulsed ultrasound actions were used (20, 50, 70, 100 %). Experimental results indicate that the application of ultrasound in the system leads to earlier nucleation. Under all analyzed conditions, nucleation takes place by the mechanism of primary heterogeneous nucleation, and its rate, as well as the metastable zone width, decreases with increasing pulsed ultrasound action. Intensifying the pulsed ultrasound irradiation also reduces the weight mean diameter of the final crystallization product and narrows it is distribution width, especially in comparison with a system without ultrasound. Under the analyzed process conditions, the intensity of pulse action of  $p = 50\%$  proved to be the most suitable option since the crystals obtained under these conditions are extremely regular in shape, apropos the sonofragmentation effect is not as pronounced as at higher pulse values.

**Keywords:** sonocrystallization, borax, nucleation kinetics, ultrasound pulse, stirring.

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Kristalizacija .....	4
1.1.1. Nukleacija .....	10
1.1.1.1. Primarna homogena nukleacija .....	11
1.1.1.2. Primarna heterogena nukleacija .....	13
1.1.1.3. Sekundarna nukleacija .....	14
1.1.2. Rast kristala .....	15
1.1.3. Starenje kristala .....	18
1.2. Ultrazvučna kristalizacija (sonokristalizacija) .....	19
1.2.1. Osnovne karakteristike ultrazvuka .....	19
1.2.2. Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije .....	22
1.3. Miješanje u sustavima čvrsto-kapljevito (suspendiranje) .....	25
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	35
2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta .....	36
2.2. Provedba eksperimenta .....	39
2.2.1. Priprema zasićene otopine boraksa .....	40
2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa .....	41
2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone .....	43
2.2.4. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije .....	44
2.2.5. Granulometrijska analiza kristala finalnog produkta .....	47
2.2.6. Određivanje utroška snage tijekom kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata .....	49
3. REZULTATI .....	51
3.1. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine ( <b>c</b> ) i promjenu apsolutne prezasićenosti ( $\Delta c$ ) .....	52
3.2. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone .....	54
3.3. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na mehanizam nukleacije – Mersmannov kriterij .....	55
3.4. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na brzinu heterogene nukleacije .....	56
3.5. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta .....	58

3.5.1. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na srednju veličinu kristala, širinu raspodjele i vrijednost medijana .....	61
3.6. Utjecaj utroška snage miješanja pri različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima .....	64
4. RASPRAVA .....	65
5. ZAKLJUČAK .....	74
6. LITERATURA .....	77
7. PRILOZI .....	81
7.1. Simboli .....	82

**UVOD**

Kristalizacija je jedna od najstarijih separacijskih operacija kemijske industrije koja se provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Osnovne prednosti ove operacije su mogućnost njenog provođenja pri nižim temperaturama, relativno mala potrošnja energije te, što je posebno potrebno naglasiti, mogućnost dobivanja produkta izrazito visoke čistoće. Ona je određena termodinamičkim ponašanjem sustava, a čimbenici koji definiraju tu termodinamiku su: prezasićenost matične otopine, topljivost soli i širina metastabilne zone. Da bi kristalizacija započela sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti koje ujedno predstavlja pokretačku silu operacije. Prvi stupanj izdvajanja čvrste faze je nukleacija, koju potom slijedi rast kristala. Ona predstavlja prvi i energetski najosjetljiviji stupanj u izdvajanju čvrste faze iz prezasićene otopine.

Ukoliko se pri provedbi kristalizacije, primjenjuje i ultrazvučna energija tada je riječ o tzv. sonokristalizaciji. Primjena sonokristalizacije u procesnom inženjerstvu intenzivirala se osamdesetih godina prošlog stoljeća. Naročito se primjenjuje u kemijskoj, a u posljednje vrijeme i farmaceutskoj industriji za proizvodnju finijih kristaličnih formi. Primjena ultrazvuka značajno utječe na kinetiku nukleacije i rasta kristala, a time i na svojstva finalnog produkta. Empirijske spoznaje ukazuju da ultrazvučno djelovanje smanjuje induksijski period te sužava širinu metastabilne zone, što se odražava i na brzinu nukleacije. Međutim, utjecaj ultrazvučnog djelovanja na kinetiku rasta kristala nije tako izražen kao kod nukleacije.

Prednosti primjene ultrazvuka su jednostavno i fleksibilno rukovanje, snažno djelovanje na radni medij, skraćenje procesnog vremena, precizna kontrola procesa, te naglašava reproducibilnost rezultata.

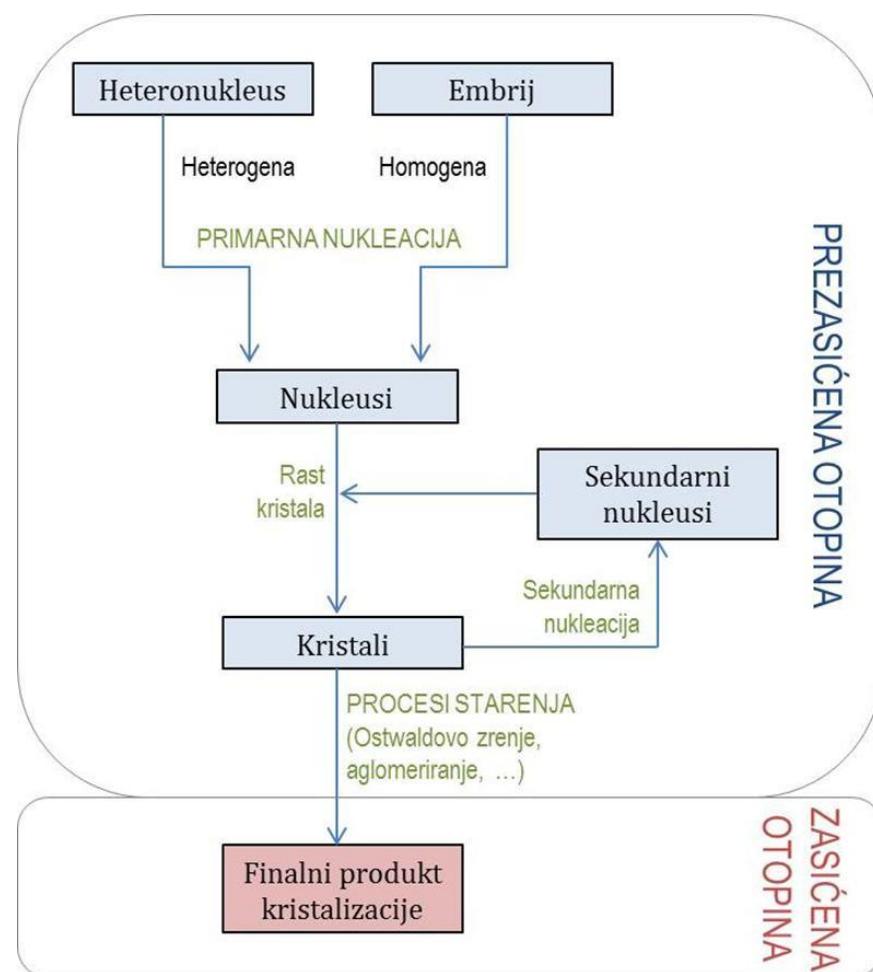
Premda postoje brojni radovi u kojima je ispitivan utjecaj ultrazvučnog djelovanja pri kristalizaciji, njegov utjecaj nije u potpunosti razjašnjen te je još uvijek predmet znanstvenog interesa brojnih istraživača kojima je u fokusu ta operacija. U ovom radu sagledat će se utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na termodinamički vrlo osjetljivu fazu kristalizacije, a to je nukleacija. Analizirat će se taj utjecaj na promjenu absolutne prezasićenosti matične otopine boraksa tijekom provedbe kristalizacije, kinetiku nukleacije, ali i na karakteristike finalnog produkta.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Kristalizacija

Kristalizacija predstavlja separacijsku operaciju koja se u kemijskoj i srodnim industrijama provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljivite, plinovite ili čvrste faze. Primjenjuje se pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje završnog produkta nekog procesa ili kao metoda uporabe vrijednih materijala<sup>1</sup>. Osnovne prednosti ove operacije su mogućnost njenog provođenja pri nižim temperaturama, relativno mala potrošnja energije i mogućnost dobivanja produkta izrazito visoke čistoće.

Kristalizacija se odvija kroz nekoliko faza koje su zorno prikazane općeprihvaćenom Nielsenovom shemom (slika 1).



*Slika 1.* Nielsenova shema mehanizma kristalizacije.

Prema navedenoj shemi kristalizacija započinje u prezasićenoj otopini primarnom nukleacijom, odnosno nastankom embrija (homogena nukleacija bez prisustva nečistoća) ili heteronukleusa (ukoliko će nukleacija započeti uz prisustvo čestica nečistoća). Proces se nastavlja njihovim rastom i nastankom kristala. Prisutnost kristala u prezasićenoj otopini može potaknuti ponovnu pojavu nukleacije koja se označava kao sekundarna. Po završetku procesa nastali kristali u matičnoj otopini, poprimaju svoju konačnu formu nizom procesa (zrenja, aglomeriranja i sl.) koji se nazivaju procesi starenja. Na pojedine faze procesa kristalizacije je moguće utjecati, a u idealiziranom slučaju moguće je kontrolirati brzinu nukleacije i rasta kristala do te mjere da se takvim vođenjem procesa dobiva produkt točno željene raspodjele veličina.

Operacija kristalizacije određena je termodinamičkim ponašanjem sustava, a čimbenici koji definiraju tu termodinamiku su:

- prezasićenost matične otopine,
- topljivost soli,
- metastabilna zona.

Dakle, da bi kristalizacija započela sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti. **Prezasićenost matične otopine** predstavlja pokretačku silu operacije kristalizacije i može se postići na različite načine<sup>2</sup>:

- hlađenjem matične otopine soli čija topljivost raste s porastom temperature,
- isparavanjem dijela otapala,
- kombinacijom isparavanja i hlađenja matične otopine,
- uvođenjem tvari koja sadrži isti ion kao i tvar koja kristalizira (tzv. isoljavanje),
- primjenom kemijske reakcije itd.

Prezasićenost matične otopine može biti iskazana kao absolutna i relativna prezasićenost. Apsolutna prezasićenost definira se kao:

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

gdje je:

$c$  - koncentracija kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini [kmol m<sup>-3</sup>],

$c^*$  - ravnotežna topljivost, tj. koncentracija koju bi matična otopina imala da je zasićena pri temperaturi nukleacije  $T^*$  [kmol m<sup>-3</sup>].

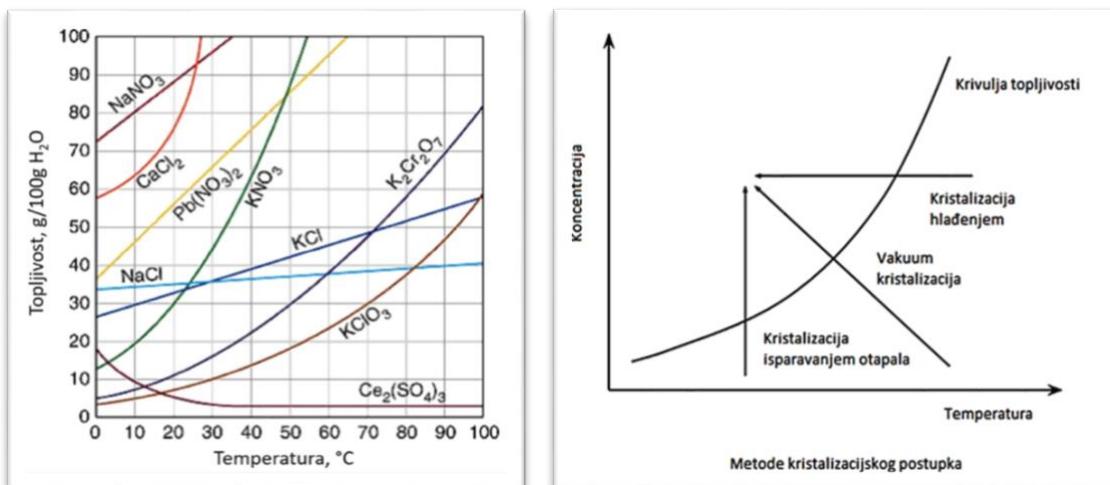
Relativna prezasićenost matične otopine definira se kao omjer apsolutne prezasićenosti i ravnotežne koncentracije tvari pri promatranoj temperaturi:

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

Međutim, prezasićenost matične otopine se može izraziti i stupnjem prezasićenosti koji se definira kao:

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

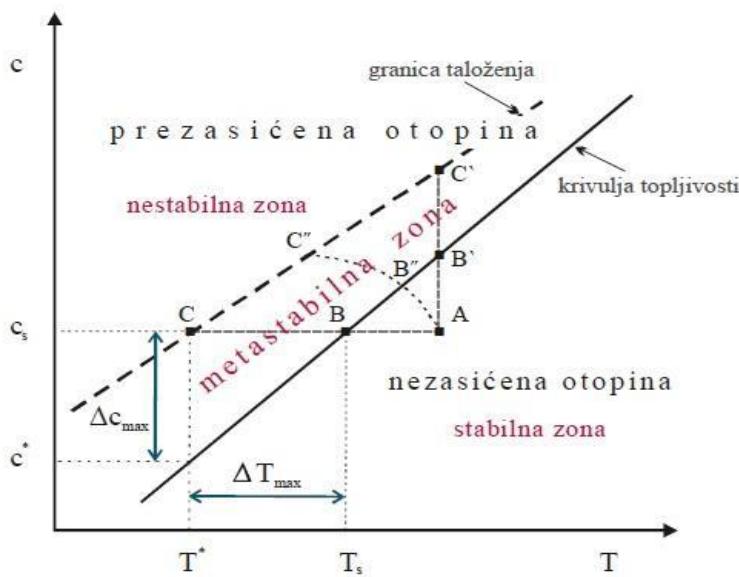
Pri odabiru pogodne metode za postizanje prezasićenosti otopine neophodno je poznavati **topljivost soli** koja se kristalizira. Topljivost se definira kao maksimalna količina soli koju je moguće otopiti u određenoj količini otapala pri nekoj temperaturi u određenoj masi otapala. Topljivost soli uglavnom ovisi o temperaturi, te se kod većine anorganskih soli povećava s porastom temperature<sup>3</sup>. Takve soli imaju pozitivni temperaturni koeficijent topljivosti, za razliku od onih čija se topljivost smanjuje porastom temperature. Iz dijagrama topljivosti može se jednostavno predvidjeti iskorištenje na produktu tijekom određenog postupka kristalizacije, ali također i najpogodnija metoda za postizanje prezasićene otopine (slika 2).



**Slika 2.** Promjena topljivosti anorganskih soli s promjenom temperature i mogući mehanizmi postizanja prezasićenosti otopine.

Sljedeći termodinamički parametar koji određuje ponašanje sustava pri kristalizaciji je **širina metastabilne zone**. Kao što je već naglašeno, prezasićenost otopine predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije. Budući da je prezasićena otopina termodinamički nestabilan sustav, ona teži da postigne ravnotežno stanje. Stoga se iz otopine izdvaja čvrsta tvar, tj. dolazi do nukleacije.

S obzirom na vjerojatnost nukleacije u prezasićenoj matičnoj otopini razlikuju se dva termodinamički različita područja: nestabilno i metastabilno područje prezasićene otopine. Ovu podjelu moguće je razjasniti preko faznog dijagrama prikazanog na slici 3 koji vrijedi za sustav čvrsto/kapljevito i to za sol čija topljivost raste porastom temperature.



*Slika 3.* Metastabilno područje u faznom dijagramu čvrsto/kapljevito<sup>4</sup>.

Područje desno od krivulje topljivosti predstavlja stabilnu zonu, odnosno nezasićenu otopinu (A) u kojoj nisu zadovoljeni osnovni uvjeti za nastajanje kristala. Hlađenjem po liniji ABC prvo se dolazi do krivulje topljivosti (B), a potom do granice taloženja (C) gdje je koncentracija otopljene soli veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi. Između krivulje topljivosti i granice taloženja je metastabilno područje. Iako je u tom području koncentracija otopljene soli veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi, vrlo je mala vjerojatnost da će doći do stvaranja nukleusa. Nukleacija u sustavu započinje dostizanjem granice taloženja (C). Granica taloženja predstavlja koncentracijske i temperaturne uvjete pri kojima dolazi do nastanka prvih vidljivih nukleusa.

Područje lijevo od granice taloženja predstavlja nestabilnu zonu i u njoj dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije. Završetak procesa kristalizacije obilježen je prestankom stvaranja novih nukleusa, ali i prestankom rasta formiranih kristala<sup>5</sup>.

Postizanje prezasićenosti matične otopine hlađenjem prikazano je na slici 3 linijom ABC, dok je linijom AB'C' prikazano postizanje prezasićenost isparavanjem dijela otapala.

Kombinirani postupak kristalizacije hlađenjem i isparavanjem često se primjenjuje u praksi što je također prikazano na istoj slici i to linijom AB"C".

Širina metastabilne zone jedan je od ključnih parametara za provedbu procesa kristalizacije. Ova veličina određuje mehanizam te kinetiku nukleacije, utječe na rast kristala i na određeni način definira raspodjelu veličine dobivenih kristala<sup>6</sup>. Širina metastabilne zone može biti iskazana razlikom temperatura,  $\Delta T_{max}$ , kao maksimalno postignuto pothlađenje:

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \quad (4)$$

gdje je:

$T_s$  - temperatuta zasićenja otopine [°C],

$T^*$  - temperatuta na granici taloženja, tj. temperaturu nukleacije, odnosno temperatuta pri kojoj se u sustavu pojavljuju prvi vidljivi nukleusi [°C].

Međutim, širina metastabilne zone se može izraziti i koncentracijom, i to kao maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine,  $\Delta c_{max}$ :

$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \quad (5)$$

gdje je:

$c_s$  - koncentracija otopine zasićene pri temperaturi  $T_s$  [kmol m<sup>-3</sup>],

$c^*$  - ravnotežna topljivost, tj. koncentracija koju bi matična otopina imala da je zasićena pri temperaturi nukleacije  $T^*$  [kmol m<sup>-3</sup>].

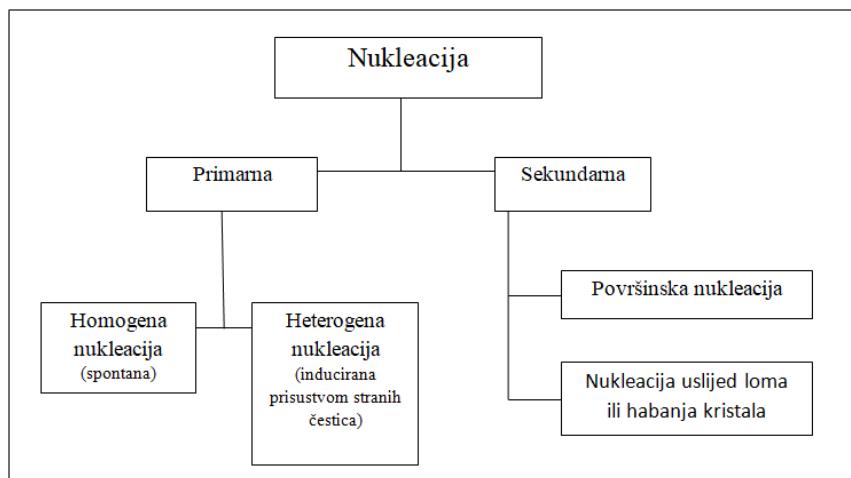
Širina metastabilne zone smatra se karakterističnim svojstvom svakog sustava. Ona je važan parametar koji utječe na svojstva finalnog produkta, tj. na veličinu dobivenih kristala, raspodjelu veličina čestica te oblik kristala. Na zonu metastabilnosti utječu brojni čimbenici od kojih su najvažniji temperatura zasićenja, brzina hlađenja matične otopine, prisutnost nečistoća u otopini, prisutnost topljivih dodataka te mehanički utjecaji na matičnu otopinu kao što su miješanje, trešnja ili ultrazvučno djelovanje.

### 1.1.1. Nukleacija

Kao što je već navedeno, nukleacija predstavlja prvi i energetski najosjetljiviji stupanj u izdvajajući čvrste faze iz prezasićene otopine. Nakon što se postigne maksimalna prezasićenost matične otopine, ioni i molekule se povezuju u nakupine ili klastere koji rastom prelaze u nukleuse, odnosno centre na kojima nastaju kristali.

Ovisno o mehanizmu, nukleacija se dijeli na primarnu i sekundarnu. Primarna se dodatno dijeli na homogenu i heterogenu ovisno o tome da li se nukleusi stvaraju u ultračistoj otopini (homogena nukleacija) ili u otopini u kojoj je prisustvo kontaminirajućih (stranih) čestica induciralo proces nukleacije (heterogena nukleacija)<sup>7</sup>.

Ukoliko se u prezasićenu otopinu uvodi kristal (cjepivo) tada se govori o sekundarnoj nukleaciji. Sekundarni nukleusi u prezasićenoj otopini mogu nastati zbog samog prisustva kristala (površinska nukleacija), ali mogu biti i rezultat loma kristala uzrokovano sudarom kristala s dijelovima kristalizatora kao i trenja koje se javlja pri optjecanju (sekundarna nukleacija uslijed loma ili habanja). Osnovni mehanizmi nukleacije prikazani su na slici 4.



**Slika 4.** Osnovni mehanizmi nukleacije.

### 1.1.1.1. Primarna homogena nukleacija

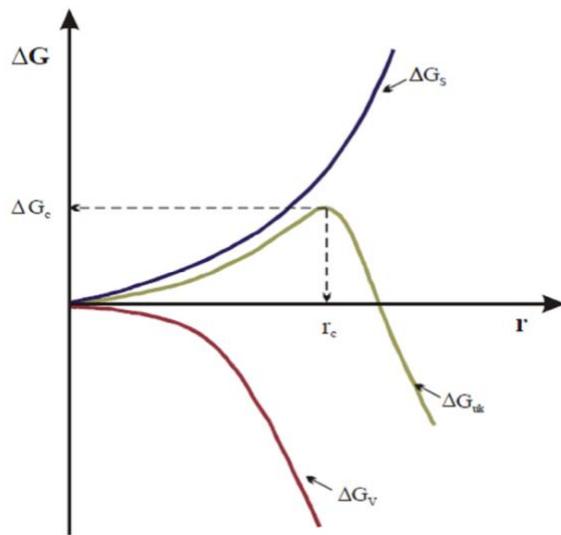
Kada se u sustavu postigne kritična prezasićenost dolazi do homogene nukleacije, pri kojoj se kao posljedica sudara iona i molekula formiraju nukleusi volumena  $V$  i površine  $A$ . S termodinamičkog aspekta, za nastajanje nukleusa određene površine potrebno je utrošiti slobodnu energiju površine,  $\Delta G_s$ . Također, zbog prijelaza iona iz kapljivite u čvrstu fazu dolazi do oslobođanja određene količine energije, slobodne energije volumena  $\Delta G_V$ <sup>8</sup>. Ukupna promjena slobodne energije,  $\Delta G_{uk}$ , može se opisati izrazom (6) koji prepostavlja da se stvaranje nukleusa odvija pri izotermnim uvjetima, te da je nukleus koji nastaje sferičnog oblika:

$$\Delta G_{uk} = V\Delta G_v + A_n \gamma_m = \frac{4r^3\pi}{3}\Delta G_v + 4r^2\pi \cdot \gamma_m \quad (6)$$

gdje je:

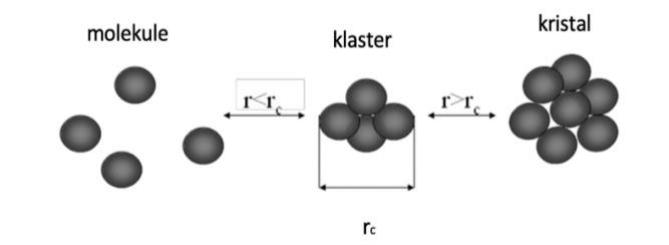
- $\Delta G_{uk}$  – ukupna promjena Gibbsove energije [J],
- $V$  – volumen nastalog nukleusa [ $m^3$ ],
- $\Delta G_v$  – promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu nastale čvrste faze [J],
- $A_n$  – površina nastalog nukleusa [ $m^2$ ],
- $\gamma_m$  – međufazna površinska napetost [ $J m^{-2}$ ],
- $r$  – polujer nukleusa [m].

Prvi dio jednadžbe odnosi se na slobodnu energiju volumena, dok se drugi dio jednadžbe odnosi na slobodnu energiju površine koju je potrebno utrošiti na savladavanje međufazne površinske napetosti na granici faza otopina/kristal. Nukleacija se odvija spontano ukoliko je ukupna promjena Gibbsove energije negativna. Grafički prikaz jednadžbe (6) dat je na slici 5.



**Slika 5.** Promjena slobodne Gibbsove energije nastajanja i rasta nukleusa kao funkcija njegovog polumjera<sup>4</sup>.

Promjena ukupne slobodne Gibbsove energije se zbiva pri  $r = r_c$  koji predstavlja polumjer nukleusa kritične veličine. U tom slučaju vrijedi da je  $\Delta G = \Delta G_c$  što predstavlja energiju aktivacije potrebnu za nastajanje čvrste faze u sustavu. Svi klasteri manji od kritičnog polumjera  $r_c$ , s vremenom će se raspasti, dok svi klasteri, odnosno nukleusi koji su veći od kritičnog polumjera će spontano narasti jer će se slobodna Gibbsova energija,  $\Delta G_{uk}$ , u tom slučaju smanjivati (slika 6).



**Slika 6.** Mehanizam stvaranja kristala.

Brzina homogena nukleacije,  $N_{hom}$  [br. nukl.  $m^{-3} s^{-1}$ ], definira se kao broj nukleusa koji se stvori u jedinici vremena i u jediničnom volumenu, a općenito moguće ju je izraziti jednadžbom Arrheniusova tipa:

$$N_{hom} = A_{hom} \cdot \exp\left(-\frac{16 \pi \cdot \gamma_m^3 V_m^2}{3(RT)^2 \ln^2 S}\right) \quad (7)$$

gdje je:

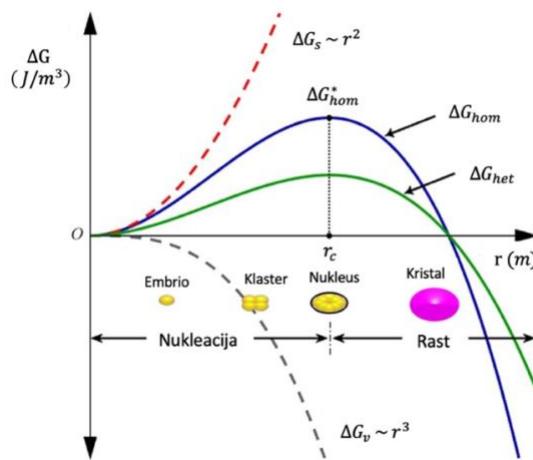
$A_{hom}$  – faktor čija je teorijska vrijednost  $10^{27}$  nukleusa  $m^{-3} s^{-1}$ ,

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

$S$  – stupanj prezasićenosti [/].

### 1.1.1.2. Primarna heterogena nukleacija

Nukleacija se u praksi češće odvija heterogenim mehanizmom do kojeg dolazi kada su u otopinama, u vidu onečišćenja, prisutne strane čestice koje predstavljaju nukleacijske centre. Ta onečišćenja smanjuju slobodnu Gibbsovu energiju, tj. energiju aktivacije potrebne za početak nukleacije, što rezultira ranijim nastajanjem i rastom nukleusa (slika 7). Iz toga razloga heterogena kristalizacija se javlja pri nižem stupnju prezasićenosti, te je ovaj mehanizam energetski povoljniji od homogene nukleacije<sup>9</sup>.



**Slika 7.** Usporedba slobodnih Gibbsovih energija potrebnih za različite mehanizme nukleacije<sup>10</sup>.

Mehanizam heterogene nukleacije može započeti adsorpcijom iona ili molekula na površinu nečistoće, rastom nukleusa na aktivnim mjestima ili formiranjem dvodimenzionalnog nukleusa na površini nečistoće.

Brzina heterogene nukleacije može se izraziti:

$$N_{het} = A_{het} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \quad (8)$$

pri čemu je  $A_{het} < A_{hom}$ .

### 1.1.1.3. Sekundarna nukleacija

Sekundarna nukleacija je proces stvaranja novih kristala u prisutnosti postojećih kristala u prezasićenoj otopini. Ona nije izravno posljedica stupnja prezasićenosti zbog čega se smatra dominantnim oblikom nukleacije pri niskom prezasićenju. Razlikuju se dva osnovna mehanizma sekundarne nukleacije:

- sekundarna nukleacija koja se javlja uz površinu prisutnih kristala u prezasićenim otopinama, te
- sekundarna nukleacija uslijed mehaničkog djelovanja uzrokovana lomom ili habanjem kristala gdje nastale krhotine postaju centri sekundarne nukleacije<sup>11</sup>.

Brzina sekundarne nukleacije ovisi o stupnju prezasićenosti, hidrodinamičkim uvjetima u kristalizatoru te o koncentraciji suspendiranih kristala u matičnoj otopini. Ta brzina može se opisati izrazom:

$$N_{sek} = k_b \gamma^j N^k \Delta c^n \quad (9)$$

gdje je:

$k_b$  – konstanta proporcionalnosti [var.],

$\gamma$  – masena koncentracija kristala u otopini [ $\text{kg m}^{-3}$ ],

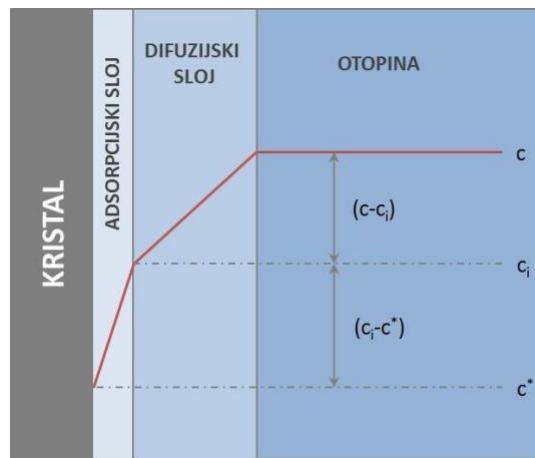
$N$  – brzina vrtnje miješala [ $\text{o. min}^{-1}$ ],

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

$n$  – red sekundarne nukleacije (vrijednosti između 1 i 2,5) [/].

### 1.1.2. Rast kristala

Rast kristala obično se objašnjava difuzijsko-integracijskom teorijom po kojoj se rast kristala odvija kroz dva elementarna stupnja. U prvom stupnju obuhvaćena je difuzija iona/molekula otopljene tvari iz mase otopine do površine kristala, nakon čega slijedi integracija, tj. ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku<sup>7,8</sup>. Mehanizam rasta kristala prikazan je na slici 8.



*Slika 8.* Difuzijsko - integracijski mehanizam rasta kristala.

Prvi stupanj rasta kristala, prijenos iona/molekula iz mase otopine kroz difuzijski granični sloj, može se opisati na sljedeći način:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A_c (c - c_i) \quad (10)$$

gdje je:

$k_d$  – koeficijent prijelaza tvari (određen koeficijentom difuznosti,  $D_{AB}$ , i debljinom difuzijskog graničnog sloja,  $d_D = D_{AB}/\delta_D$ ) [ $\text{m s}^{-1}$ ],

$A_c$  – površina kristala [ $\text{m}^2$ ],

$(c - c_i)$  – razlika koncentracija u masi otopine i na granici difuzijskog sloja [ $\text{kmol m}^{-3}$ ].

Drugi stupanj rasta kristala je ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku. Pokretačka sila tog procesa je razlika koncentracija na granici adsorpcijskog sloja i koncentracije otopine uz površinu kristala:

$$\frac{dm}{dt} = k_r A_c (c_i - c^*) \quad (11)$$

gdje je:

$k_r$  – konstanta brzine površinske reakcije, tj. procesa ugradnje [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $(c_i - c^*)$  – razlika koncentracija na granici adsorpcijskog sloja i koncentracije  
otopine uz površinu kristala [ $\text{kmol m}^{-3}$ ].

Koncentracije  $c_i$  na granici faza je vrlo teško eksperimentalno odrediti. Ona se eliminira iz daljnjih proračuna na način da se prepostavite stacionarni prijenosi tvari, tj. uz prepostavku da svi ioni/molekule koji se došli do granice faza se i ugrade u kristalu rešetku.

U tom slučaju izraz za ukupni prijenos tvari kod rasta kristala može se dobiti zbrajanjem izraza (10) i (11):

$$\frac{dm}{dt} = K_G A_c (c - c^*) \quad (12)$$

gdje je:

$K_G$  - koeficijent ukupnog rasta kristala ( $\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}$ ) [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $(c - c^*)$  – ukupna pokretačka sila rasta kristala.

U slučaju da sve stranice kristala rastu jednakom brzinom, masa i površina kristala može se prikazati na sljedeći način:

$$m = \varphi_V L^3 \rho_c \quad A = \varphi_A L^2 \quad (13)$$

gdje su  $\varphi_V$  i  $\varphi_A$  volumni i površinski faktori oblika kristala.

Uvrštavanjem ovih izraza u jednadžbu za ukupni prijenos tvari kod rasta kristala dobije se izraz za linearu brzinu rasta kristala  $G$ :

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{GC}(c - c^*) \quad (14)$$

gdje je:

$L$  – linearna dimenzija kristala, npr. duljina [m],  
 $K_{GC}$  - konstanta brzine rasta kristala.

Ukoliko je linearna brzina rasta neovisna o veličini kristala i ako je prezasićenost u sustavu konstanta, te ukoliko temperatura ne utječe na brzinu rasta kristala, izraz za  $G$  se pojednostavljuje do oblika:

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (15)$$

Na ovaj način brzina linearog rasta kristala ( $G$ ) eksperimentalno se određuje promjenom karakteristične dimenzije kristala s vremenom.

Radi navedenih pretpostavki, izraz za brzinu rasta kristala (14) se empirijski korigira, tj. nadopunjuje, tako da empirijski izraz za ukupnu linearu brzinu rasta kristala sada glasi:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{GC}\Delta c^g \quad (16)$$

gdje je:

$\Delta c$  - apsolutna prezasićenost izražena u masenim udjelima [%],  
 $g$  - red ukupnog rasta kristala [/],  
 $K_{GC}$  – konstanta brzine rasta kristala.

### 1.1.3. Starenje kristala

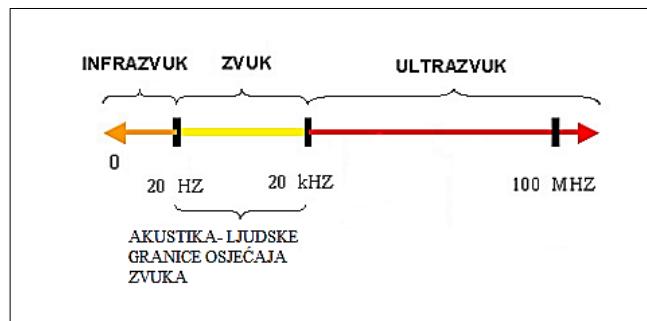
Nakon završetka procesa rasta kristala, dok se nastali kristali nalaze u matičnoj otopini, javlja se niz procesa koji uzrokuju dodatne promjene fizičkih i kemijskih svojstava dobivenih kristala koje rezultiraju smanjenjem slobodne energije sustava. U fizikalno-kemijske promjene ubrajaju se rekristalizacija, agreriranje, aglomeriranje, koagulacija i inkludiranje kod kojeg mali volumen otapala ostaje zarobljen u kristalnoj rešetki kao posljedica velike brzine kristalizacije. Navedene promjene zajedničkim imenom se nazivaju "starenje taloga". Starenje kristala se odvija dok sustav ne postigne ravnotežno stanje, tj. dok otopine ne prijeđe iz prezasićene u zasićenu otopinu, odnosno iz nestabilnog u stabilno stanje<sup>4,5</sup>.

## 1.2. Ultrazvučna kristalizacija (sonokristalizacija)

Primjena ultrazvučne energije pri provedbi kristalizacijskog procesa označava se kao sonokristalizacija. Iako prvi radovi vezani uz sonokristalizaciju datiraju još iz prve polovine prošlog stoljeća, tek osamdesetih godina ultrazvuk pronalazi značajniju primjenu u procesnom inženjerstvu<sup>12</sup>. U kemijskoj industriji ultrazvuk je zastavljen pri proizvodnji finijih kristaličnih formni te amorfnih i nanostruktturnih materijala, međutim sve veću primjenu pronalazi i u farmaceutskom inženjerstvu naročito pri proizvodnji specifičnih djelatnih tvari kao što su paroksetin, aspartam i drugi.

### 1.2.1. Osnovne karakteristike ultrazvuka

Općenito, zvuk je val određene frekvencije. Ovisno o tome kroz koji medij se širi, valovi mogu imati longitudinalni i transverzalni karakter. Frekvencija zvuka kreće se u rasponu od 20 Hz do 20 kHz, što predstavlja područje unutar spektra čujnosti ljudskog uha. Uz zvuk, zvučni spektar čine i infrazvuk i ultrazvuk kao što je to prikazano na slici 9.



*Slika 9.* Frekvencijski spektar zvučnih valova.

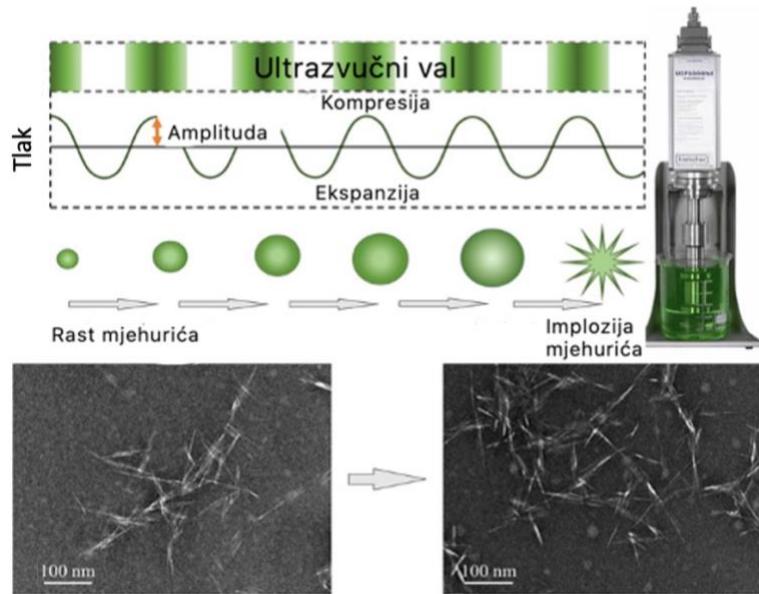
Ultrazvuk spada u grupu longitudinalnih valova čija je frekvencija iznad 20 kHz i ulazi u područje izvan spektra čujnosti ljudskog uha. Ti valovi mogu se proizvesti pomoću generatora visoke frekvencije, odnosno ultrazvučnih pretvarača koji električnu i mehaničku energiju pretvaraju u ultrazvučne valove.

S obzirom na intenzitet djelovanja razlikuju se<sup>13</sup>:

- *ultrazvuk niskog intenziteta* ili dijagnostički ultrazvuk (*eng.* low intensity ultrasound) koji ima intenzitet manji od  $1 \text{ W cm}^{-2}$  i djeluje u frekvencijskom rasponu iznad 2 MHz,
- *ultrazvuk visokog intenziteta* (*eng.* high intensity ultrasound) koji je u rasponu frekvencija od 20 do 100 kHz uz prošireno područje do 2 MHz te visokih intenziteta (1 do  $1000 \text{ W cm}^{-2}$ ).

U ultrazvučnom procesu, zvuk se širi kroz kapljevinu stvarajući područja, tj. cikluse visokog tlaka (kompresijski ciklus) i niskog tlaka (rarefrakcijski ciklus), time da brzine izmjene ciklusa ovise prvenstveno o frekvenciji ultrazvučnog vala. U ciklusu niskog tlaka dolazi do formiranja malih mjehurića u kojima vlada podtlak i takve strukture se obično nazivaju šupljinama ili kavitacijama. Ti mjehurići dosežu u određenom trenutku svoj maksimalni volumen i više nisu u mogućnosti dalje apsorbirati energiju, te se snažno raspadaju (implodiraju) i to tijekom ciklusa visokog tlaka.

Pucanje kavitacija uzrokuje snažan efekt u kapljevini izloženoj ultrazvuku. Naime, u trenutku pucanja mjehurića oslobađa se tlak čak od 1000 bara i razvija temperatura i do  $5000 \text{ K}$ <sup>14</sup>. Takav učinak kavitacijskih struktura dovoljno je jak da utječe na oblik i veličinu nazočnih čestica, kao i njihov stupanj raspršenosti u kapljevini<sup>15</sup>. Mehanizam nastajanja ultrazvučnih kavitacija prikazan je na slici 10.



**Slika 10.** Mehanizam nastajanja ultrazvučnih kavitacija.

U ultrazvučnom procesu parametri kojima se definira količina energije koja se dovodi kapljevini putem ultrazvuka su: primjenjeni stupanj snage ultrazvuka, iskazan kao amplituda, frekvencija ultrazvuka, ultrazvučni puls, vrijeme izloženosti kapljevine ultrazvuku, te površina ultrazvučne sonde (tzv. sonotrode).

Osnovne prednosti primjene ultrazvuka mogu se okarakterizirati kroz sljedeće stavke:

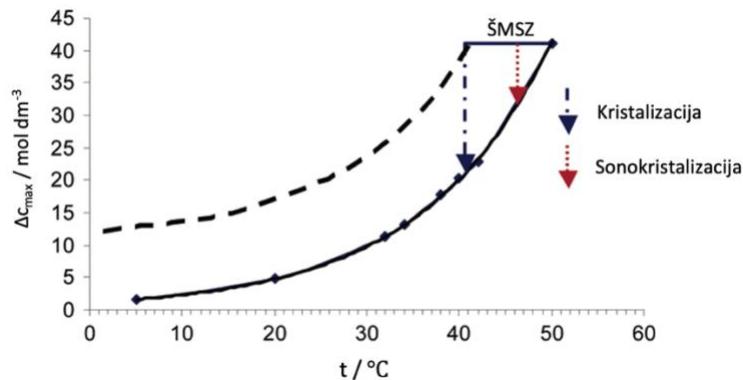
- jednostavno i fleksibilno rukovanje,
- snažno djelovanje na radni medij,
- skraćenje procesnog vremena,
- precizna kontrola procesa,
- reproducibilnost rezultata,
- široki raspon primjene.

### 1.2.2. Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije

Mehanizam djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije još uvijek nije dovoljno istražen. Predloženo je nekoliko mogućih teorija, poput teorije žarišta ili teorije tlačnih udara, koje se uglavnom temelje na ranije opisanom efektu ultrazvučnih kavitacija. Znanstveni radovi koji se odnose na sonokristalizaciju ukazuju da pod djelovanjem ultrazvuka ili iradijacije finalni produkt poprima drugačija svojstva u odnosu na klasične postupke provedbe kristalizacije, a što se prvenstveno ogleda kroz manju veličinu dobivenih kristala, užu širinu raspodjele te smanjen stupanj aglomeriranosti kristaličnog produkta.

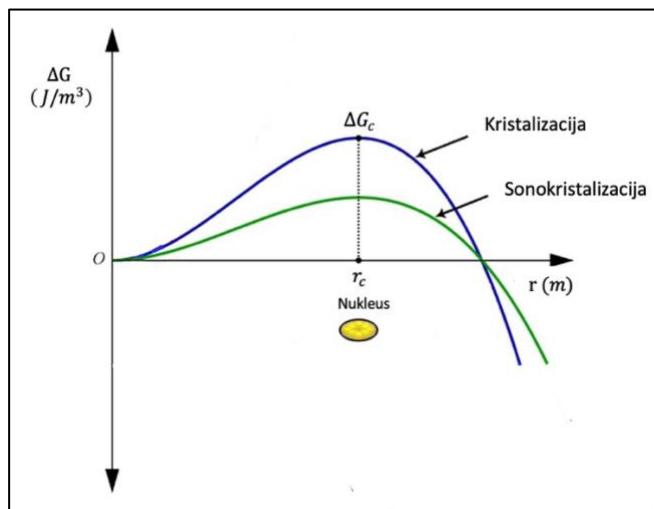
Pri uporabi ultrazvuka kod kristalizacijskog procesa, značajno se skraćuje induksijski period, tj. period potreban da dođe do pojave prvih kristala nakon postizanja prezasićenosti otopine. To skraćenje uzrokovano je intenziviranjem mikro skale miješanja matične otopine u sustavu uslijed djelovanja, tj. pucanja akustičnih kavitacija. Takvo povećanje turbulencije odražava se na prijenosne pojave u sustavu, a posebno na prijenos tvari što uzrokuje bržu pojavu stabilnih nukleusa, odnosno raniji početak nukleacije.

Skraćenje induksijskog perioda usko je povezano sa širinom metastabilne zone matične otopine. Ultrazvučna iradijacija definitivno sužava područje metastabilnosti. Kada se kavitacijske strukture nađu u okružju nečistoća prisutnih u matičnoj otopini, oni postaju novi centri nukleacije. Osim toga, već spomenuto povećanje turbulencije uzrokovano pucanjem kavitacijskih struktura dovodi do suženja metastabilnog područja. Na slici 11 prikazana je usporedba širina metastabilnih zona kod konvencionalnog postupka kristalizacije i sonokristalizacije.



**Slika 11.** Učinak ultrazvuka na širinu metastabilne zone.

Ultrazvučno djelovanje uzrokuje raniju pojavu nukleacije u sustavu tako što djeluje na vrijednost tzv. kritične Gibbsove energije. Ta energija se iradijacijskim djelovanjem smanjuje. Naime, kavitacijske strukture prisutne u matičnoj otopini se mogu "ugraditi" između novoformiranog klastera i matične otopine, mijenjajući navedenu međufaznu površinu. Na taj način se smanjuje direktni kontakt između iona/molekula ugrađenih u klasteru s otapalom, a ujedno se smanjuje i mogućnost ponovnog otapanja novoformiranih, ali strukturalno vrlo nestabilnih klastera. Stoga je i vrijednost  $\Delta G_c$  manja (slika 12), a pojava nukleacije brža.



**Slika 12.** Usporedba slobodnih Gibbsovih energija potrebnih za kristalizaciju i sonokristalizaciju.

Ultrazvučne kavitacije u sustavu čvrsto-kapljevito, kao što je to i kristalizacijski sustav, mogu uzrokovati i različite fizikalne promjene finalnog produkta. Te promjene se prvenstveno odnose na fizikalne promjene na površini nastalih kristala. Naime, tijekom pucanja kavitacijskih struktura u kapljevini dolazi do formiranja izrazito brzih mikro strujanja kapljevine (tzv. mikrojetovi). Te mikrostruje se sudaraju velikom brzinom s nazočnim čvrstim česticama uzrokujući fizičke deformacije površine kristala, ali i promjene kemijskog sastava površine kristala.

Ukoliko su nazočne čvrste čestice manje u odnosu na veličinu kavitacijskih mjeđuhura, udarni val koji nastaje implozijom kavitacija može uzrokovati međučestičnu koliziju, ali i tzv. sonofragmentaciju<sup>16</sup>. Te pojave definitivno se reflektiraju na veličinu i raspodjelu veličina finalnog produkta i to tako da reduciraju veličinu kristala, ali i stvaraju nove centre sekundarne nukleacije.

Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na kinetiku rasta kristala nije tako izražen kao na nukleaciju. Njegovo djelovanje u ovom slučaju manifestira se kroz intenzivniji prijenos tvari iz osnovne mase matične otopine prema površini rastućeg kristala. Ultrazvučna iradijacija preko kavitacije i brzih mikro strujanja mijenja hidrodinamičke karakteristike matične otopine. Međutim, u većini slučajeva površinska nukleacija, kao i integrirajući efekti na kristalnim površinama će odrediti konačnu brzinu rasta svake pojedinačne površine kristala, a time i njegov konačan oblik.

Teorijska razmatranja sugeriraju da utjecaj ultrazvuka na brzinu rasta kristala ovisi o stupnju prezasićenosti matične otopine. Pri nižim prezasićenostima, kada je brzina rasta kristala oko  $10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ , primjenom ultrazvuka ovu brzinu moguće je čak udvostručiti. Međutim, pri većim prezasićenostima matične otopine, kada je brzina rasta oko  $10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ , utjecaj ultrazvuka se pokazao zanemarivim. Ovakav ultrazvučni efekt se pojašnjava činjenicom da je pri nižim prezasićenostima količina iona/molekula u matičnoj otopini, neophodna za rast kristalne jedinke, izrazito mala. Pri takvim uvjetima prijenos tvari iz mase otopine do površine kristala postaje kontrolirajući faktor brzine rasta. S obzirom na to da ultrazvučna iradijacija povećava turbulenciju sustava, sasvim je jasno da će onda intenzivirati i prijenos tvari iz matične otopine do površine rastućeg kristala.

### 1.3. Miješanje u sustavima čvrsto-kapljevito (suspendiranje)

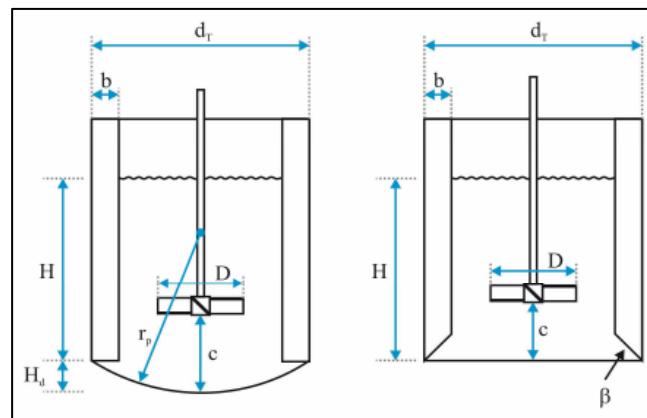
Proces suspendiranja čvrstih čestica u kapljevitoj fazi je važan segment mnogih procesa u kemijskom inženjerstvu. Tipičan primjer takvih procesa su kristalizacija, precipitacija, postupci otapanja, procesi polimerizacije, suspendiranja, ionska izmjena, bio-fermentacija, heterogeni katalitički procesi itd. Čvrsta faza može biti prisutna u sustavu kao element koji ne sudjeluje direktno u reakciji (npr. katalizator), ali postoji i čitav niz situacija u kojima su čvrste čestice direktno podvrgnute određenim fizikalnim i/ili kemijskim promjenama.

Općenito, mijешanje u sustavima čvrsto-kapljevito se primjenjuje kada se žele intenzivirati toplinske i difuzijske prijenosne pojave, ubrzati kemijska reakcija, te kada se želi postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u kapljevini<sup>17-21</sup>.

S obzirom na razliku gustoća čvrste i kapljevite faze početna pozicija čvrstih čestica, prije početka mijehanja, može biti dno posude za mijehanje ili površina kapljevite faze. S obzirom na to, razlikujemo sedimentirajuće ( $\rho_p > \rho_L$ ) i plutajuće čvrste čestice ( $\rho_p < \rho_L$ ). Većina industrijskih procesa u kojima se odvija suspendiranje odnosi se na sedimentirajuće čestice, pa je u tom slučaju osnovni zadatok mijehanja podizanje čestica s dna posude i njihovo dovođenje u stanje neprestanog gibanja<sup>17</sup>.

Iako se pri procesu suspendiranja primjenjuju reaktori raznih geometrija, najučinkovitijom se pokazala konfiguracija poznata kao standardna Rushtonova konfiguracija. Kod nje je visina stupca kapljevine jednaka promjeru posude za mijehanje. Posuda posjeduje četiri razbijala virova [ $b = (0,1 - 0,12) d_T$ ] koji pospješuju cirkulaciju suspenzije u posudi i sprječavaju pojavu aeracije uslijed nastajanja virova.

Dno posude, koje je obično ravno ili polukružno, tj. zdjelasto, mora omogućavati povoljno strujanje suspenzije pri čemu ne smije dolaziti do stvaranja tzv. mrtvih zona. Stoga, razbijala moraju biti prilagođena obliku dna posude s ciljem da se spriječi stvaranje nakupina čestica. Standardne konfiguracije miješalica za provedbu suspendiranja prikazane su na slici 13.



**Slika 13.** Standardne konfiguracije miješalica za provedbu suspendiranja ( $H = d_T$ ;  $D = 1/3 d_T$ ;  $c/H = 1/3$ ).

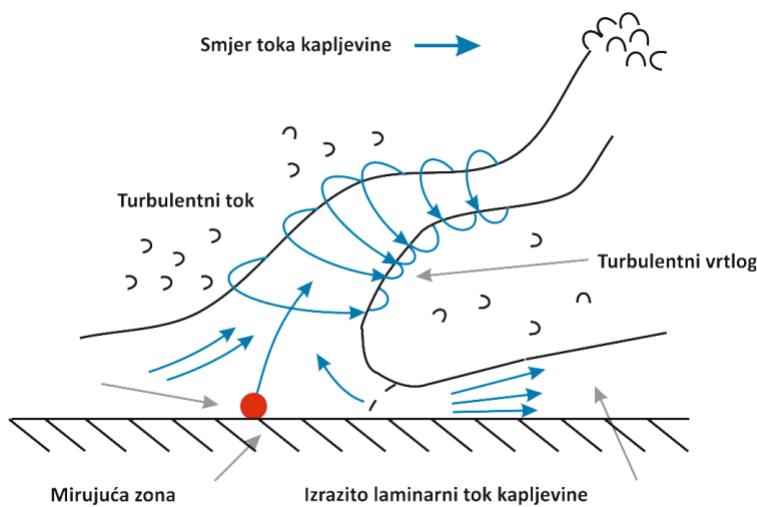
Kao miješala najčešće se koriste oni tipovi koji uzrokuju aksijalan tok kapljevine<sup>22</sup>, usmjeren prema dnu posude, ostvarujući pri tom dobru cirkulaciju suspenzije unutar posude (slika 14).



**Slika 14.** Prikaz aksijalnog toka, te tipovi miješala koji se koriste pri suspendiranju<sup>23,24</sup>.

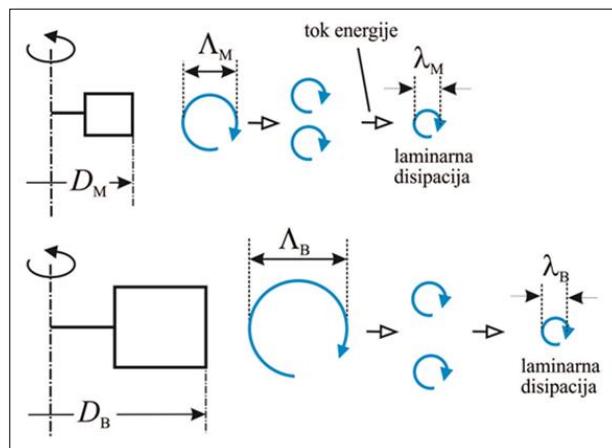
S hidrodinamičkog aspekta suspendiranje predstavlja veoma kompleksan sustav. Turbulencija nazočna u sustavu je prostorno trodimenzionalna i izrazito heterogena s naglašenim prijenosom i tvari i energije. Uslijed djelovanja viskoznih sila privredna mehanička energija, odnosno kinetička energija glavnog toka kapljevine se postupno troše. Takav disipacijski karakter turbulencije zahtjeva kontinuirani dovod energije suspenziji koja se miješa.

U početnom trenutku suspendiranja sedimentirajuće čestice se nalaze istaložene na dnu posude, te ih je nužno podignuti s dna. Jednom podignute, moraju dalje biti raspršene u osnovnu masu kapljevine. Smatra se da je za podizanje čestica s dna odgovoran tok kapljevine pri samom dnu posude, dok je za njihovu suspenziju odgovoran glavni tok mase te kapljevine. Analizirajući dno posude tok kapljevine se može shvatiti kao nekakav granični laminarni sloj. Turbulentni vrtlozi koji nastaju djelovanjem miješala u osnovnoj masi kapljevine vrše "prodore" u taj laminarni granični sloj. Ukoliko su ti vrtlozi dovoljno veliki i posjeduju dovoljnu količinu kinetičke energije oni mogu zahvatiti i podignuti čestice istaložene na dnu posude te ih raspršiti u osnovnu masu te kapljevine<sup>25</sup>. Djelovanja jednog turbulentnog vrtloga pri dnu posude prikazan je na slici 15.



**Slika 15.** Shematski prikaz djelovanja turbulentnog vrtloga pri dnu posude.

Utvrđeno je da je za postupak suspendiranja čvrstih čestica odgovorno isključivo makromjerilo turbulencije, odnosno primarni turbulentni vrtlozi. Prema teoriji turbulencije, miješalo uzrokuje nastajanje primarnih makro vrtloga, čije dimenzije ovise o geometrijskim karakteristikama miješala (slika 16). Što je miješalo veće, promjer primarnog vrtloga je veći, a time i količina energije raspoložive za proces ugradnje čestica u osnovnu masu kapljevine. Vremenom, primarni se vrtlozi pretvaraju u sve manje i to isključivo zbog sile trenja u kapljevini. Ti najmanji vrtlozi nazivaju se mikro vrtlozima turbulencije. Oni nisu sposobni da čestice podignu s dna posude, a pogotovo da održavaju određeni stupanj homogenosti suspenzije. Kada bi mikro vrtlozi bili kontrolirajući parametar za suspendiranje čvrstih čestice, tada bi se moglo očekivati da su svi tipovi miješala podjednako učinkoviti pri suspendiranju. Međutim, utvrđeno je da su pri suspendiranju za različite tipove miješala potrebni različiti utrošci snage. Što znači da su makro vrtlozi, inače ovisni o geometriji miješajućeg sustava, odgovorni za suspendiranje čvrstih čestica. Stoga, može se zaključiti da je pri provođenju postupka suspendiranja potrebno posebnu pozornost posvetiti odgovarajućoj geometriji korištenog miješala<sup>8</sup>.

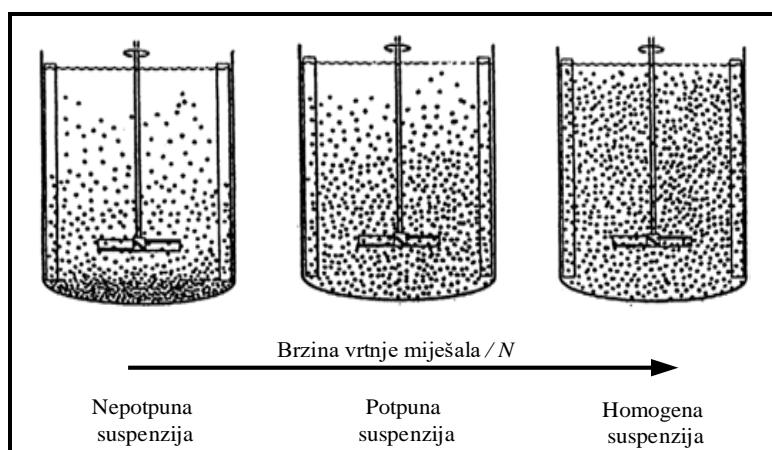


**Slika 16.** Mikro i makro mjerilo turbulencije.

Različiti industrijski procesi zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspenzije. U većini slučajeva zadovoljavajuće je to da su sve čestice podignute s dna i suspendirane u kapljevini čime je ostvarena zadovoljavajuća kontaktna površina između kapljevine i čestica.

Ovisno o stupnju suspendiranosti čestica u kapljevini razlikuju se sljedeća stanja suspenzije<sup>26,27</sup> (slika 17):

- stanje nepotpune suspenzije,
- stanje potpune suspenzije,
- stanje intermedijalne suspenzije,
- stanje homogene suspenzije.



*Slika 17. Stanja suspenzije.*

**Stanje nepotpune suspenzije** karakterizira prisutnost mirujućih nakupina čestica, ili pak nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje ili na površini kontinuirane faze ukoliko se radi o plutajućim česticama. Međutim, bitno je istaknuti da sadržaj tih nakupina ne raste s vremenom. Ovo stanje može biti značajno s praktičkog aspekta kada prijenos tvari u sustavu čvrsto/kapljevito nije primarno kontrolirajući proces te ukoliko reakcija nije egzotermna. U takvim se slučajevima korištenjem nepotpunog suspendiranja mogu značajno umanjiti utrošci energije pri miješanju.

**Stanje potpune suspenzije** postiže se u trenutku kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude, a plutajuće uklonjene s površine kontinuirane faze, pri čemu ni jedna čestica ne ostaje duže od nekoliko sekundi na dnu posude, odnosno na površini kapljevine. To stanje odgovara brzini vrtnje miješala,  $N_{JS}$ , pri kojoj je cijelokupna površina čestica u kontaktu s kapljevinom.

Ukoliko se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu posude, a plutajuće na površini kontinuirane faze, čak ni u kratkom periodu stanja potpune suspenzije, tada govorimo o *stanju intermedijalne suspenzije*. Prema svom karakteru ovo stanje se nalazi između stanja potpune i homogene suspenzije. U praksi se ovo stanje obično zahtjeva tamo gdje postoji izražena mogućnost aglomeracije čestica, npr. kod polimerizacijskih procesa.

Suspenzija se smatra homogenom ukoliko su koncentracija i raspodjela veličina čvrstih čestica konstantne u cijelom prostoru posude za miješanje. Brzina miješanja, potrebna da bi se postiglo *stanje homogene suspenzije*, znatno je veća od  $N_{JS}$ , pa je i utrošena snaga veća. Radi se o graničnom stanju koje je vrlo teško realizirati.

U svakom slučaju, za praktičnu provedbu suspendiranja stanje potpune suspenzije je najbitnije. To stanje iznimno je važno kod operacija u kojima je prisutan prijenos tvari i energije, ali i za sustave u kojima se odvija i kemijska reakcija. Eksperimentalno je dokazano da brzina prijenosa tvari u sustavu čvrsto/kapljevito raste relativno brzo s porastom brzine miješanja, ali samo do trenutka kada se postiže stanje potpune suspenzije. Dalnjim povećanjem brzine miješanja prijenos tvari se povećava neznatno, za razliku od utrošene snage miješanja čija je vrijednost proporcionalna s  $N^3$ .

Za definiranje stanja potpune suspenzije predloženi su različiti kriteriji, odnosno metode, od kojih su najčešće:

- vizualni Zwieteringov kriterij "1s" ili "2s",
- kriterij  $0,9 H$ ,
- Voit i Mersmannov kriterij.

**Zwietering<sup>28</sup>** smatra da se stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica postiže kod brzine miješanja pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. To je tzv. kriterij "1s" ili "2s". Kao rezultat opsežnih eksperimentalnih ispitivanja i dimenzijske analize isti autor daje analitički izraz ovisnosti te brzine i radnih parametara:

$$N_{JS} = \frac{S \cdot d_p^{0.2} \cdot \mu_L^{0.1} \cdot (g \cdot \Delta\rho)^{0.45} \cdot \omega_p^{0.13}}{\rho_L^{0.55} \cdot D^{0.85}} \quad (17)$$

gdje je:

$S$  - konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava [/],

$d_p$  - promjer čestice [m],

$\mu_L$  - viskoznost kapljivine [Pa s],

$g$  - gravitacijsko ubrzanje [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ],

$\Delta p$  - razlika gustoća čestice i kapljivine [ $\text{kg m}^{-3}$ ],

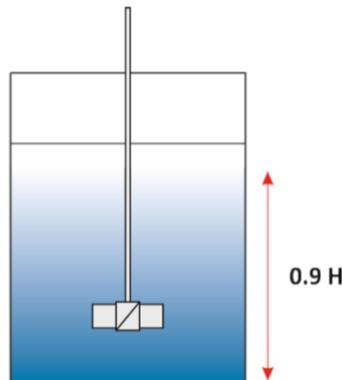
$\omega_p$  - maseni udio čestica [%],

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

$D$  - promjer miješala [m].

Osnovni nedostatak ovog kriterija je njegovo ograničenje na promatranje isključivo dna posude, bez sagledavanja situacije u njenim ostalim dijelovima. Metoda se nije pokazala preciznom ukoliko je udio čvrste faze u sustavu manji od 2 % i veći od 15 %.

**Einenkel i Kraume**<sup>29</sup> predlažu metodu mjerena visine suspendiranog sloja, tj. visine međupovršine kapljivina/suspenzija. U ovom slučaju stanje potpune suspenzije postiže se ako je visina međupovršine jednaka 0,9  $H$  (slika 18).



**Slika 18.** Kriteriji 0,9 H za određivanje stanja potpune suspenzije.

Međutim, ova metoda također ima svoje nedostatke. Finije i lakše čestice jednom podignute s dna vrlo lako dospijevaju do vrha kontinuirane faze. Posljedica toga može biti da je  $N_{90}$  manji od  $N_{JS}$ , odnosno da sve čestice, prisutne u ispitivanom sustavu, nisu u potpunosti u kontaktu s kapljevinom. Nadalje, za veće i gušće čestice  $N_{90}$  može biti znatno veći od  $N_{JS}$ .

**Voit i Mersmann**<sup>30</sup> koristili su u svom radu novi pristup koji razlikuje režime suspendiranja s obzirom na odnos veličine čestica koje je potrebno suspendirati i posude za miješanje. Definiraju se dva osnovna režima pri suspendiranju:

- režim lebdjenja i
- režim uzmješavanja.

Režim lebdjenja se odnosi na relativno male čestice koje se nalaze u velikim posudama u kojima miješalo mora proizvesti tok kapljevine čija se brzina uspješno suprostavlja brzini taloženja čestica. Ovaj režim očituje se u konstantnoj vrijednosti modificirane Froudeove značajke iz koje slijedi jednadžba za minimalnu brzinu miješala potrebnu da se spriječi taloženje čestica u režimu lebdenja:

$$Fr_{M,x}^* = \frac{N^2 \cdot D^2}{x \cdot g} \cdot \frac{\rho}{\Delta\rho} = \text{konst.} \quad (18)$$

$$N_{JS} \propto \left( \frac{\Delta\rho \cdot g}{\rho} \right)^{0,5} \cdot \frac{x^{0,5}}{D} \quad (19)$$

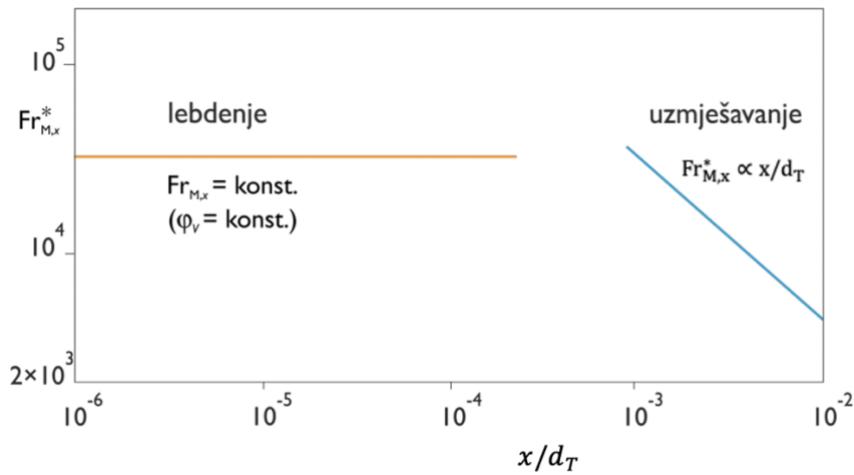
Režim uzmješavanja ili režim u kojem se postiže stanje potpune suspenzije vrijedi pri suspendiranju velikih čestica. Modificirana Froudeova značajka u ovom slučaju je proporcionalna omjeru promjera posude i veličine čestica:

$$Fr_{M,x}^* = \frac{n^2 \cdot D^2}{x \cdot g} \cdot \frac{\rho}{\Delta\rho} \propto \frac{d_T}{x} \quad (20)$$

$$N_{JS} \propto \left( \frac{\Delta\rho \cdot g}{\rho} \right)^{0,5} \cdot \frac{d_T^{0,5}}{D} \quad (21)$$

Iz izraza za minimalnu brzinu slijedi da je pri uvećanju potrebno povećavati jediničnu snagu po volumenu kako bi čestice ostale suspendirane.

U cilju boljeg razumijevanja navedenih režima, modificirana Froudeova značajka se prikazuje u ovisnosti o omjeru veličine čestice i promjera posude,  $x/d_T$ , kao što je prikazano na slici 19. Granica između režima lebdjenja i uzmješavanja postiže se pri vrijednosti  $x/d_T = 1/3$ .



**Slika 19.** Modificirana Froudeova značajka; utvrđivanje režima suspendiranja<sup>30</sup>.

S obzirom na navedene režime suspendiranja, dane su i kriterijske jednadžbe koje omogućavaju procjenu minimalne brzine suspendiranja. Budući da se stanje potpune suspenzije postiže u režimu uzmješavanja, u tom području vrijedi da je:

$$Re_{JS} = f \left( Ar, \frac{x}{D}, \varphi_m \right) \quad (22)$$

gdje  $Ar$  predstavlja Arhimedovu značajku:

$$Ar = \frac{D^3 \cdot g}{\nu^2} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (23)$$

gdje je:

- $D$  - promjer miješala [m],
- $\nu$  – kinematička viskoznost kapljevine [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ],
- $\Delta\rho$  – razlika gustoća čvrste i kapljevite faze [ $\text{kg m}^{-3}$ ],
- $\rho$  – gustoća kapljevine [ $\text{kg m}^{-3}$ ].

Za turbulentni režim uzmješavanja, kada viskoznost fluida nema utjecaja na vladanje sustava, tj. za uvjete kada je:

$$Ar \left( \frac{x}{D} \right) \varphi_m^{0,5} > 10^5 \quad (24)$$

stanje potpune suspenzije opisano je izrazom:

$$Re_{JS} = \alpha \cdot Ar^{0,5} \cdot \varphi_m^{0,25} \quad (25)$$

Za laminarne uvijete, kada je:

$$Ar \left( \frac{x}{D} \right) \varphi_m^{0,5} < 10^5 \quad (26)$$

vrijedi:

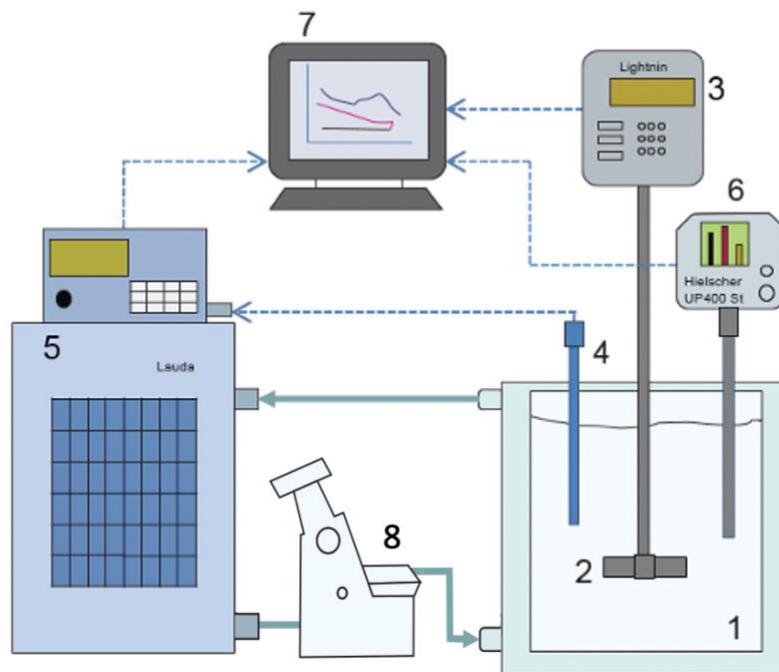
$$Re_{JS} = b \cdot Ar^{0,4} \cdot \left( \frac{D}{x} \right)^{0,2} \cdot \varphi_m^{0,2} \quad (27)$$

gdje su  $\alpha$  i  $b$  konstante analogne Zwieteringovoj konstanti, a ovise o karakteristikama miješala te se nazivaju konstantama miješala. Ovi izrazi vrijede u području koncentracija od 0,1 do 20 mas. %.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije pri šaržnoj kristalizaciji dinatrijevog tetraborat dekahidrata hlađenjem analiziran je korištenjem aparature prikazane na slici 20.

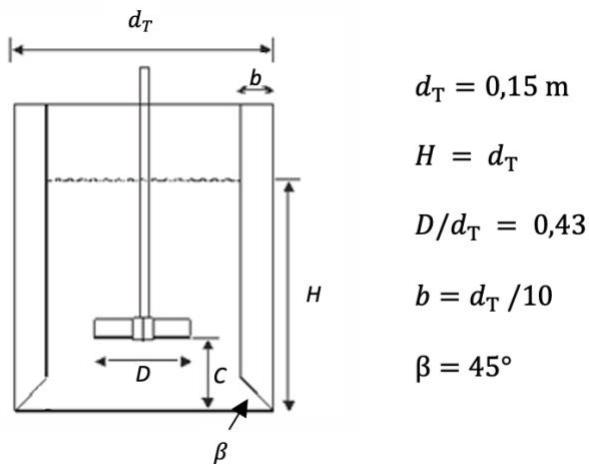


Slika 20. Aparatura za provedbu eksperimenta.

- (1. kristalizator, 2. miješalo, 3. miješalica, 4. temperaturna sonda: Pt-100, 5. termostat, 6. ultrazvučni homogenizator s pripadajućom sonotrodom, 7. računalo, 8. refraktometar)

Kristalizacija se provodila u kristalizatoru s dvostrukom stjenkom u kojem je visina stupca matične otopine,  $H$ , bila jednaka promjeru kristalizatora ( $d_T = 0,15$  m). Prozirni stakleni reaktor, volumena  $2,67 \text{ dm}^3$  omogućavao je vizualno praćenje promjena u sustavu tijekom eksperimenta, što je bilo posebno važno pri određivanju početka nukleacije. Kristalizator ravnog dna sadržavao je četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $b = d_T/10$ ) postavljenih pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenke reaktorske posude. Dno razbijala virova

bilo je izvedeno pod kutom od  $45^\circ$  čime je izbjegnuto stvaranje nakupina kristala, tzv. "mrtvih zona" u tom području. Omjer udaljenosti miješala od dna i visina stupca kapljivine,  $C/H$ , je iznosio 0,33, dok je omjer promjera miješala i kristalizatora,  $D/d_T$ , iznosio 0,43. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora prikazane su na slici 21.

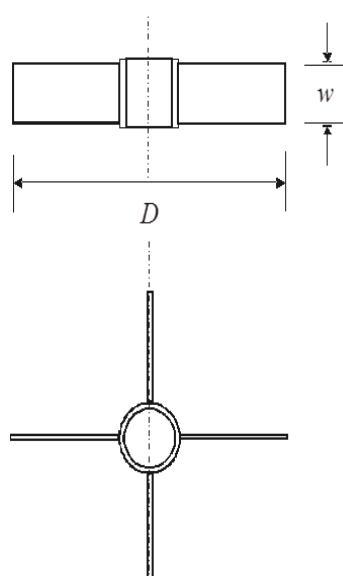


**Slika 21.** Geometrijske karakteristike kristalizatora.

Kontinuirano hlađenje matične otopine boraksa brzinom od  $b_H = 6 \text{ } ^\circ\text{C h}^{-1}$  omogućeno je korištenjem termostata *Lauda Proline RP855C X Edition*. Točnost mjerena temperature kupelji i matične otopine iznosila je  $\pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Promjena koncentracije matične otopine određivana je refraktometrom tipa *Bellingham & Stanley* (slika 24) koji je serijski bio povezan s termostatom i kristalizatorom. Taj tip refraktometra ima mogućnost određivanja indeksa loma svjetlosti u relativno širokom području, što omogućuje uspješno praćenje promjene koncentracije matične otopine u kristalizatoru.

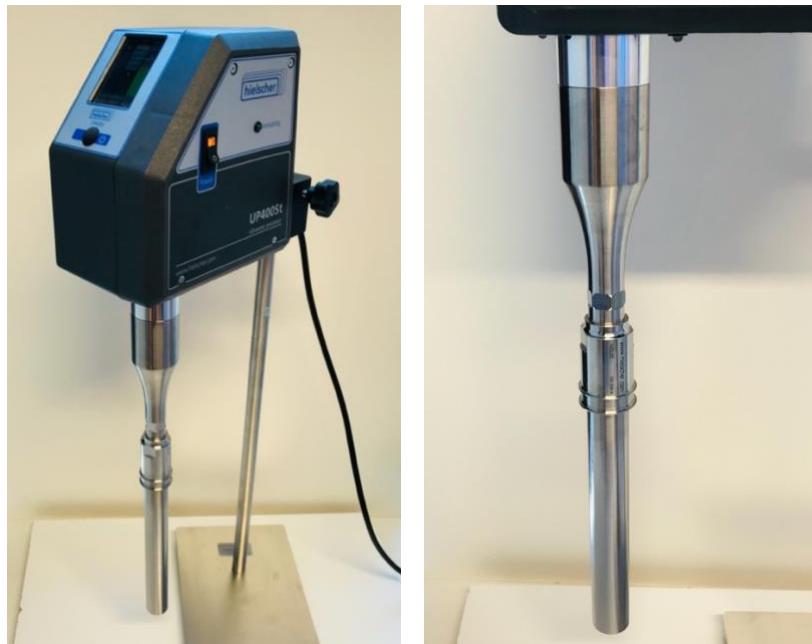
Brzina vrtnje miješala regulirana je pomoću miješalice tipa *Lightnin LabMaster* koja posjeduje osjetilo i mjerilo zakretnog momenta, što omogućava kontinuirano praćenje i utroška snage miješala. Miješanje matične otopine provodilo se pomoću turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. *SBT* miješala koje je razvijalo radijalan tok kapljivine u sustavu. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog miješala prikazane su na slici 22.



<i>Tip miješala</i>	Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama
<i>Engleski naziv</i>	<i>Straight blade turbine</i>
<i>Kratica korištena u radu</i>	SBT
<i>Tok kapljevine u reaktoru</i>	Radijalan
<i>Broj lopatica miješala</i>	4
<i>Promjer miješala, D [m]</i>	0.065
<i>Nagib miješala u odnosu na horizontalnu os, y</i>	90°
<i>Širina lopatica miješala, w</i>	0.19 D

**Slika 22.** Osnovne geometrijske karakteristike primijenjenog radijalnog turbinskog miješala.

Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije analiziran je primjenom ultrazvučnog homogenizatora *Hielscher UP 400St* (slika 23) maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz uz pripadajuću titansku ultrazvučnu sondu, dužine 0,1 m, tipa *Sonotrode H22L2D*.



**Slika 23.** Ultravučni homogenizator *HIELSCHER UP 400St* i pripadajuća ultrazvučna sonda tipa *Sonotrode H22L2D*.

## 2.2. Provedba eksperimenta

S ciljem analiziranja utjecaja pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije, ispitivanja su provedena na aparaturi opisanoj u poglavlju 2.1. Prvi dio eksperimenta odnosi se na provedbu kristalizacije bez primjene ultrazvuka. Potom se na matičnu otopinu istovremeno djelovalo primjenom mehaničkog miješanja i ultrazvuka. Sva ispitivanja provedena su korištenjem *SBT* miješala prikazanog na slici 22. Kada je kristalizacija provođena bez primjene ultrazvuka, brzina vrtnje miješala iznosila je  $350 \text{ o. min}^{-1}$ , a  $324 \text{ o. min}^{-1}$  pri sonokristalizaciji. Te vrijednosti brzine vrtnje miješala su odgovarale minimalnoj brzini vrtnje potreboj za postizanje stanja potpune suspenzije u sustavu,  $N = N_{JS}$ . Vrijednosti  $N_{JS}$  su određene primjenom Zwieteringovog kriterija u preliminarnim ispitivanjima. Sonokristalizacija je provođena pri četiri različita pulsna ultrazvučna djelovanja na matičnu otopinu, s tim što je amplituda ultrazvuka od 20 % bila konstantna pri svim ispitivanjima. Inače, pulsno ultrazvučno djelovanje predstavlja aktivno vrijeme

djelovanja ultrazvuka na kapljevinu i ono se obično izražava % - tnim vremenskim udjelima. Tako npr. 20 % pulsno djelovanje ukazuje da je 0,2 s trajao ciklus ultrazvučnog djelovanja, dok je period od 0,8 s bio bez tog djelovanja. Ultrazvukom se kontinuirano djelovalo na otopinu tijekom cijelog procesa kristalizacije. Detaljni procesni parametri provedbe eksperimenta prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Osnovni procesni parametri.

<i>Brzina vrtnje miješala <math>N_{JS}</math>, o. min<sup>-1</sup></i>	<i>Reynoldsova značajka <math>Re</math>, /</i>	<i>Frekvencija ultrazvuka <math>f</math>, kHz</i>	<i>Amplituda snage ultrazvuka <math>A</math>, %</i>	<i>Ultrazvučni puls <math>p</math>, %</i>
350	27 123	0	0	0
324	25 108	24	20	20
324	25 108	24	20	50
324	25 108	24	20	70
324	25 108	24	20	100

Ultrazvučna cilindrična sonda promjera 0,022 m bila je locirana na polovini promjera kristalizatora i to u području između dvaju razbijala virova. Udaljenost sonde od dna kristalizatora iznosila je 0,5 H.

### 2.2.1. Priprema zasićene otopine boraksa

Zasićena otopina boraksa pripremljena je otapanjem kristala boraksa tehničke čistoće (99,9 %) proizvođača *Eti Maden Isletmeleri* u ultračistoj vodi pri temperaturi od 30 °C. Masa dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara njenoj topljivosti pri zadanoj temperaturi kako bi se osiguralo zasićenje otopine. Pripremljena otopina se mijesala pri brzini vrtnje mijesala od 300 o. min<sup>-1</sup> sve do postizanja konstantne vrijednosti vodljivosti otopine. Vodljivost je izmjerena konduktometrom *WMW LF 325-B*. Tako pripremljena zasićena otopina je filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje. Tijekom filtracije filtrat se zagrijao nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja kako bi se izbjeglo pothlađivanje otopine, tj. moguća pojava nuklearacije. Filtrat, odnosno matična otopina, je u kristalizatoru, po ustaljenju temperature zasićenja, podvrgnut hlađenju brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup>.

### 2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa

Za praćenje koncentracije matične otopine pri kristalizaciji boraksa korišten je refraktometar prikazan na slici 24 za čiju je upotrebu potrebno prethodno izraditi krivulju umjeravanja. Ova krivulja predstavlja odnos indeksa loma i koncentracije otopine pri konstantnoj temperaturi. S obzirom na to da su se promjene koncentracije mjerile tijekom kristalizacije hlađenjem, bilo je nužno konstruirati krivulje umjeravanja za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura pri kojima se provodila kristalizacija, odnosno u području od 30 do 10 °C.



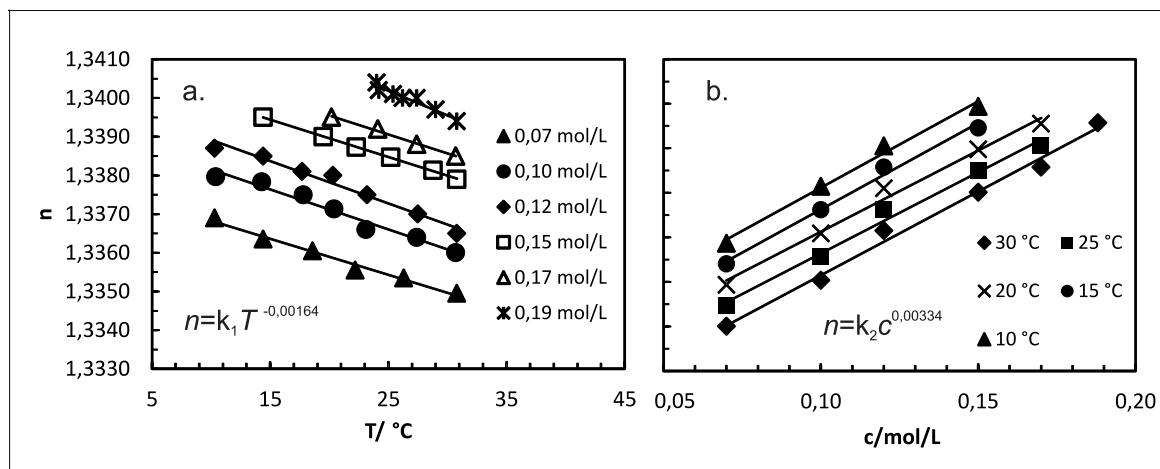
*Slika 24.* Bellingham & Stanley refraktometar.

U svrhu umjeravanja refraktometra pripremljene su otopine definiranih koncentracija (tablica 2) otapanjem dinatrijevog tetraborat dekahidrata, p.a. u 2 dm<sup>3</sup> destilirane vode.

**Tablica 2.** Koncentracije standardnih otopina dinatrijevog tetraborat dekahidrata korištene pri umjeravanju refraktometra.

Otopina	1	2	3	4	5	6
$c$ (mol dm <sup>-3</sup> )	0,070	0,100	0,120	0,150	0,170	0,189

Pojedina otopina boraksa definirane koncentracije kontinuirano je hlađena u kristalizatoru od 30 do 10 °C pri čemu su bilježene vrijednosti temperature refraktometra i indeksa loma. Promjena indeksa loma otopine određene koncentracije s promjenom temperature prikazana je na slici 25a. Iz ovih podataka potom je konstruirana krivulja umjeravanja za svaku pojedinu cijelobrojnu temperaturu, a primjeri dobivenih krivulja umjeravanja prikazani su na slici 25b.



*Slika 25.* a.) Promjena indeksa loma otopina boraksa definiranih koncentracija s temperaturom otopine ; b.) krivulje umjeravanja pri nekim temperaturama iz radnog temperaturnog područja.

Kako bi se postupak određivanja koncentracije otopine unutar radnog temperaturnog i koncentracijskog područja što više pojednostavio, korištenjem podataka prikazanih na slici 25 izvedena je tzv. jednadžba umjeravanja koja je u ovim istraživanjima omogućila jednostavno izračunavanje koncentracije iz mjerenih vrijednosti temperature i indeksa loma, a koja glasi:

$$n = 1,354 \cdot c^{0,0334} \cdot T^{-0,00164} \quad (28)$$

### 2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone

Kao što je već prethodno objašnjeno u poglavlju 1.1., širina metastabilne zone može biti izražena kao maksimalno pothlađenje ili maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine. U ovom radu širina metastabilnog područja eksperimentalno je određena općeprihvaćenom vizualnom metodom prema kojoj se prati stanje matične otopine od temperature zasićenja,  $T_s$ , do temperature pri kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi,  $T^*$ . Razlika tih dviju temperatura predstavlja širinu metastabilne zone, iskazane kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{max}$ :

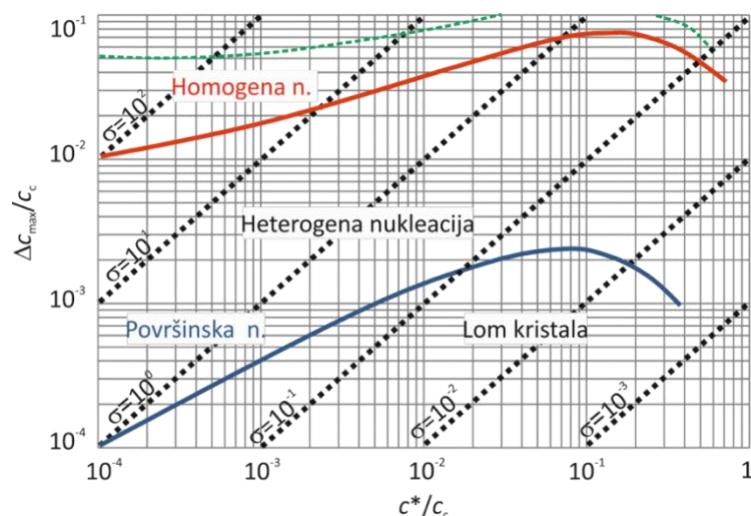
$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \quad (29)$$

Uz praćenje temperature matične otopine istovremeno su bilježene i vrijednosti indeksa loma iz kojih je pomoću baždarne krivulje određena koncentracija matične otopine. Na temelju vrijednosti koncentracija matične otopine za temperaturu pri kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi potvrđena je širina metastabilne zone kao maksimalno postignuta prezasićenost,  $\Delta c_{max}$ :

$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \quad (30)$$

## 2.2.4. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije

Mehanizam nukleacije određen je prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju koji je prikazan na slici 26, a temelji se na vrijednostima koncentracije otopine i topljivosti soli pri temperaturi nukleacije. Ovaj kriterij sagledava odnos bezdimenzijske širine metastabilne zone,  $\Delta c_{max}/c_c$ , i bezdimenzijske topljivosti,  $c^*/c_c$ , gdje  $c_c$  predstavlja množinsku gustoću kristala. Poznavanje mehanizma nukleacije omogućuje određivanje i brzine nukleacije<sup>31,32</sup>.



**Slika 26.** Mersmannov nukleacijski kriterij.

Ukupna brzina nukleacije,  $N_n$ , predstavlja sumu pojedinih brzina nukleacije koje odgovaraju različitim mehanizmima:

$$N_n = N_{prim} + N_{sek} = N_{hom} + N_{het} + N_{lom} + N_{pov} \quad (31)$$

gdje je:

$N_{prim}$  - brzina primarne nukleacije [ $\text{br. m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{sek}$  - brzina sekundarne nukleacije [ $\text{br. m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{hom}$  - brzina homogene nukleacije [ $\text{br. m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{het}$  - brzina heterogene nukleacije [ $\text{br. m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{lom}$  - brzina nukleacije uslijed loma kristala [ $\text{br. m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{pov}$  - brzina površinske nukleacije [ $\text{br. m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ].

Ukoliko se pri ispitivanju provodi necijepljena kristalizacija, kao što je ovdje bio slučaj, u sustavu se odvija primarna nukleacija pri čemu je samo jedan mehanizam nukleacije dominantan. Stoga, izraz (31) poprima sljedeći oblik:

$$N_n = N_{prim} = N_{hom} + N_{het} \quad (32)$$

Mersmann i suradnici predložili su izraze za homogenu i heterogenu brzinu nukleacije, te vrijedi:

$$N_{hom} = 0,965 \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5} \left( \frac{\Delta c_{max}}{c_c} \right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{\ln \frac{c_c}{c^*}} \cdot \exp \left( -1,19 \cdot \frac{\left[ \ln \frac{c_c}{c^*} \right]^3}{(v \cdot \ln S)^2} \right) \quad (33)$$

$$N_{het} = 0,965 \cdot \varphi_{het} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5} \left( \frac{\Delta c_{max}}{c_c} \right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{f_k \cdot \ln \frac{c_c}{c^*}} \cdot \exp \left( -1,19 \cdot f_k \cdot \frac{\left[ \ln \frac{c_c}{c^*} \right]^3}{(v \cdot \ln S)^2} \right) \quad (34)$$

gdje je:

$D_{AB}$  - koeficijent difuzivnosti [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ],

$d_m$  - promjer molekule boraksa [m],

$S$  - stupanj prezasićenosti [/],

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

$\varphi_{het}$  - faktor heterogenosti [/],

$f_k$  - korekcijski faktor [/],

$v$  - broj iona u molekuli kristala [/].

Koeficijent difuzivnosti je moguće izračunati prema Stokes-Einstein-Sutherlandovoj jednadžbi:

$$D_{AB} = \frac{kT}{4 \cdot \pi \cdot d_m \cdot \eta_B} \quad (35)$$

gdje je:

$T$  - temperaturna pri kojoj je započela nukleacija [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$k$  - Boltzmanova konstanta [ $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ],

$d_m$  - promjer molekule boraksa [m],

$\eta_B$  - dinamička viskoznost medija [Pa s].

dok je promjer molekule boraksa moguće odrediti prema izrazu:

$$d_m = \left( \frac{1}{c_c \cdot N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (36)$$

gdje je:

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

$N_A$  - Avogardova konstanta [ $\text{mol}^{-1}$ ].

### 2.2.5. Granulometrijska analiza kristala finalnog produkta

Po završetku sonokristalizacije dobiveni kristali su odvojeni od matične otopine vakuum filtracijom, a zatim isprani acetonom zasićenim boraksom kako bi se spriječila aglomeracija dobivenih kristala. Kristali su sušeni na sobnoj temperaturi nakon čega je provedena granulometrijska analiza prosijavanjem uz uporabu mehaničke tresilice tipa *Retsch AS* i sita tipa *Fisher Scientific (BS410/ISO3310)* čiji je otvor očica bio u području od 45 do 300  $\mu\text{m}$ . Prosijavanje se vršilo u trajanju od 20 minuta, pri amplitudi trešnje od 2,5 mm. Cilj granulometrijske analize bio je odrediti utjecaj pulsnog djelovanja ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta. Korištena aparatura za provedbu ove analize prikazana je slici 27.



**Slika 27.** Aparatura za određivanje granulometrijske analize prosijavanjem.

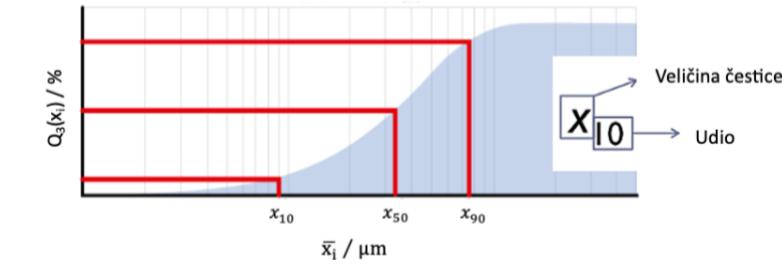
Rezultati granulometrijske analize prikazani su kumulativnom funkcijom raspodjele. Ta funkcija koja ukazuje na udio veličina čestica u uzorku manjih od oznake finoće  $x_i$ , definirana je izrazom:

$$Q_3(x_i) = \sum_{i=1}^n \frac{m(x_i)}{m_{uk}} \quad (37)$$

gdje je:

- $Q_3(x_i)$  – kumulativni udio čestica manjih od oznake finoće  $x_i$  [%,],
- $m(x_i)$  – masa kristala na situ  $i$  finoće  $x$  [kg],
- $m_{uk}$  – ukupna masa prosijanog uzorka [kg].

Iz grafičkih prikaza kumulativnih funkcija raspodjele određene su karakteristične veličine raspodjele, tzv. kvantile koje predstavljaju veličine čestica koje odgovaraju odabranom kumulativnom udjelu:  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  (medijan) i  $x_{90}$ .



**Slika 28.** Određivanje karakterističnih veličina (kvantila) iz kumulativne funkcije raspodjele.

Pomoću određenih vrijednosti kvantila određena je i širina raspodjele analiziranog uzorka (*eng. span*). Ona ukazuje na raspon veličina čestica zastupljenih u analiziranom uzorku, a definirana je izrazom:

$$\text{Širina raspodjele} = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (38)$$

Na temelju rezultata granulometrijske analize određen je i srednji maseni promjer kristala,  $\bar{x}_3$ , pomoću izraza:

$$\bar{x}_3 = \sum_{i=1}^N \bar{x}_i \cdot \Delta Q_3(x_i) \quad (39)$$

gdje je  $\bar{x}_l$  srednja veličina klase koja je definirana izrazom:

$$\bar{x}_l = \frac{x_i + x_{i-1}}{2} \quad (40)$$

Parametar raspršenosti, tj. standardna devijacija koja ukazuje na prosječno odstupanje od srednje veličine čestica analiziranog uzorka određena je prema relaciji:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\bar{x}_l - \bar{x}_3)^2 \cdot \Delta Q_3(x_i)} \quad (41)$$

## 2.2.6. Određivanje utroška snage tijekom kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata

U ovom radu određen je i utrošak snage,  $P$ , tj. količina energije privедена matičnoj otopini u jedinici vremena tijekom trajanja sonokristalizacije. Utrošak snage u ovom slučaju predstavlja sumu utrošaka snage mehaničkim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem.

Utrošak snage mehaničkog miješanja,  $P_m$ , određen je pomoću vrijednosti zakretnog momenta na osovini miješala,  $\tau$ , i brzine vrtnje miješala,  $N$ , prema sljedećem izrazu:

$$P_m = N \cdot \tau \cdot 2\pi \quad [W] \quad (42)$$

gdje je:

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

$\tau$  – zakretni moment [ $\text{N m}$ ].

Za ultrazvučno djelovanje utrošak snage,  $P_{UZV}$ , određen je kalorimetrijskim mjeranjima, a proračun se svodi na računanje promjene osjetne topline sustava prema izrazu:

$$P_{UZV} = \frac{Q}{t} = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_k - T_p)}{t} \quad [W] \quad (43)$$

gdje je:

$m$  – masa suspenzije [kg],

$c_p$  – specifični toplinski kapacitet otopine boraksa zasićene pri temperaturi od  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

[ $\text{J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ],

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

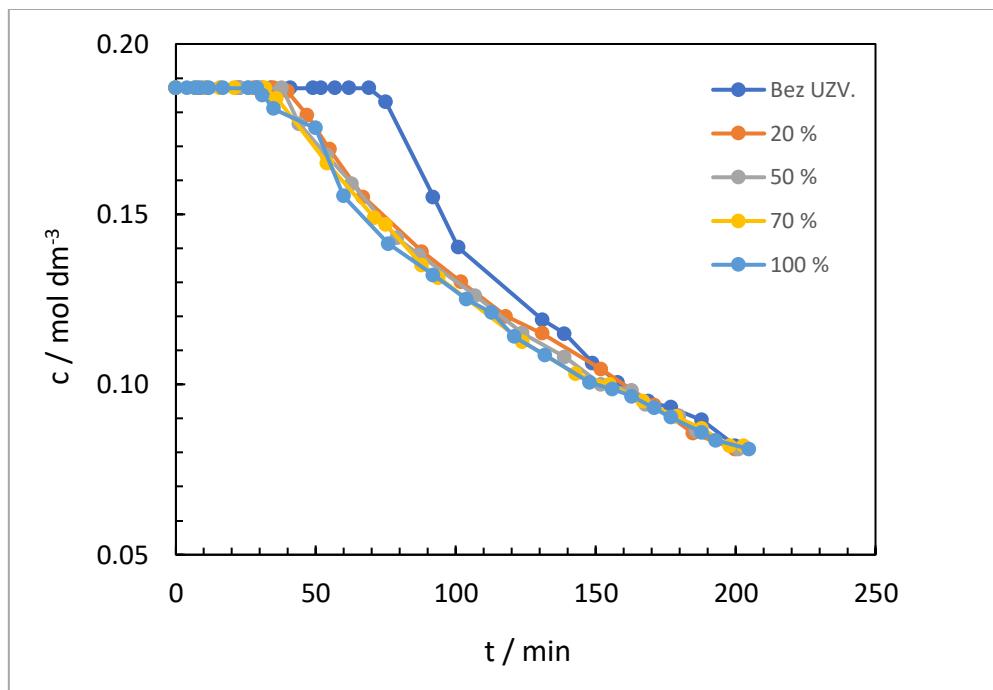
$T_p$  – početna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [ $^{\circ}\text{C}$ ].

Sveukupni utrošak snage,  $P$ , je izračunat zbrajanjem dvaju prethodno opisanih izraza i izražen je po masi suspenzije,  $P/m$ .

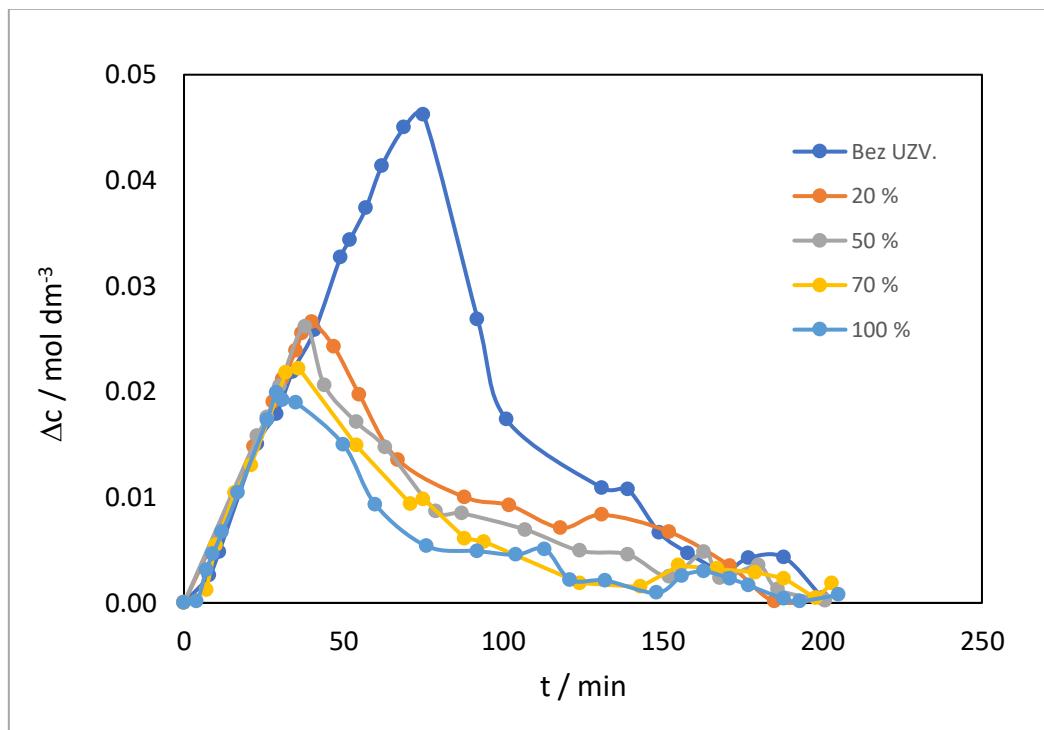
### **3. REZULTATI**

### 3.1. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine ( $c$ ) i promjenu absolutne prezasićenosti ( $\Delta c$ )

Tijekom šaržne kristalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja, promjene koncentracije matične otopine određene su korištenjem refraktometra prema postupku detaljno opisanom u poglavlju 2.2.2. Na slikama 29 i 30 prikazane su promjene koncentracije matične otopine i promjene absolutne prezasićenosti tijekom kristalizacijskog procesa koji se provodio bez primjene ultrazvuka, kao i kod sonokristalizacije koja se odvijala pri različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima, uz konstantnu amplitudu ultrazvuka od 20 %.



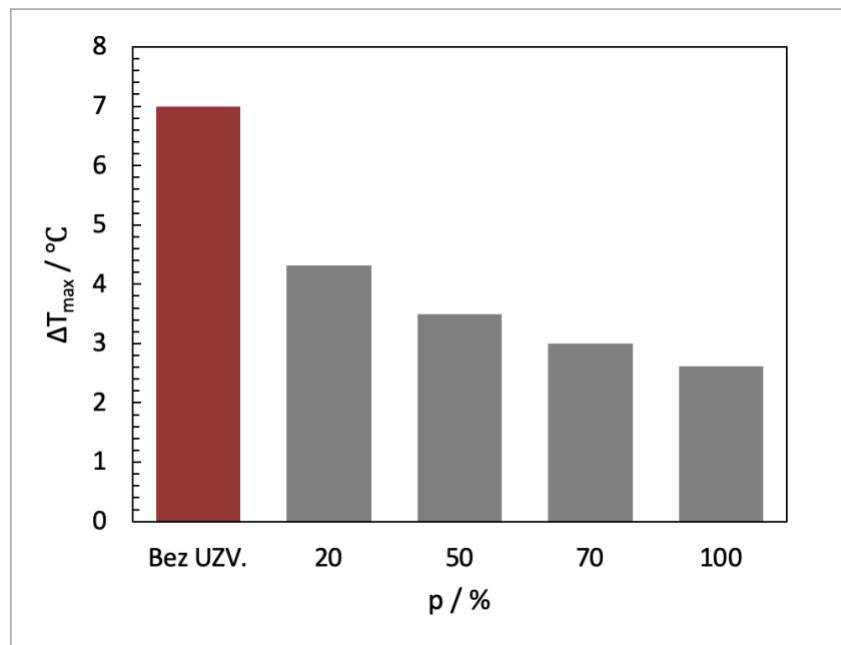
**Slika 29.** Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine tijekom kristalizacijskog procesa ( $A = 20\% ; N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).



**Slika 30.** Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na promjenu absolutne prezasićenosti tijekom kristalizacijskog procesa ( $A = 20\% ; N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1} ; b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).

### 3.2. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone

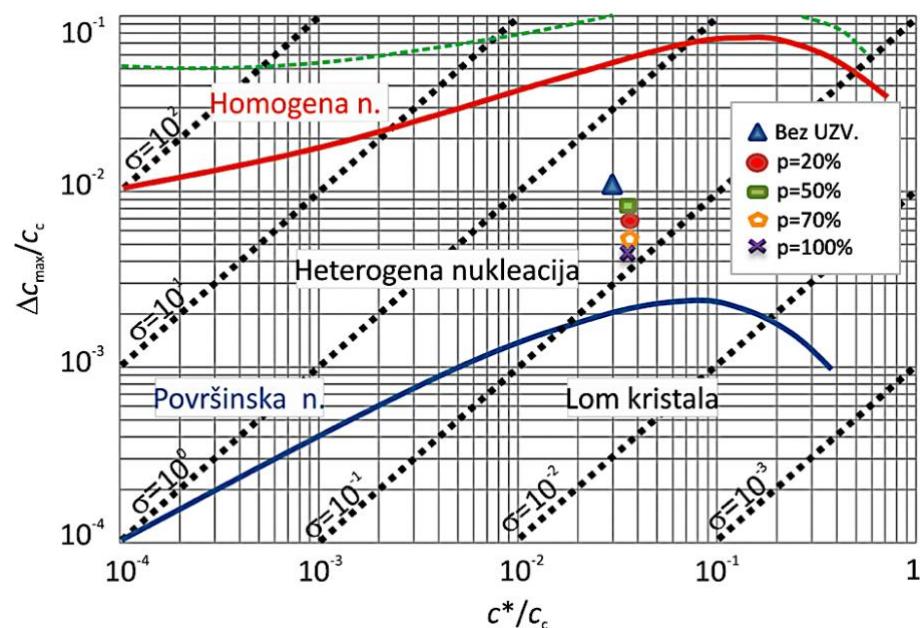
Širina metastabilne zone određena je općeprihvaćenom vizualnom metodom i u ovom radu je prikazana je kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{max}$ . Postupak određivanja detaljnije je opisan u poglavlju 2.2.3. Na slici 31 prikazana je širina metastabilne zone u slučaju kada je kristalizacija provođena bez primjene ultrazvuka, kao i ovisnost širine metastabilne zone o pulsu ultrazvučnog djelovanja pri amplitudi ultrazvuka od 20 %.



**Slika 31.** Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone ( $A = 20 \%$  ;  $N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $b_H = 6 \text{ }^\circ \text{C h}^{-1}$ ).

### 3.3. Utjecaj pulsног ultrazvučnog djelovanja na mehanizam nukleacije – Mersmannov kriterij

Na temelju Mersmannovog nukleacijskog kriterija, detaljno opisanom u poglavlju 2.2.4., određen je dominantan mehanizam kojim je započela nukleacija. Na slici 32 prikazan je navedeni kriterij s označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmom kada se kristalizacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata provodila bez primjene ultrazvuka i uz različita pulsna ultrazvučna djelovanja. Utvrđeno je da se u svim ispitivanim slučajevima radi o heterogenoj nukleaciji.



**Slika 32.** Dominantni mehanizam nukleacije pri različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima ( $A = 20\%$  ;  $N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).

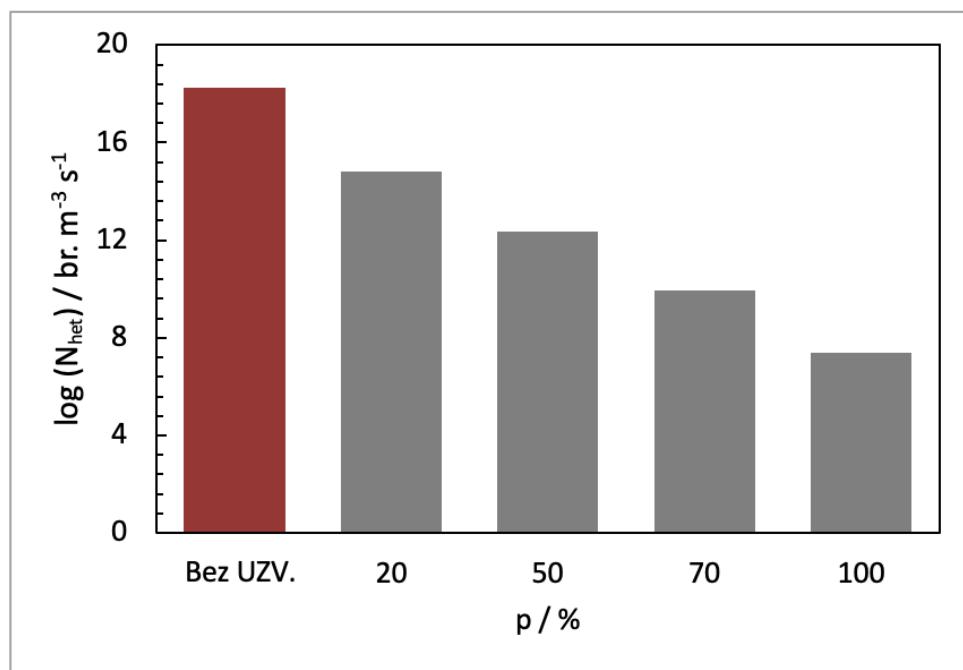
### 3.4. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na brzinu heterogene nukleacije

S obzirom na prethodno definirani mehanizam nukleacije određena je vrijednost brzine heterogene nukleacije primjenom izraza (34). Koeficijent difuzivnosti  $D_{AB}$  izračunat je prema Stokes-Einstein-Sutherlandovoj jednadžbi (35), dok je promjer molekule boraksa izračunat prema izrazu (36). Vrijednost faktora heterogenosti,  $\varphi_{het}$ , za ispitivani sustav iznosio je  $1 \cdot 10^{-11}$ , dok je vrijednost korekcijskog faktora,  $f_k$ , iznosila 0,1. Procesni parametri i varijable pri određivanju brzine heterogene nukleacije prikazani su u tablici 3.

Na slici 33 prikazana je ovisnost brzine heterogene nukleacije o pulsu ultrazvučnog djelovanja pri amplitudi ultrazvuka od 20 %. Na istoj slici prikazana je i vrijednost brzine nukleacije u sustavu bez primjene ultrazvuka.

**Tablica 3.** Procesni parametri i varijable pri određivanju brzine heterogene nukleacije.

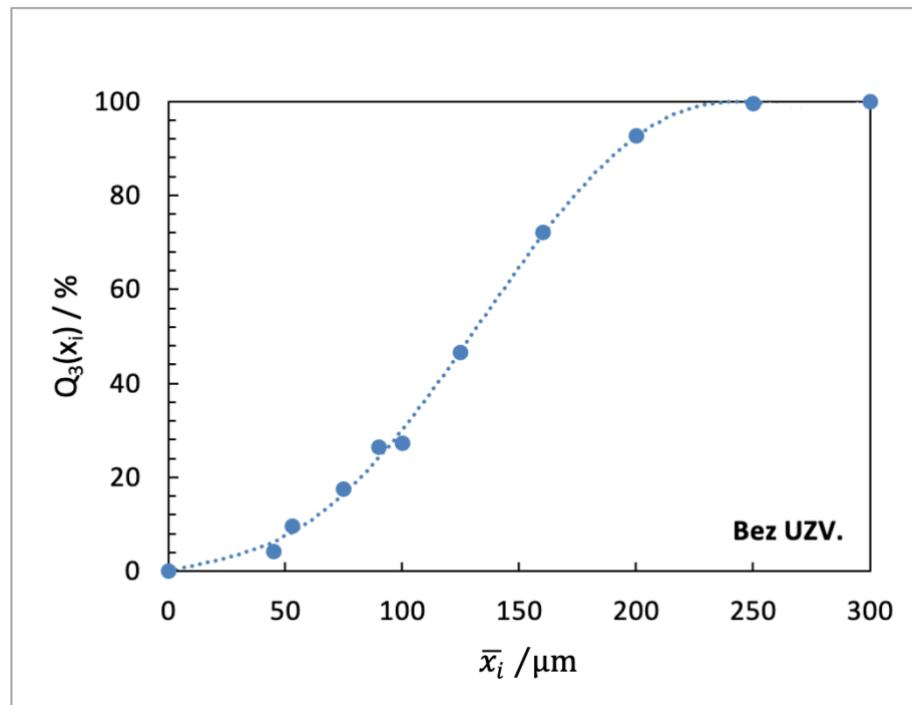
$p$ , %	$b_H$ , $^{\circ}\text{C h}^{-1}$	$N_{JS}$ , o. $\text{min}^{-1}$	$A$ , %	$T_{\text{nukleacije}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$D_{AB}$ , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\Delta c_{max}$ , $\text{mol dm}^{-3}$
0	6	350	0	23,00	$5,02 \cdot 10^{-10}$	$5,13 \cdot 10^{-2}$
20	6	324	20	25,68	$5,07 \cdot 10^{-10}$	$3,44 \cdot 10^{-2}$
50	6	324	20	26,50	$5,08 \cdot 10^{-10}$	$2,88 \cdot 10^{-2}$
70	6	324	20	27,00	$5,09 \cdot 10^{-10}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$
100	6	324	20	27,38	$5,10 \cdot 10^{-10}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$



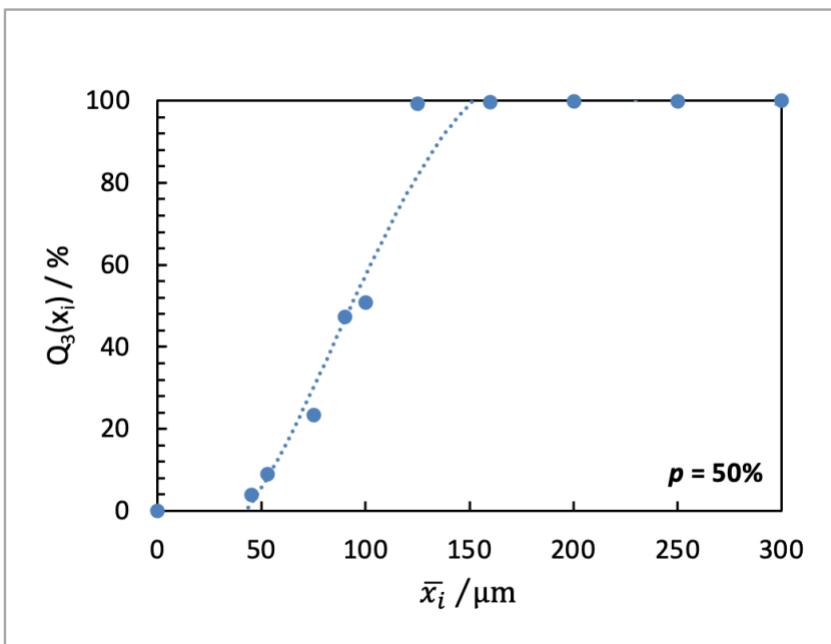
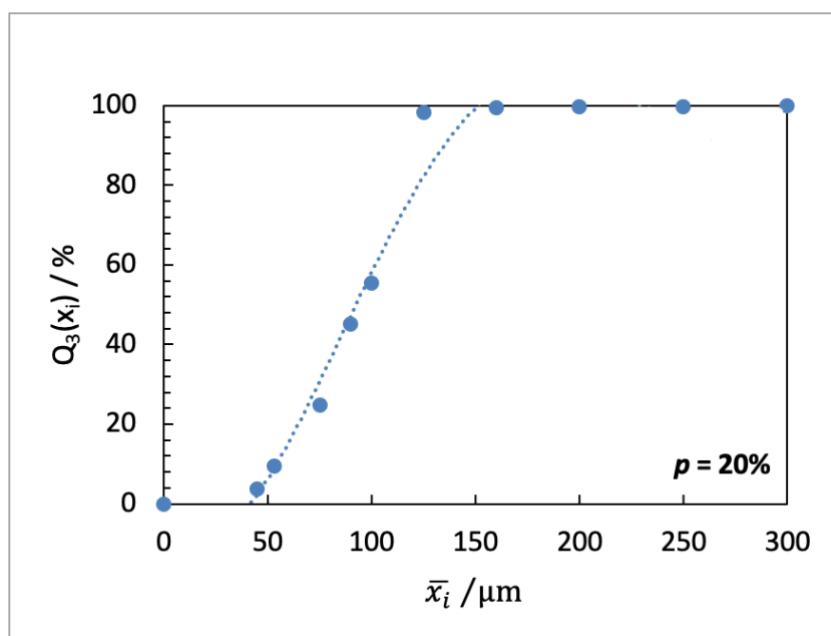
**Slika 33.** Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na brzinu heterogene nukleacije ( $A = 20 \%$  ;  $N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).

### 3.5. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta

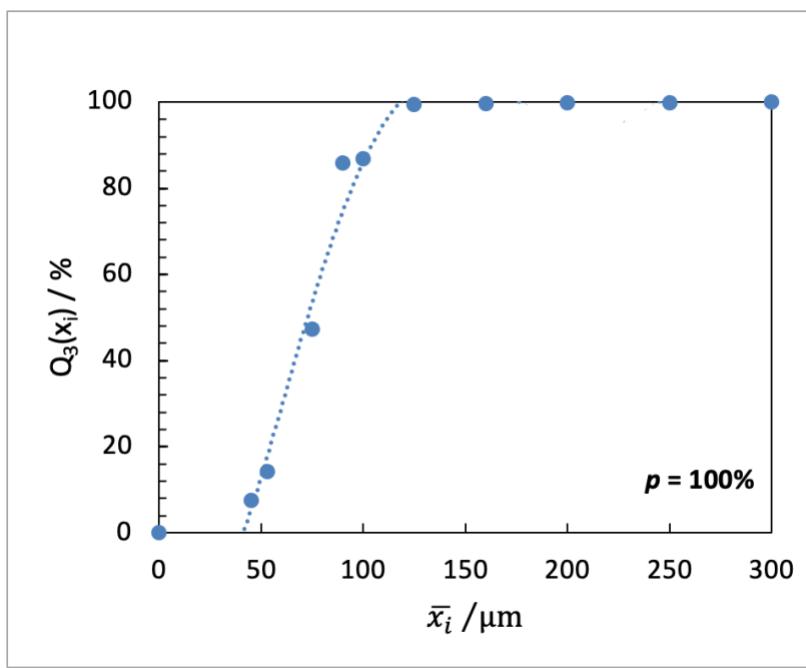
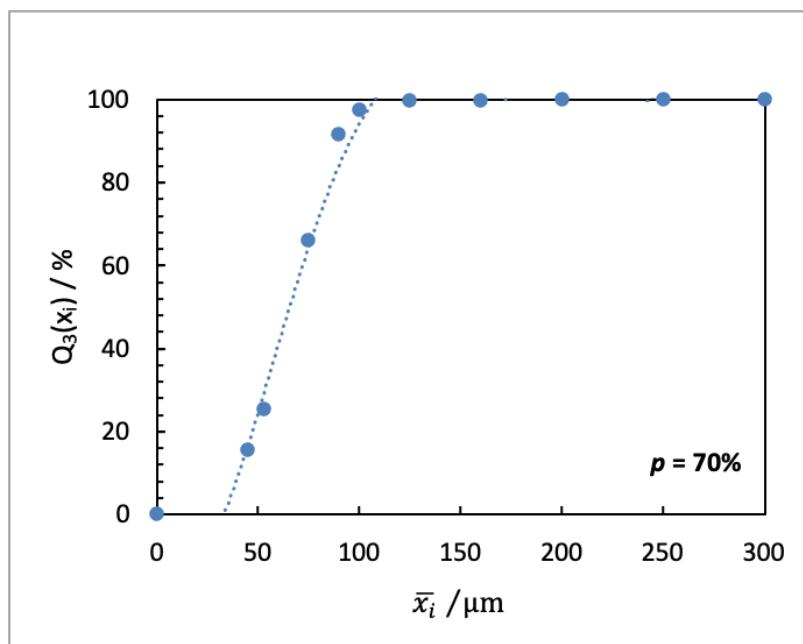
Finalni produkt kristalizacije podvrgnut je granulometrijskoj analizi s ciljem ispitivanja utjecaja pulsnog ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina kristala. Provedba granulometrijske analize detaljno je opisana u poglavlju 2.2.5. Rezultati granulometrijske analize pri različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima prikazani su kumulativnom funkcijom raspodjele,  $Q_3(x_i)$ , na slikama 34-36.



**Slika 34.** Kumulativna funkcija raspodjele veličina kristala finalnog produkta bez ultrazvučnog djelovanja ( $N_{JS} = 350 \text{ o. min}^{-1}$ ;  $b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).



**Slika 35.** Kumulativna funkcija raspodjele veličina kristala finalnog produkta pri pulsnom ultrazvučnom djelovanju od  $p = 20\%$  i  $50\%$  ( $A = 20\%$  ;  $N_{JS} = 324$  o.  $\text{min}^{-1}$ ;  $b_H = 6^\circ\text{C h}^{-1}$ ).

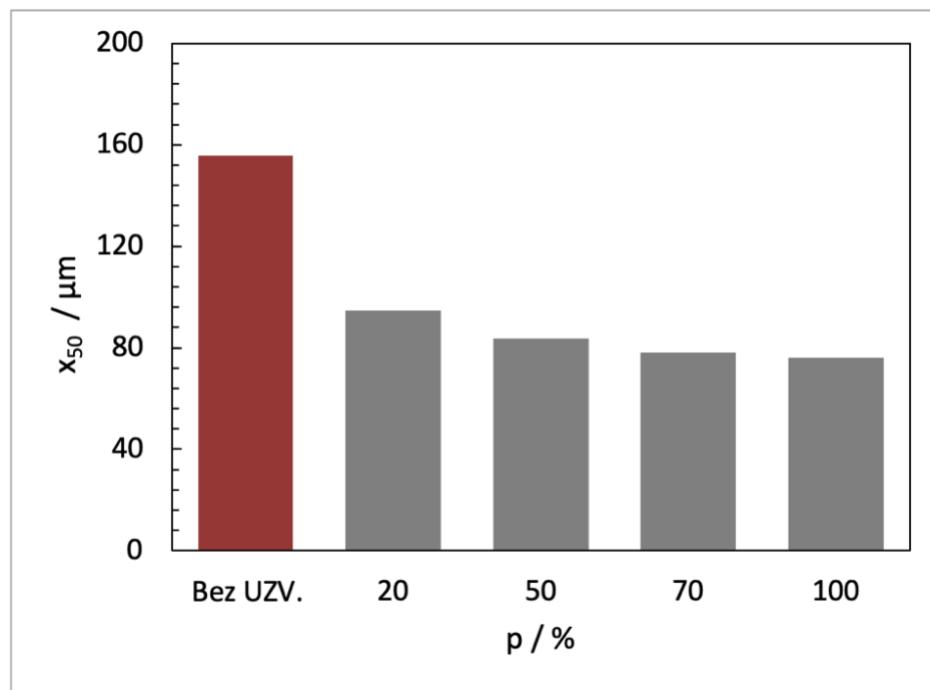


**Slika 36.** Kumulativna funkcija raspodjele veličina kristala finalnog produkta pri pulsnom ultrazvučnom djelovanju od  $p = 70\%$  i  $100\%$  ( $A = 20\%$  ;  $N_{JS} = 324$  o.  $\text{min}^{-1}$ ;  $b_H = 6^\circ\text{C h}^{-1}$ ).

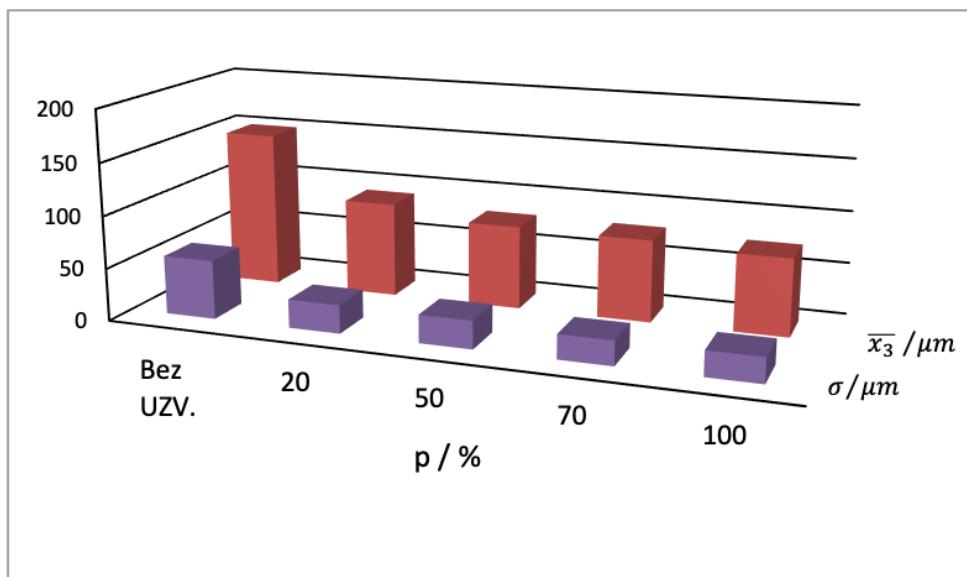
### 3.5.1. Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na srednju veličinu kristala, širinu raspodjele i vrijednost medijana

Iz prethodnih grafičkih prikaza kumulativnih funkcija raspodjele određene su karakteristične veličine raspodjele, tzv. kvantile,  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  (medijan) i  $x_{90}$ , a na osnovu tih veličina izračunata je i širina raspodjele pomoću izraza (38). Srednji maseni promjer čestica,  $\bar{x}_3$ , određen je korištenjem izraza (39), dok je standardna devijacija,  $\sigma$ , određena temeljem izraza (41).

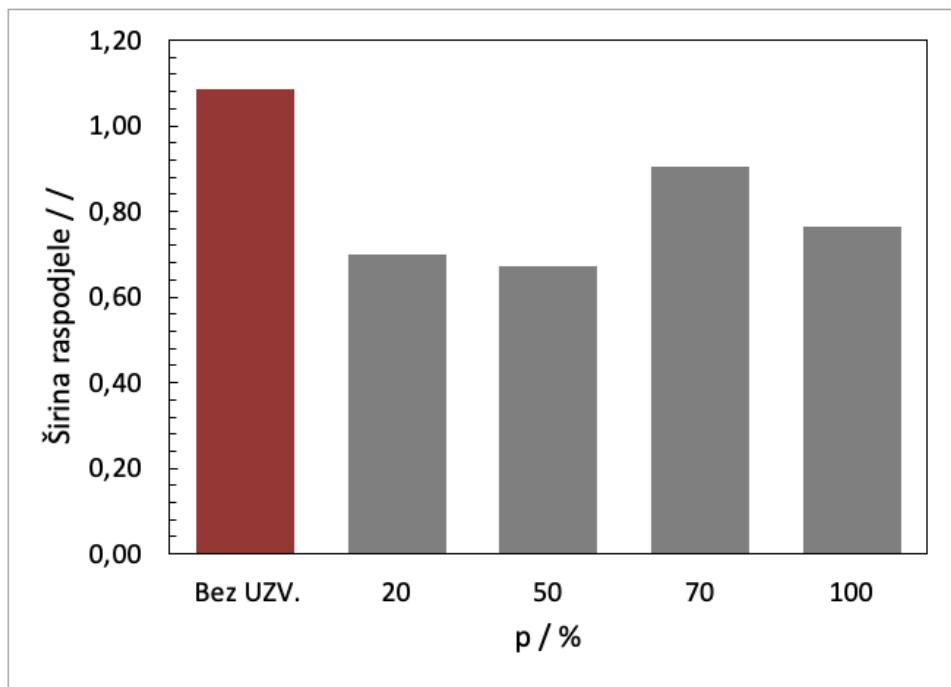
Na slikama 37-39 prikazani su dobiveni rezultati u slučaju kada je kristalizacija provođena bez primjene ultrazvuka, kao i kada se ona provodila pri različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima uz amplitudu ultrazvuka od 20 %.



*Slika 37.* Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na vrijednost medijana,  $x_{50}$  ( $A = 20\% ; N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1} ; N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1} ; b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).



**Slika 38.** Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na srednji maseni promjer kristala, te prosječno odstupanje od te vrijednosti ( $A = 20\% ; N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1}$  ;  $b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).

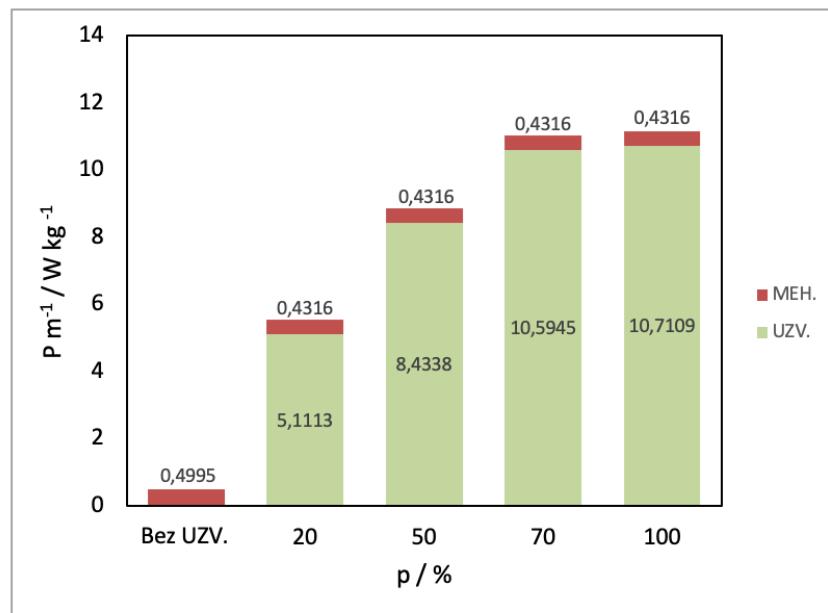


**Slika 39.** Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na širinu raspodjele kristala finalnog produkta ( $A = 20\% ; N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1} ; N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1} ; b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).

### 3.6. Utjecaj utroška snage miješanja pri različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima

S obzirom na to da se pri kristalizaciji boraksa na matičnu otopinu osim mehaničkog miješanja djelovalo i ultrazvukom, bilo je potrebno odrediti utrošenu snagu za svako od tih dvoje djelovanja. Detaljan postupak određivanja tih veličina opisan je u poglavlju 2.2.6.

Utrošak snage mehaničkog miješanja određen je korištenjem izraza (42), dok je utrošak snage uslijed ultrazvučnog djelovanja izračunat temeljem izraza (43). Oba utrošaka su izražena omjerom  $P/m$  koji predstavlja prividenu snagu po jediničnoj masi suspenzije. Na slici 40 prikazan je utjecaj utroška snage miješanja pri stanju potpune suspenzije i različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima uz amplitudu ultrazvuka od 20 %.



**Slika 40.** Utjecaj utroška snage miješanja pri stanju potpune suspenzije i različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima ( $A = 20\% ; N_{JS}(\text{bez UZV.}) = 350 \text{ o. min}^{-1} ; N_{JS}(\text{UZV.}) = 324 \text{ o. min}^{-1} ; b_H = 6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ).

## **4. RASPRAVA**

Kristalizacija je jedna od najstarijih jediničnih operacija u procesnom kemijskom inženjerstvu koja se provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Primjenjuje se u kemijskoj i srodnim industrijama pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje završnog produkta nekog procesa ili kao metoda oporabe vrijednih materijala. Osnovne prednosti ove operacije su mogućnost njenog provođena pri nižim temperaturama, relativno mala potrošnja energije te mogućnost dobivanja produkta izrazito visoke čistoće. U posljednje vrijeme pri provedbi kristalizacije se sve više primjenjuje i ultrazvučna energija s obzirom na to da njeno djelovanje na matičnu otopinu, a potom i same kristale, može imati pozitivne efekte na konačan ishod ove operacije. Dosadašnja istraživanja ukazuju da ultrazvučno djelovanje ili tzv. iradijacija ima utjecaj na induksijski period te širinu metastabilne zone, što se potom definitivno reflektira i na kinetiku nukleacije i karakteristike finalnog produkta. Primjena sonokristalizacije u procesnom inženjerstvu predmetom je istraživanja brojnih znanstvenika jer utjecaj ultrazvučnog djelovanja pri kristalizaciji definitivno još uvijek nije u potpunosti razjašnjen.

Prvi i energetski najosjetljiviji stupanj u izdvajajući čvrste faze iz prezasićene otopine je nukleacija. Općenito, nukleacija se ovisno o mehanizmu dijeli na primarnu i sekundarnu. Primarna se dodatno dijeli na homogenu pri kojoj dolazi do stvaranja embrija u ultračistoj vodi i na heterogenu pri kojoj je nukleacija inducirana prisustvom nečistoća u sustavu. Međutim, u sustavu može doći i do sekundarne nukleacije. Ona je uvjetovana nazočnošću kristala koji mogu biti namjerno dodani u sustav (tzv. cjepiva) ili mogu nastati uslijed mehaničkih djelovanja unutar kristalizatora. Nakon nastajanja nukleusa slijedi njihov rast, koji se zbiva ugradnjom otopljenih molekula ili iona iz prezasićene otopine u kristalnu rešetku što uzrokuje zнатне koncentracijske promjene sustava. Osjetljivost nukleacijske faze se dodatno povećava primjenom ultrazvuka. Stoga je upravo utjecaj ultrazvučnog djelovanja na taj stupanj kristalizacijskog procesa bio predmetom istraživanja u ovom radu.

Šaržnim postupkom uz kontrolirano hlađenje i primjenu ultrazvuka kristalizirao se dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Ta sol, trgovačkog naziva boraks, je sol borne kiseline koja ima veoma široku primjenu u mnogim granama industrije, kao što su keramička, staklarska, drvna, kozmetička itd. Neophodan je sastojak deterdženata, dezinfekcijskih

---

sredstava, herbicida, insekticida, ali isto tako se koristi kao disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti te kao inhibitor korozije. Za komercijalnu uporabu dinatrijev tetraborat dekahidrat se dobiva prekristalizacijom iz rude tinkala<sup>(33,34)</sup>.

U radu je detaljno analiziran utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na promjenu apsolutne prezasićenosti matične otopine boraksa tijekom kristalizacije, na kinetiku nukleacije, ali i na karakteristike finalnog produkta. Kristalizacija se provodila postupkom kontroliranog hlađenja i to u kristalizatoru u kojem se na matičnu otopinu istovremeno djelovalo i mehaničkim miješanjem i ultrazvukom. Općenito, uloga miješanja pri kristalizaciji je višestruka. Na početku samog procesa, kada je u kristalizatoru prisutna isključivo kapljevita faza, miješanjem se ostvaruju hidrodinamički uvjeti koji utječu na ujednačavanje stupnja prezasićenosti matične otopine, kao i na početak nukleacije. Nakon nukleacije, uloga miješanja dobiva i novu dimenziju koja se odnosi na ostvarivanje što veće homogenosti suspenzije nastalih kristala kako bi se intenzivirao prijenos tvari i energije tijekom procesa. Radi što detaljnije provedbe analize pulsnog ultrazvučnog djelovanja, kristalizacija boraksa se prvo provodila bez djelovanja ultrazvuka, da bi se potom kontinuirano djelovalo na matičnu otopinu tijekom cijelog procesa kristalizacije ultrazvukom konstantne amplitude od 20 %, ali s četiri različita pulsna djelovanja ( $p = 20, 50, 70$  i  $100\%$ ).

Svi eksperimenti provedeni su korištenjem aparature prikazane na slici 20. Osnovni dio aparature predstavlja šaržni stakleni kristalizator u kojem je volumen matične otopine iznosio  $2,67 \text{ dm}^3$ . Matična otopina zasićena pri temperaturi od  $30^\circ\text{C}$  hladila se brzinom od  $6^\circ\text{C h}^{-1}$  do konačne temperature od  $10^\circ\text{C}$ . Miješanje se provodilo uporabom radijalnog turbinskog miješala spojenog na osovinu miješalice *Lightnin LabMaster*. Brzina vrtnje miješala bila je konstantna i u slučaju provedbe eksperimenta bez primjene ultrazvuka ona je iznosila  $350 \text{ o. min}^{-1}$ , a što je odgovaralo minimalnoj brzini vrtnje za postizanje stanja potpune suspenzije,  $N_{JS}$ . Pri primjeni ultrazvuka vrijednost  $N_{JS}$  je imala neznatno nižu vrijednost i iznosila je  $324 \text{ o. min}^{-1}$ . Vrijednost  $N_{JS}$  određena je u preliminarnim ispitivanjima prema Zwieteringovom kriteriju. Detaljan opis korištenih uređaja, priprema zasićene otopine, određivanje koncentracije i širine metastabilne zone, mehanizma i kinetike nukleacije te utrošene snage po jedinici mase suspenzije opisan je u poglavljima 2.1. i 2.2.

U prvom dijelu rada analiziran je utjecaj pulsног ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine i promjenu absolutne prezasićenosti tijekom provedbe kristalizacije. Promjena koncentracije matične otopine određivana je neizravnim (*off-line*) refraktometrijskim mјerenjima uz uporabu uređaja tipa *Bellingham & Stanley*. Taj tip refraktometra ima mogućnost određivanja indeksa loma u relativno širokom području, što je omogućilo praćenje promjene koncentracije i absolutne prezasićenosti na temelju vrijednosti indeksa loma i temperature matične otopine. Promjene koncentracije i absolutnih prezasićenosti matične otopine s vremenom, za ispitivane uvjete provedbe kristalizacije, prikazane su na slikama 29 i 30.

Za sva četiri analizirana pulsna ultrazvučna djelovanja, ali i za slučaj kada se na matičnu otopinu djelovalo isključivo mehaničkim miješanjem, uočava se istovjetan trend promjene koncentracije matične otopine s vremenom. Naime, koncentracija ostaje konstantna sve dok u određenom trenutku ne počne naglo opadati. Taj nagli pad ukazuje na to da su se u otopini počele odvijati koncentracijske promjene uzrokovane nukleacijom, ali i rastom kristala. Sagledavajući ultrazvučno djelovanje može se zaključiti da povećanje pulsног ultrazvučnog djelovanja rezultira ranijim padom koncentracije, odnosno ranjom pojавom nukleacije.

Kao što je ranije naglašeno, prezasićenost matične otopine predstavlja pokretačku silu kristalizacije koja je u ovom radu izražena kao absolutna prezasićenost,  $\Delta c$ . S obzirom na njenu važnost za sveukupan proces kristalizacije, na slici 30 prikazana je i promjena te veličine s vremenom. U svim ispitivanjima uočava se istovjetan oblik krivulje  $\Delta c - t$ . Prezasićenost matične otopine raste linearno, zatim postiže svoj maksimum, nakon čega naglo opada. Linearan porast prezasićenosti u svim slučajevima bio je identičan što ukazuje na to da ultrazvučni puls ne utječe na porast prezasićenosti, već je ona u početnoj fazi isključivo posljedica brzine hlađenja i topljivosti soli koja kristalizira. Maksimum krivulja,  $\Delta c_{max}$ , predstavlja uvjete pri kojima je došlo do nukleacije. Daljnji pad prezasićenosti, nakon nukleacije, predstavlja potrošnju otopljene soli na rast kristala, ali i sekundarnu nukeaciju ukoliko je do nje došlo tijekom procesa. Također, uočava se da maksimum prezasićenosti

---

opada s porastom ultrazvučnog pulsa. Stoga, nukleacija pri višim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima definitivno započinje pri nižim vrijednostima apsolutne prezasićenosti.

Jedan od ključnih parametara pri provedbi kristalizacije je širina metastabilne zone. U biti, ona predstavlja područje prezasićenosti matične otopine u kojoj je vrlo mala vjerojatnost da će spontano doći do pojave nukleacije. Smatra se karakterističnim svojstvom svakog sustava, a njezina vrijednost u znatnoj mjeri određuje mehanizam i kinetiku nukleacije, utječe na rast kristala te definira svojstva finalnog produkta. Na širinu zone metastabilnosti utječu brojni čimbenici od kojih su najvažniji brzina hlađenja matične otopine, temperatura zasićenja, prisutnost nečistoća u otopini, prisutnost topljivih dodataka te mehaničko djelovanje na matičnu otopinu kao što su miješanje, trešnja ili ultrazvučno djelovanje. U ovom radu je upravo analiziran utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone. Ona je određena općeprihvaćenom vizualnom metodom i prikazana je kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{max}$ . Postupak određivanja detaljnije je opisan u poglavlju 2.2.3. Na slici 31 predočeni su rezultati utjecaja različitog pulsnog ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone, pri amplitudi ultrazvuka od 20 %, ali i za slučaj kada se kristalizacija odvijala bez djelovanja ultrazvuka..

Iz rezultata se uočava da je u sustavu bez ultrazvuka, metastabilno područje značajno šire nego uz primjenu ultrazvuka. Dakle, djelovanje ultrazvučne energije na matičnu otopinu evidentno sužava širinu zone metastabilnosti. To suženje je uočljivije što je vrijednost ultrazvučnog pulsa veća. Ovi rezultati donekle su i očekivani s obzirom na to da se tijekom sonokristalizacije, zbog pucanja kavitacijskih struktura intenzivira mikro skala miješanja, a time općenito i turbulencija. Takve hidrodinamičke promjene u matičnoj otopini odražavaju se na prijenosne pojave u sustavu, a posebno na prijenos tvari. Naime, povećanjem turbulencije dolazi do smanjenja debljine graničnih difuzijskih slojeva koji okružuju formirane klastere, a inače predstavljaju glavni otpor prijenosu tvari. Međutim, pucanje kavitacijskih struktura u okružju potencijalnih nečistoća u matičnoj otopini, uzrokuje stvaranje novih centara nukleacije i daje svoj obol ranijoj pojavi nukleacije. Općenito, nukleacija predstavlja jedan od energetski najzahtjevnijih koraka kristalizacijskog procesa. Nukleus kritične veličine se stvara kada ukupna promjena slobodne Gibbsove energije dosegne svoju maksimalnu vrijednost (slika 5). Ta razina energije predstavlja u biti energiju

aktivacije potrebnu za nastajanje čvrste faze u sustavu. Navedena energetska barijera će biti niža što je međufazna površina klaster/nečistoće u sustavu veća. Ukoliko se na matičnu otopinu djeluje i ultrazvukom, zbog ultrazvučnih kavitacija koje se „ugrađuju“ između faza matična otopina/klaster, međufazna površina se dodatno povećava. Time se umanjuje mogućnost ponovnog otapanja upravo formiranih, ali strukturalno vrlo nestabilnih klastera. Dakle, zbog veće međufazne površine uzrokovane prisutnim nečistoćama i kavitacijskim strukturama, a što katalitički djeluje na početak nukleacije, energija aktivacije pri nukleaciji kod sonokristalizacije je niža i stoga se početak formiranja čvrste faze u sustavu dešava ranije nego kod konvencionalne kristalizacije.

Ovdje je također potrebno spomenuti i tzv. teoriju žarišta po kojoj početak nukleacije pri ultrazvučnom djelovanju na sustav može nastupiti ranije i zbog lokalnog pregrijavanja matične otopine. To lokalno povišenje temperature uzrokovano je pucanjem kavitacijskih struktura čiju strukturu karakteriziraju izrazito visoke temperature. Međutim, u ovom radu, raspoloživim tehnikama, to povišenje temperature nije bilo moguće registrirati. Vrlo vjerojatno da je korišteni termostat, zbog napredne metode vođenja koju koristi, uspijevaо kompenzirati ta lokalna pregrijavanja tako da neki konkretniji zaključak o njihovom utjecaju na širinu metastabilne zone nije bilo moguće donijeti.

Kao što je već navedeno, širina metastabilne zone predstavlja jedan od važnijih parametara koji definira kinetiku nukleacije. Na temelju podataka o njenoj širini, a koristeći Mersmannov nukleacijski kriterij određen je dominantni mehanizam kojim je započela nukleacija. Ovaj kriterij zapravo sagledava odnos bezdimenzijske širine metastabilne zone,  $\Delta c_{\max}/c_c$ , i bezdimenzijske topljivosti,  $c^*/c_c$ . Poznavanje mehanizma nukleacije omogućilo je potom određivanje i brzine nukleacije koja se iskazuje kao broj nukleusa formiranih u jedinici vremena i po jedinici volumena matične otopine. Iz rezultata prikazanih na slici 32 uočava se da se pri svim ispitivanim uvjetima radilo isključivo o primarnoj heterogenoj nukleaciji. Ovaj ishod bio je donekle i očekivan s obzirom na to da se kristalizacija nije provodila u ultračistim uvjetima koji su potrebni za odvijanje primarne homogene nukleacije. Osim toga, u prezasićenu matičnu otopinu se nisu uvodili kristali (tzv. cjepivo) te je bilo za očekivati da neće doći do sekundarne nukleacije. Upravo heterogena nukleacija predstavlja najčešći slučaj

u praksi s obzirom na to da je vrlo teško, gotovo nemoguće izbjegći prisutnost stranih čestica u matičnoj otopini, a koje predstavljaju dodatne nukleacijske centre. Kao što je već navedeno, ta onečišćenja smanjuju slobodnu Gibbsovu energiju, tj. energiju aktivacije potrebne za početak nukleacije, što rezultira ranijim nastajanjem i rastom nukleusa. Stoga je ovaj mehanizam energetski mnogo povoljniji u usporedbi s homogenom nukleacijom.

U dalnjem dijelu rada, korištenjem izraza (34-36), određena je brzina nukleacije za sve ispitivane uvjete provedbe kristalizacijskog procesa. Procesni parametri i varijable potrebne pri određivanju brzina heterogene nukleacije navedeni su u tablici 3, dok je na slici 33 prikazana ovisnost brzine nukleacije o pulsu ultrazvučnog djelovanja pri korištenoj amplitudi ultrazvuka ( $A = 20\%$ ). Evidentno je da se brzina nukleacije smanjuje s porastom pulsnog ultrazvučnog djelovanja. Ovakvi rezultati su se mogli i očekivati s obzirom na to da je brzina nukleacije proporcionalna širini metastabilne zone, a u prethodnim rezultatima je naglašeno kako ultrazvučno djelovanje ili iradijacija sužava širinu metastabilne zone.

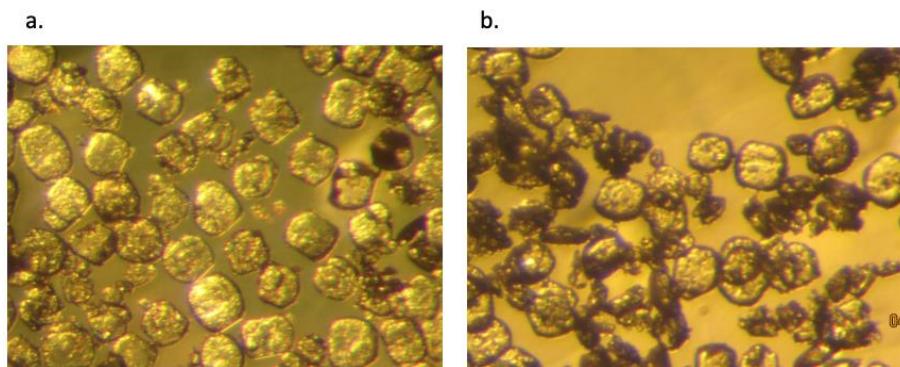
U svrhu određivanja utjecaja pulsnog djelovanja ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta provedena je granulometrijska analiza prosijavanjem. Postupak provedbe granulometrijske analize detaljno je opisan u poglavlju 2.2.5., dok su rezultati te analize prikazani kumulativnom funkcijom raspodjele,  $Q_3(x_i)$  na slikama 34-36. Dobivene funkcije ukazuju da se primjenom ultrazvuka, odnosno povećanjem pulsnog ultrazvučnog djelovanja kumulativne funkcije raspodjele pomjeraju prema finijim frakcijama. Ta konstatacija je potom potvrđena određivanjem karakterističnih veličina raspodjele  $x_{50}$  i  $\bar{x}_3$ . Medijan, odnosno  $x_{50}$ , koji predstavlja veličinu kristala od koje je 50 % dobivenih kristala manjih u analiziranom sustavu značajno je veći u sustavu bez primjene ultrazvuka, odnosno uz isključivo korištenje mehaničkog miješanja. Primjenom ultrazvuka i povećanjem njegovog pulsnog djelovanja ta vrijednost se kontinuirano smanjuje što definitivno ukazuje da primjena ultrazvuka, odnosno povećanje pulsnog ultrazvučnog djelovanja uzrokuje smanjenje veličina kristalizacijskog produkta.

Ovu konstataciju potvrđuje i grafički prikaz utjecaja pulsnog djelovanja na srednji maseni promjer dobivenih kristala,  $\bar{x}_3$ , i standardnu devijaciju  $\sigma$  (slika 38). Iz njega se jasno uviđa kako se srednji maseni promjer kristala s primjenom ultrazvučnog djelovanja i povećanjem

---

vrijednosti pulsa značajno smanjuje, te da je i disperzija veličina dobivenih kristala izrazito manja. Navedeno je u potpunosti u skladu s objavljenim literaturnim navodima<sup>16,35</sup>. Naime, zbog snažnog utjecaja visokoenergetskih udara na sam kristal, a koji nastaju pri pucanju kavitacijskih struktura, dolazi do intenzivnih međučestičnih sudara čime se onemogućuje normalan rast kristala. Ukoliko su nazočni kristali manji u odnosu na kavitacijske strukture, udarni val je „agresivniji“ pa osim međučestične kolizije on uzrokuje i tzv. sonofragmentaciju. Te pojave definitivno se reflektiraju na veličinu i raspodjelu veličina finalnog produkta i to tako da reduciraju veličinu kristala, ali i stvaraju nove centre sekundarne nukleacije pa se prezasićenost matične otopine ne troši na rast primarno stvorenih kristala, već na nastajanje i rast sekundarnih nukleusa. Uz to se, uslijed navedenog djelovanja kavitacijskih mjeđuhoma, smanjuje i stupanj aglomeracije u sustavu.

Uporabom kvantila  $x_{10}$  i  $x_{90}$ , određenih iz kumulativnih funkcija raspodjele pomoću izraza (38), određene su i širine raspodjele veličina kristala finalnih produkata dobivenih pri različitim pulsnim ultrazvučnim djelovanjima. U odnosu na „klasičan“ postupak kristalizacije primjena ultrazvuka evidentno sužuje širinu raspodjele veličina dobivenog kristaličnog produkta. Međutim, iz slike 39 uočava se nepravilan trend širina raspodjele s povećanjem ultrazvučnog pulsa. Intenziviranjem pulsnog djelovanja očito dolazi do izrazitije fragmentacije kristala što se reflektira većom širinom raspodjele. Stoga su ovdje, na slici 41, prikazani kristali dobiveni pri pulsnom ultrazvučnom djelovanju od 50 % i 70 %. Za razliku od onih dobivenih pri  $p = 50$  % koje karakterizira vrlo pravilan oblik, pri pulsnom ultrazvučnom djelovanju od 70 % uočava se izraženija sonofragmentacija i nepravilnost oblika dobivenih kristala.



**Slika 41.** Kristali dobiveni sonokristalizacijom pri pulsnom ultrazvučnom djelovanju od a.)  $p = 50\%$  ; b.)  $p = 70\%$ .

U radu su također analizirani energetski zahtjevi vezani uz miješanje matične otopine. Tijekom eksperimenta kontinuirano je praćena vrijednost zakretnog momenta miješala, pomoću kojeg je određen utrošak snage mehaničkog miješanja, a također je, postupkom opisanim u poglavlju 2.2.6., određena i privedena snaga uslijed djelovanja ultrazvuka. Navedene komponente snaga su potom zbrojene i izražene po jediničnoj masi suspenzije,  $P/m$ . Iz prikaza na slici 40 vidljivo je da se povećanjem pulsnog djelovanja ultrazvuka značajno povećavaju sveukupni energetski utrošci. Utrošak snage koji se odnosi na ultrazvuk značajno je veći u odnosu na mehaničko miješanje što ukazuje da je sonokristalizacija ipak energetski mnogo zahtjevniji proces od klasične šaržne kristalizacije koja se provodi isključivo uz mehaničko miješanje.

## **5. ZAKLJUČAK**

Analizom eksperimentalnih rezultata dobivenih pri ispitivanju pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Ukoliko se tijekom šaržne kristalizacije na matičnu otopinu, uz mehaničko miješanje ( $N = N_{JS}$ ), istovremeno djeluje i ultrazvučno do nukleacije u sustavu dolazi znatno ranije. Eksperimentalni rezultati ukazuju da povećanje pulsnog ultrazvučnog djelovanja dodatno ubrzava početka formiranja kristala.
- Širina metastabilne zone se sužava povećanjem vrijednosti ultrazvučnog pulsa zbog povećanja turbulencije u sustavu i smanjenja kritične Gibbsove slobodne energije. Ta energetska barijera se smanjuje u odnosu na konvencionalnu kristalizaciju zbog smanjenja međufazne površine klaster/matična otopina. Naime, uslijed „ugrađivanja“ formiranih kavitacijskih struktura između tih dviju faza umanjuje se mogućnost ponovnog otapanja upravo formiranih, ali strukturalno vrlo nestabilnih klastera.
- Primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija utvrđeno je da se pri svim ispitivanim uvjetima nukleacija odvija mehanizmom primarne heterogene nukleacije. Brzina primarne heterogene nukleacije pri stanju potpune suspenzije se smanjuje s porastom pulsnog ultrazvučnog djelovanja.
- Povećanjem pulsnog ultrazvučnog djelovanja kumulativne funkcije raspodjele veličina kristala finalnog produkta pomjeraju se prema finijim frakcijama. Međučestične kolizije i sonofragmentacija, koje su direktna posljedica ultrazvučnog djelovanja, definitivno reduciraju veličinu kristala, ali i stvaraju nove centre sekundarne nukleacije što se potom reflektira i na širinu raspodjelu i srednju veličinu finalnog produkta.
- Intenziviranjem pulsnog ultrazvučnog djelovanja finalni kristalizacijski produkt ima manji srednji maseni promjer, ali i znatno užu širinu raspodjele, naročito u usporedbi sa sustavom bez ultrazvuka. Povećanje vrijednosti ultrazvučnog pulsa nema veći utjecaj na promjenu srednjeg masenog promjera čestice.
- Energija privredna jediničnoj masi matične otopine u jedinici vremena raste značajno s uporabom ultrazvuka, kao i povećanjem pulsa ultrazvuka. Utrošak snage koji se odnosi na ultrazvuk značajno je veći u odnosu na mehaničko miješanje što ukazuje da je sonokristalizacija ipak energetski mnogo zahtjevniji proces od klasične šaržne kristalizacije koja se provodi isključivo uz mehaničko miješanje.

- S obzirom na rezultate istraživanja može se zaključiti da primjena ultrazvuka, uz istovremenu provedbu mehaničkog miješanja kojim se osigurava stanje potpune suspenzije, ima relativno pozitivan učinak na operaciju kristalizacije. Taj efekt se ogleda prvenstveno kroz dobivanje produkta manjeg srednjeg promjera, ali izrazito uže raspodjele veličina i kojeg karakterizira manji stupanj aglomeriranosti.
- Pri analiziranim procesnim uvjetima intenzitet pulsnog djelovanja od  $p = 50\%$  pokazao se najpogodnijom opcijom s obzirom na to da pri tim uvjetima dobiveni kristali su izrazito pravilnog oblika, odnosno efekt sonofragmentacije nije tako izražen kao kod većih vrijednosti pulsa.
- S obzirom na to da je sonokristalizacija izrazito energetski zahtjeva, ukoliko ne postoje specijalni zahtjevi vezani uz karakteristike kristalizacijskog produkta, dovoljno je provoditi konvencionalnu kristalizaciju boraksa uz mehaničko miješanje.

## **6. LITERATURA**

- <sup>1</sup> J. W. Mullin, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1-478.
- <sup>2</sup> D. Skansi, I. Širola, S. Starčević, Utjecaj načina provedbe kristalizacije na raspodjelu veličina kristalnog produkta, Kem. Ind. **44** (1995) 141-145.
- <sup>3</sup> 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.
- <sup>4</sup> M. Akrap, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2010.
- <sup>5</sup> A. G. Jones, Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58-141.
- <sup>6</sup> A. Čelan, M. Čosić, I. Pehnec, N. Kuzmanić, Influence of Impeller Diameter on Crystal Growth Kinetics of Borax Decahydrate in Mixed Dual Impeller Batch Cooling Crystallizer, Chem. Eng. Technol. **42 (4)** (2019) 788-796, DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800609>.
- <sup>7</sup> J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2. izdanje, IChem, 2002, str. 12-172.
- <sup>8</sup> A. Kaćunić, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorska disertacija, Kemijsko tehnološki fakultet, Split 2016.
- <sup>9</sup> K. Kezia et. al., The Use of Ultrasound to Enhance Crystallization of Minerals from Concentrated Saline Effluent, u: 22nd International Congress on Acoustics (Proceedings), Buenos Aires, 2016, str. 1-9.
- <sup>10</sup> URL: [https://www.researchgate.net/figure/Gibbs-free-energy-change-during-bubble-nucleation-The-surface-free-energy-G-sur-f\\_fig2\\_328206118](https://www.researchgate.net/figure/Gibbs-free-energy-change-during-bubble-nucleation-The-surface-free-energy-G-sur-f_fig2_328206118) (28. 5. 2021.)
- <sup>11</sup> J. van der Graaf, Sonocrystallization, Nucleation of Ammonium Sulfate and Alfa-Lactose Monohydrate Due to Ultrasonic Irradiation, Master of Science Thesis, Delft University of Technology, 2011.
- <sup>12</sup> T. W. Richards, A. L. Loomis, The Chemical Effects of Hight Frequency Sound Waves I. A. preliminary survey, J. Am. Chem. Soc. **49 (12)** (1927) 3086- 3100.
- <sup>13</sup> Iris Milanović, Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2019.

- <sup>14</sup> K.S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the Origin of Sonoluminescence and Sonochemistry. *Ultrasonics* **28** (5) (1990) 280-290. DOI: [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(90\)90033-K](https://doi.org/10.1016/0041-624X(90)90033-K).
- <sup>15</sup> 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.
- <sup>16</sup> H. N. Kim, K. S. Suslick, Sonofragmentation of Organic Molecular Crystals vs. Strength of Materials, *J. Org. Chem.* **2021**, (in print).
- <sup>17</sup> E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta (ur.), *Handbook of Industrial Mixing*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, str. 1-1352.
- <sup>18</sup> M. Zlokarnik, *Stirring: Theory and Practice*, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 2002, str. 206-211.
- <sup>19</sup> C. D. Rielly, *Mixing in food processing*, u P. J. Fryer, D. L. Pyle, C. D. Rielly, *Chemical Engineering for the Food Industry*, Blackie Academic and Professional, 1997, London, str. 381-431.
- <sup>20</sup> R. J. McDonough, *Mixing for the Process Industries*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, str. 19-36.
- <sup>21</sup> G. B. Tatterson, *Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes*, McGraw-Hill, New York Inc., 1994, str. 1-53.
- <sup>22</sup> M. Hraste, *Mehaničko procesno inženjerstvo*, Hinus, Zagreb, 2003, str. 120 - 134.
- <sup>23</sup> URL: <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/2/131/htm> (30. 4. 2021.)
- <sup>24</sup> URL: <https://chemicalengineeringworld.com/types-of-agitators/> (30. 4. 2021.)
- <sup>25</sup> G. Baldi, R. Conti, A. Gianetto, Concentration Profiles for Solids Suspended in a Continuous Agitated Reactor, *AICHE J.* **26** (6) (1981) 1017 - 1020.
- <sup>26</sup> F. J. Fuchs, *Ultrasonic Cleaning and Washing of Surfaces*, u: Power Ultrasonic, Woodhead Publishing, Amsterdam, 2015, str. 577 – 609.
- <sup>27</sup> R. W. Wood, Alfred L. Loomis, The Physical and Biological Effects of Hight-Frequency Sound-Waves of Great Intensity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **4** (22) (1927) 417 - 436.

- <sup>28</sup> *N. Zwietering*, Suspending of Solid Particles in Liquid by Agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 244 - 253.
- <sup>29</sup> *W. D. Einenkel, A. Mersmann*, Verfahrenstechnik, The Agitator Speed for Particle Suspension, **11** (1977) 90 – 94.
- <sup>30</sup> *G. Matijašić*, jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, str. 70-105.
- <sup>31</sup> *K. J. Kim, A. Mersmann*, Estimation of Metastable Zone Width in Different Nucleation Processes, *Chem. Eng. Sci.* **56** (7) (2001) 2315-2324. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00450-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00450-4).
- <sup>32</sup> *A. Mersmann, B. Braun, M. Löffelmann*, Prediction of Crystallization Coefficients of the Population Balance, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 4267-4275. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00343-3).
- <sup>33</sup> *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991., str. 875.
- <sup>34</sup> *J. Wisniak*, Borax, Boric Acid, And Boron-From Exotic to Commodity, *Indian J. Chem. Technol.* **12** (2005) 488 - 500.
- <sup>35</sup> *G. Ruecroft, D. Hipkiss, T. Ly, N. Maxted, P. W. Cains*, Sonocrystallization: The Use of Ultrasound for Improved Industrial Crystallization, *Org. Process Res. Dev.* **9** (2005) 923-932.

## **7. PRILOZI**

## 7.1. Simboli

$A$  – amplituda snage ultrazvuka [%],

$A_n$  – površina nukleusa [ $\text{m}^2$ ],

$A_c$  – površina kristala [ $\text{m}^2$ ],

$Ar$  – Arhimedova značajka [/],

$b$  – širina razbijala vira [m],

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

$c$  – koncentracija kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],

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

$c_i$  – koncentracija na granici difuzijskog i adsorpcijskog sloja [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],

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

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

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

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

$D$  – promjer miješala [m],

$D_{AB}$  – koeficijent difuzivnosti [ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ],

$d_m$  – promjer molekule boraksa [m],

$d_T$  – promjer kristalizatora [m],

$f$  – frekvencija ultrazvuka [kHz],

$f_k$  – korekcijski faktor [/],

$Fr_{M,x}^*$  – modificirana Froudeova značajka [/],

$g$  – red ukupnog rasta kristala [/],

$G$  – linearna brzina rasta kristala [var.],

$H$  – visina stupca matične otopine [m],

$k$  – Boltzmanova konstanta [ $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ],

$k_b$  – konstanta proporcionalnosti [var.],

$k_d$  – koeficijent prijelaza tvari [ $\text{m s}^{-1}$ ],

$k_r$  – konstanta brzine površinske reakcije, tj. procesa ugradnje [ $\text{m s}^{-1}$ ],

$K_G$  – koeficijent ukupnog rasta kristala [ $\text{m s}^{-1}$ ],

$K_{GC}$  – konstanta brzine rasta kristala [var.],

$L$  – linearna dimenzija kristala [m],

$m$  – masa suspenzije [kg],

$m(x_i)$  – masa kristala na situ  $i$  finoće  $x$  [kg],

$m_{uk}$  – ukupna masa prosijanog uzorka [kg],

$n$  – red sekundarne nukleacije [/],

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

$N_{JS}$  – brzine vrtnje miješala pri stanju potpune suspenzije [ $\text{o. min}^{-1}$ ],

$N_A$  – Avogardova konstanta [ $\text{mol}^{-1}$ ],

$N_{prim}$  – brzina primarne nukleacije [br.  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{sek}$  – brzina sekundarne nukleacije [br.  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{hom}$  – brzina homogene nukleacije [br.  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{het}$  – brzina heterogene nukleacije [br.  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{lom}$  – brzina nukleacije uslijed loma kristala [br.  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$N_{pov}$  – brzina površinske nukleacije [br.  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

$P$  – ukupna privredna snaga [W],

$P_m$  – utrošak snage mehaničkog miješanja [W],

$P_{UZV.}$  – utrošak snage ultrazvuka [W],

$p$  – ultrazvučni puls [%],

$Q_3(x_i)$  – kumulativni udio čestica manjih od oznake finoće  $x_i$  [/, %],

$r$  – polumjer nukleusa [m],

$r_c$  – polumjer nukleusa kritične veličine [m],

$Re$  – Reynoldsova značajka [/],

$S$  – stupanj prezasićenosti [/],

$T_k$  – konačna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C],

$T_p$  – konačna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C],

$T_s$  – temperatuta zasićenja otopine [°C],

$T^*$  – temperatuta nukleacije [°C],

$V$  – volumen nastalog nukleusa [ $\text{m}^3$ ],

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

$\overline{x_3}$  – srednji maseni promjer kristala [ $\mu\text{m}$ ].

### Grčka slova:

$\gamma$  – masena koncentracija kristala u otopini [ $\text{kg m}^{-3}$ ],

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

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

$\Delta c_{max}$  – maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],

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

$\Delta G_v$  – promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu nastale čvrste faze [ J],

$\Delta G_{uk}$  – ukupna promjena Gibbsove energije [ J],

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

$\Delta p$  – razlika gustoća čestice i kapljevine [ $\text{kg m}^{-3}$ ],

$\Delta \rho$  – razlika gustoća čvrste i kapljevite faze [ $\text{kg m}^{-3}$ ],

$\eta_B$  – dinamička viskoznost medija [Pa s],

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

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

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

$\sigma$  – standardna devijacija [ $\mu\text{m}$ ],

$\sigma_R$  – relativna prezasićenost otopine [/],

$\tau$  – zakretni moment [N m],

$\varphi_{het}$  – faktora heterogenosti [/],

$\omega_P$  – maseni udio čestica [%].