

# Utjecaj amplitude ultrazvuka na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru pri različitim brzinama hlađenja

---

Ramljak, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:167:031119>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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



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

**UTJECAJ AMPITUDE ULTRAZVUKA NA KINETIKU**  
**NUKLEACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU**  
**PRI RAZLIČITIM BRZINAMA HLAĐENJA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MIA RAMLJAK**

**Matični broj: 292**

**Split, lipanj 2022.**



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

**UTJECAJ AMPITUDE ULTRAZVUKA NA KINETIKU**  
**NUKLEACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU**  
**PRI RAZLIČITIM BRZINAMA HLAĐENJA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Mia Ramljak**

**Matični broj: 292**

**Split, lipanj 2022.**

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

**INFLUENCE OF ULTRASOUND AMPITUDE ON BORAX  
NUCLEATION KINETICS IN A BATCH CRYSTALLIZER AT  
DIFFERENT COOLING RATES**

**DIPLOMA THESIS**

**Mia Ramljak**

**Parent number: 292**

**Split, June 2022**

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 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. ožujka 2022.

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

Pomoć pri izradi: Sunčica Mileta, dipl. ing.

## UTJECAJ AMPLITUDE ULTRAZVUKA NA KINETIKU NUKLEACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU PRI RAZLIČITIM BRZINAMA HLAĐENJA

Mia Ramljak, 292

**Sažetak:** Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj amplitude ultrazvuka na kinetiku nukleacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) tijekom procesa šaržne kristalizacije pri različitim brzinama hlađenja. Kristalizacija boraksa se provodila iz matične otopine zasićene pri 30 °C hlađenjem do temperature od 10 °C u šaržnom kristalizadoru s miješanjem uz primjenu radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješalo, pri brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije kristala ( $N=N_{JS}$ ). Kako bi se sagledao utjecaj amplitude ultrazvuka na kinetiku nukleacije ispitivanja su se provodila pri četiri amplitude snage ultrazvuka u rasponu od 0 do 30 % te pri četiri brzine hlađenja matične otopine od 4 do 10 °C h<sup>-1</sup>. Početak nukleacije određivan je vizualno, dok se promjena koncentracije matične otopine pratila refraktometrijskom metodom. Po završetku procesa kristalizacije izvršena je granulometrijska analiza produkta metodom laserske difrakcije za zadane brzine hlađenja matične otopine pri amplitudi ultrazvuka od 20 %. Za sve ispitivane uvjete određena je snaga privedena sustavu uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Analizom eksperimentalnih rezultata uočeno je da je u svim sustavima prisutno suženje metastabilne zone s povećanjem amplitude ultrazvuka i sa smanjenjem brzine hlađenja te je definirana funkcionalna ovisnost širine metastabilne zone o navedenim veličinama. Utvrđeno je da je u svim ispitivanim sustavima jednaka vrijednost prividnog reda nukleacije, dok se konstanta brzine nukleacije povećavala s amplitudom ultrazvuka, odnosno s privedenom snagom. Također je utvrđeno da je u svim sustavima nukleacija započinjala mehanizmom primarne heterogene nukleacije, a njezina brzina smanjivala se povećanjem amplitude ultrazvuka i smanjenjem brzine hlađenja matične otopine. Konačno, bez obzira na brzinu hlađenja u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem dobiveni su kristali sličnih svojstava s obzirom na vrijednosti srednjeg volumnog promjera i njegove standardne devijacije. U ovim sustavima vrijednosti navedenih veličina su značajno manje od onih dobivenih u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja pri brzini hlađenja od 6 °C h<sup>-1</sup>.

**Ključne riječi:** boraks, kinetika nukleacije, amplituda ultrazvuka, brzina hlađenja, sonokristalizacija, miješanje.

**Rad sadrži:** 63 stranice, 32 slike, 4 tablice i 48 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 28. lipnja 2022.

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

**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. 5. of March 25<sup>th</sup> 2022**Supervisor:** PhD, Marija Ćosić, Associate Prof.**Technical assistance:** Sunčica Mileta, mag. ing. cheming.**INFLUENCE OF ULTRASOUND AMPLITUDE ON BORAX NUCLEATION KINETICS IN A BATCH CRYSTALLIZER AT DIFFERENT COOLING RATES****Mia Ramljak, 292**

**Abstract:** The aim of this thesis was to examine the influence of ultrasound amplitude on nucleation kinetics of disodium tetraborate decahydrate (borax) during the batch crystallization at different cooling rates. Borax crystallization was carried out from a mother liquor saturated at 30 °C by cooling to a temperature of 10 °C in a batch crystallizer stirred by a radial turbine impeller with four flat blades, so called SBT, at the impeller speed required to achieve a state of complete crystals suspension ( $N = N_{JS}$ ). In order to define the influence of ultrasound amplitude on nucleation kinetics, tests were performed at four amplitudes of ultrasonic power in the range of 0 to 30%, and at four cooling rates from 4 to 10 °C h<sup>-1</sup>. The onset of nucleation was determined visually, while the change in the concentration of the mother liquor was monitored by refractometric method. Upon completion of the crystallization process, granulometric analysis of the product was performed by laser diffraction for given cooling rates of the mother liquor at an ultrasonic amplitude of 20%. For all tested conditions the power brought to the system due to mixing and ultrasonic irradiation was determined. The experimental results showed narrowing of the metastable zone width with increasing ultrasound amplitude and decreasing cooling rate, also the functional dependence of the metastable zone width on these values was defined. It was found that in all systems the value of the nucleation order is the same, while the nucleation rate constant increases with the ultrasound amplitude, i.e. with the power dissipated to the system. It was also found that in all systems the nucleation started by the primary nucleation mechanism, while its rate decreased by increasing the ultrasound amplitude and decreasing the cooling rate. Finally, regardless of the cooling rate in ultrasonic systems, the crystals of similar properties are obtained regarding values of the mean volume diameter and its standard deviation. In the ultrasonic systems, these values are significantly lower than those obtained in the system without ultrasonic irradiation at a cooling rate of 6 °C h<sup>-1</sup>.

**Keywords:** borax, nucleation kinetics, ultrasound amplitude, cooling rate, sonocrystallization, stirring.**Thesis contains:** 63 pages, 32 figures, 4 tables and 48 references.**Original in:** Croatian**Defence Committee:**

1. Nenad Kuzmanić, PhD, Full Prof, chair person
2. Ivona Nuić, PhD, Associate Prof, member
3. Marija Ćosić, PhD, Associate Prof, member-supervisor

**Defence date:** June 28<sup>th</sup> 2022**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 izrađen je u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod mentorstvom izv.  
prof. dr. sc. Marije Čosić u razdoblju od travnja 2021. do lipnja 2022. godine.*



*Veliko hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić koja mi je pomogla pri osmišljavanju i oblikovanju ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se također asistentici Sunčici Mileti, dipl. ing., na pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom školovanja.*

*Mia Ramljak*

## ZADATAK

1. Provesti kristalizaciju boraksa iz matične otopine zasićene pri 30 °C hlađenjem do temperature od 10 °C u šaržnom kristalizadoru uz primjenu radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješalo, pri minimalnoj brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije kristala ( $N=N_{JS}$ ). Kristalizaciju provoditi pri četiri brzine hlađenja: 4, 6,8 i 10 °C h<sup>-1</sup> te četiri amplitude snage ultrazvuka u iznosu od 0, 20, 25 i 30 %.
2. Pri svakoj odabranoj brzini hlađenja i amplitudi snage ultrazvuka odrediti širinu metastabilne zone otopine vizualno te opisati funkcionalnu ovisnost širine metastabilne zone o ispitivanim veličinama.
3. Iz ovisnosti širine metastabilne zone i brzine hlađenja, pri pojedinoj zadanoj amplitudi ultrazvuka, odrediti prividni red nukleacije i konstantu brzine nukleacije.
4. Na temelju podataka o bezdimenzijskoj širini metastabilne zone i bezdimenzijskoj topljivosti pri temperaturi nukleacije, primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija, odrediti dominantni nukleacijski mehanizam.
5. Za sve ispitivane sustave izračunati brzinu nukleacije za prisutni mehanizam izraženu brojem nukleusa nastalih u jediničnom volumenu i vremenu.
6. Za zadane brzine hlađenja matične otopine pri amplitudi ultrazvuka od 20 % po završetku procesa kristalizacije izvršiti granulometrijsku analizu dobivenih kristala metodom laserske difrakcije. Istu analizu izvršiti i za sustav bez ultrazvučnog djelovanja pri brzini hlađenja od 6 °C h<sup>-1</sup>. Analizirati i usporediti rezultate s obzirom na funkciju gustoće raspodjele, srednji volumni promjer kristala te njegovu standardnu devijaciju.
7. Iz vrijednosti zakretnog momenta, brzine vrtnje miješala te osjetne topline koju sustav primi tijekom ultrazvučnog djelovanja izračunati utrošak snage miješanja te snagu ultrazvuka privedenu sustavu pri različitim amplitudama snage.

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj amplitude ultrazvuka na kinetiku nukleacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) tijekom procesa šaržne kristalizacije pri različitim brzinama hlađenja. Kristalizacija boraksa se provodila iz matične otopine zasićene pri 30 °C hlađenjem do temperature od 10 °C u šaržnom kristalizatoru s miješanjem primjenom radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješalo, pri brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije kristala ( $N=N_{JS}$ ). Kako bi se sagledao utjecaj amplitude ultrazvuka na kinetiku nukleacije ispitivanja su se provodila pri četiri amplitude snage ultrazvuka u rasponu od 0 do 30 % te pri četiri brzine hlađenja matične otopine od 4 do 10 °C h<sup>-1</sup>.

Početak nukleacije određivan je vizualnom metodom, dok se promjena koncentracije matične otopine pratila refraktometrijskom metodom. Po završetku procesa kristalizacije izvršena je granulometrijska analiza produkta metodom laserske difrakcije za zadane brzine hlađenja matične otopine pri amplitudi ultrazvuka od 20 %. Za sve ispitivane uvjete određena je snaga privedena sustavu uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja.

Analizom eksperimentalnih rezultata uočeno je da je u svim sustavima prisutno suženje metastabilne zone s povećanjem amplitude ultrazvuka i sa smanjenjem brzine hlađenja te je definirana funkcionalna ovisnost širine metastabilne zone o navedenim veličinama. Utvrđeno je da je u svim ispitivanim sustavima jednaka vrijednost prividnog reda nukleacije, dok se konstanta brzine nukleacije povećavala s amplitudom ultrazvuka, odnosno s privedenom snagom. Također je utvrđeno da je u svim sustavima nukleacija započinjala mehanizmom primarne heterogene nukleacije, a njezina brzina smanjivala se povećanjem amplitude ultrazvuka i smanjenjem brzine hlađenja matične otopine. Konačno, bez obzira na brzinu hlađenja u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem dobivaju se kristali sličnih svojstava s obzirom na vrijednosti srednjeg volumnog promjera i njegove standardne devijacije. U ovim sustavima vrijednosti navedenih veličina su značajno manje od onih dobivenih u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja pri brzini hlađenja od 6 °C h<sup>-1</sup>.

**Ključne riječi:** boraks, kinetika nukleacije, sonokristalizacija, amplituda ultrazvuka, brzina hlađenja, miješanje.

## SUMMARY

The aim of this thesis was to examine the influence of ultrasound amplitude on nucleation kinetics of disodium tetraborate decahydrate (borax) during the batch crystallization at different cooling rates. Borax crystallization was carried out from a mother liquor saturated at 30 °C by cooling to a temperature of 10 °C in a batch crystallizer stirred by a radial turbine impeller with four flat blades, so called SBT, at the impeller speed required to achieve a state of complete crystals suspension ( $N = N_{JS}$ ). In order to define the influence of ultrasound amplitude on nucleation kinetics, tests were performed at four amplitudes of ultrasonic power in the range of 0 to 30%, and at four cooling rates from 4 to 10 °C h<sup>-1</sup>. The onset of nucleation was determined visually, while the change in the concentration of the mother liquor was monitored by refractometric method. Upon completion of the crystallization process, granulometric analysis of the product was performed by laser diffraction for given cooling rates of the mother liquor at an ultrasonic amplitude of 20%. For all tested conditions the power brought to the system due to mixing and ultrasonic irradiation was determined. The experimental results showed narrowing of the metastable zone width with increasing ultrasound amplitude and decreasing cooling rate, also the functional dependence of the metastable zone width on these values was defined. It was found that in all systems the value of the nucleation order is the same, while the nucleation rate constant increases with the ultrasound amplitude, i.e. with the power dissipated to the system. It was also found that in all systems the nucleation started by the primary nucleation mechanism, while its rate decreased by increasing the ultrasound amplitude and decreasing the cooling rate. Finally, regardless of the cooling rate in ultrasonic systems, the crystals of similar properties are obtained regarding values of the mean volume diameter and its standard deviation. In the ultrasonic systems, these values are significantly lower than those obtained in the system without ultrasonic irradiation at a cooling rate of 6 °C h<sup>-1</sup>.

**Key words:** borax, nucleation rate, sonocrystallization, ultrasound amplitude, cooling rate, stirring.

# Sadržaj

<b>1. OPĆI DIO</b> .....	1
<b>1.1. Kristalizacija</b> .....	2
<b>1.2. Pokretačka sila kristalizacije</b> .....	2
<b>1.3. Metastabilna zona</b> .....	6
<b>1.4. Nukleacija</b> .....	9
1.4.1. Homogena nukleacija i promjena Gibbsove energije .....	10
1.4.2. Heterogena nukleacija .....	13
1.4.3. Sekundarna nukleacija .....	15
<b>1.5. Rast kristala</b> .....	16
<b>1.6. Dinatrijev tetraborat dekahidrat (borax)</b> .....	18
<b>1.7. Ultrazvuk</b> .....	19
1.7.1. Utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju .....	21
1.7.2. Mehanizmi sonokristalizacije .....	22
<b>1.8. Suspendiranje (miješanjem u sustavima čvrsto-kapljevito)</b> .....	23
1.8.1. Snaga miješanja .....	26
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	28
<b>2.1. Opis aparature za provedbu eksperimenta</b> .....	29
<b>2.2. Provedba eksperimenta</b> .....	32
2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa .....	32
2.2.2. Određivanje koncentracije zasićene otopine boraksa .....	32
2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone .....	33
2.2.4. Određivanje raspodjele veličine čestica .....	33
2.2.5. Određivanje utroška snage tijekom procesa kristalizacije .....	37
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	38
<b>3.1. Utjecaj amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone boraksa pri različitim brzinama hlađenja</b> .....	39

<b>3.2. Utjecaj amplitude ultrazvuka na prividni red nukleacije i konstantu brzine nukleacije .....</b>	<b>42</b>
<b>3.4. Utjecaj brzine hlađenja na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa....</b>	<b>47</b>
<b>3.5. Određivanje dominantnog nukleacijskog mehanizma Mersmanovim nukleacijskim kriterijem .....</b>	<b>49</b>
<b>3.6. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine i amplitude ultrazvuka na brzinu nukleacije boraksa.....</b>	<b>52</b>
<b>3.7. Utjecaj brzine hlađenja na raspodjelu veličina produkta sonokristalizacije.....</b>	<b>54</b>
<b>4. ZALJUČAK.....</b>	<b>57</b>
<b>Literatura.....</b>	<b>59</b>

**UVOD**

Kristalizacija je operacija odvajanja čvrste faze iz matične otopine i jedna je od najstarijih jediničnih operacija. Budući da ova operacija kombinira nastajanje i pročišćavanje čvrstih kristalinih tvari danas je veoma važna u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Kristalizacija obuhvaća nukleaciju i rast kristala iz prezasićene otopine, jer je prezasićenost pokretačka sila ovog procesa, a brzina nukleacije i rasta kristala končano određuju svojstva produkta. Poznavanjem utjecaja procesnih varijabli na kinetiku nukleacije i rasta kristala mogu se odabrati procesni uvjeti koji će rezultirati kristalima željenih i ponovljivih svojstava. Veličina koja je neophodna za procjenu kinetike nukleacije, a odražava se i na kinetiku rasta kristala je širina metastabilne zone. Ona predstavlja temperaturno odnosno koncentracijsko područje u kojem je otopina prezasićena, ali u kojoj ne dolazi do pojave nukleacije. Određivanje utjecaja procesnih uvjeta na širinu metastabilne zone jedan je od nužnih koraka za određivanje kinetike nukleacije tijekom procesa kristalizacije.

Zbog sve većih zahtjeva tržišta za kristalima definiranih karakteristika, u novije vrijeme sagledavan je i utjecaj ultrazvuka na procesu kristalizacije. Ovaj rad usmjeren je na analizu utjecaja amplitude ultrazvuka na kinetiku nukleacije boraksa tijekom procesa kristalizacije pri različitim brzinama hlađenja. Naime, kako bi se sagledao utjecaj neke procesne veličine na kinetičke parametre nukleacije neophodno je ispitati utjecaj te veličine na širinu metastabilne zone pri različitim brzinama hlađenja. U ovom radu ispitan je utjecaj amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone, kao i na kinetičke parametre nukleacije dinatrijevog tetrahidrata dekahidrata (boraksa). Ispitivanja su se provela pri četiri amplitude ultrazvuka od 0 do 30 % te četiri brzine hlađenja matične otopine od 4 do 10 °C h<sup>-1</sup>. Dinatrijev tetrahidrat dekahidrat, sol je borne kiseline, poznatija pod komercijalnim nazivom, boraks. Kako boraks ima veliku i široku primjenu potrebno proizvesti kristale definiranih karakteristika za njihovu naknadnu namjenu. Na temelju eksperimentalnih istraživanja u ovom radu određen je utjecaj primjenjenih procesnih varijabli na kinetičke parametre, brzina nukleacije te svojstva dobivenog kristalnog produkta.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Kristalizacija

### 1.2. Pokretačka sila kristalizacije

Kristalizacija iz otopine odigrava se u dva koraka. Prvi korak je nukleacija, tj. izdvajanje čvrste faze iz homogene otopine, dok drugi korak obuhvaća rast nastalih nukleusa, odnosno kristala. Odnos brzine nukleacije i rasta kristala određuje važna svojstva proizvoda, kao što su oblik te raspodjela veličina kristala [1, 2].

Kako bi se shvatio proces kristalizacije potrebno je jasno definirati njezinu pokretačku silu kao i termodinamičko stanje sustava u kojem ona započinje, odnosno završava. Kada se neka čvrsta tvar otapa u kapljevitosti nastaje homogena smjesa, tj. otopina. Pri određenoj temperaturi kada koncentracija otopljene tvari dosegne maksimalnu vrijednost, otopina je zasićena, a njezin sastav definiran je topljivošću. Topljivost osim o prirodi same tvari, najviše ovisi o temperaturi i u većini slučajeva, raste s povećanjem temperature [1]. Pokretačka sila kristalizacije je prezasićenost otopine. Kako prezasićene otopine nisu u ravnoteži, u nastojanju da ju postignu, one kristaliziraju [1].

Pokretačka sila kristalizacije je prezasićenost otopine. Kako prezasićene otopine nisu u ravnoteži, u nastojanju da ju postignu, one kristaliziraju [1].

U dvokomponentnom sustavu s dvije koegzistirajućefaze, čvrstom i kapljevitom, uz pretpostavku da jedna komponenta kristalizira, termodinamički uvjet za izobarnu ravnotežu može se izraziti kao jednakost kemijskih potencijala komponente  $I$  u obje faze [3]:

$$\mu_1' = \mu_1'' \quad (1)$$

gdje je:

$\mu$  kemijski potencijal komponente  $I$  u kapljevitosti (') odnosno u čvrstoj (') fazi.

Pokretačka sila procesa kristalizacije ili otapanja proizlazi iz razlike kemijskog potencijala otopljene tvari u otopini i kemijskog potencijala koji bi ta tvari mala u stanju ravnoteže. U prezasićenim uvjetima, pri danoj temperaturi, kemijski potencijal otopljene tvari proporcionalan je afinitetu,  $a$ , te tvari u otopini i iznosi [1]:

$$\mu_1(T) = \mu_{aq}^0(T) + RT \ln(a_1) \quad (2)$$

Shodno tome, u stanju ravnoteže odnosno u zasićenoj otopini, kemijski potencijal otopljene tvari iznosi:

$$\mu_1^*(T) = \mu_{aq}^*(T) + RT\ln(a_1^*) \quad (3)$$

Kristalizacija će se dogoditi onda kada je kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini veći od kemijskog potencijala tvari u stanju ravnoteže, odnosno u zasićenoj otopini. Ova razlika kemijskih potencija zapravo predstavlja prezasićenost [1]:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^* = RT\ln\frac{a}{a^*} = RT\ln\frac{c}{c^*} = RT\ln S \quad (4)$$

gdje je:

$\Delta\mu_1$  – razlika kemijskih potencijala, tj. pokretačka sila kristalizacije, [J mol<sup>-1</sup>],

$\mu_1$  – kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini, [J mol<sup>-1</sup>],

$\mu_1^*$  – kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u zasićenoj otopini, [J mol<sup>-1</sup>],

$a_1$  – aktivitet kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini, [/],

$a^*$  – aktivitet kristalizirajuće tvari u zasićenoj otopini, [/],

$f$  – koeficijent aktiviteta, [/],

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

$c^*$  – topljivosti soli pri promatranoj temperaturi, [kmol m<sup>-3</sup>],

$S$  – stupanj zasićenosti matične otopine, [/].

S obzirom da je kemijski potencijal veličina koju nije jednostavno izmjeriti, pokretačka sila procesa kristalizacije češće se izražava preko prezasićenosti. Osim stupnjem zasićenosti,  $S$ , prezasićenost se još izražava kao apsolutna prezasićenost,  $\Delta c$ ,

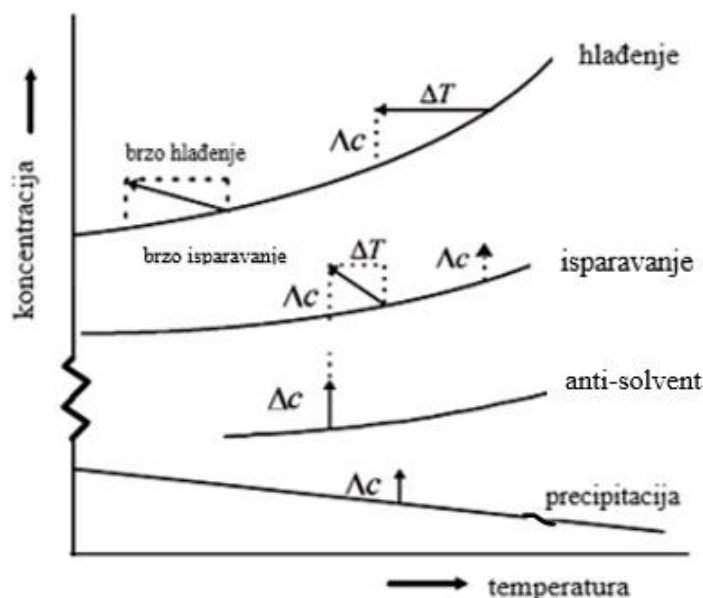
$$\Delta c = c - c^* \quad (5)$$

Relativna prezasićenost otopine,  $\sigma$ , predstavlja omjer apsolutne prezasićenosti i topljivosti pri promatranoj temperaturi:

$$\sigma = \frac{(c - c^*)}{c^*} = S - 1 \quad (6)$$

S obzirom na način postizanja prezasićenosti (slika 1) postoje četiri osnovne metode kristalizacije:

1. kristalizacija hlađenjem (tj. uz promjenu temperature),
2. kristalizacija isparavanjem otapala,
3. kristalizacija uvođenjem anti-solventa,
4. kristalizacija uz kemijsku reakciju.



Slika 1. Metode stvaranja prezasićenosti pri procesu kristalizacije [3].

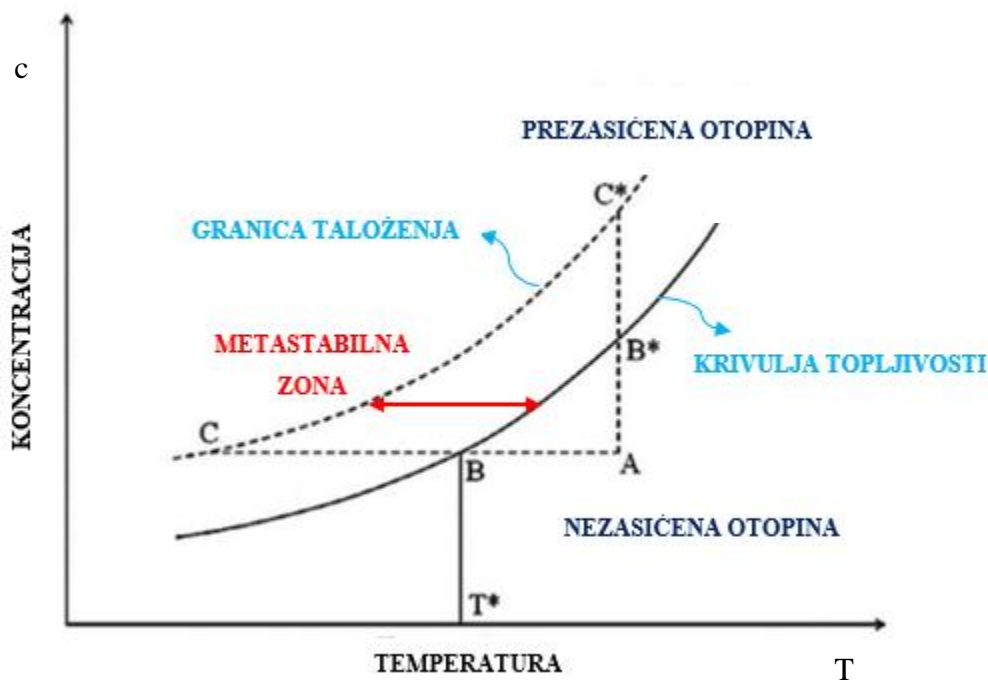
Najčešće korištena metoda za postizanje prezasićenosti je promjena temperature, odnosno hlađenje matične otopine, budući da topljivost većine soli opada snižavanjem temperature. Ova metoda se koristi uglavnom za jako topljive tvari ( $c^* > 0,2 \text{ g g}^{-1}$ ). Isparavanje otapala se koristi kada se topljivost ne mijenja značajno s temperaturom i kada se radi o otopinama čije je otapalo nevodeno i ima relativno visok tlak para. Stvaranje prezasićenosti promjenom sastava otapala podrazumijeva dodavanje određenog otapala (anti-solvent) u kojem je kristalizirajuća tvar

manje topljiva. Posljednja metoda postizanja stanja prezasićenosti je precipitacija, odnosno kemijska reakcija dviju tvari koje tvore teško topljivu sol okarakteriziranu konstantom produkta topljivosti. U ovom slučaju budući da se prilikom miješanja dviju komponenti konstanta produkta topljivosti brzo prekorači, otopina postaje prezasićena te dolazi do kristalizacije. Izbor metode za postizanje prezasićenosti tvari također ovisi o željenim svojstvima produkta kristalizacije kao i ekonomskim aspektima [1, 3].

### 1.3. Metastabilna zona

Prezasićene otopine su okarakterizirane postojanjem metastabilne zone koja predstavlja područje prezasićenosti unutar kojeg je mala vjerojatnost da će doći do nukleacije. Naime, u ovoj zoni otopina izgleda stabilno, no termodinamički gledano ona je nestabilna zbog prezasićenosti. Pri promatranim procesnim uvjetima povećanjem prezasićenosti otopine iznad one u metastabilnoj zoni dolazi do spontane nukleacije [4].

Na slici 2 prikazan je dijagram čvrsto-kapljevito koji se odnosi na sol čija topljivost raste s porastom temperature. U području desno od krivulje topljivosti neće doći do kristalizacije jer je otopina nezasićena. Krivulja topljivosti predstavlja koncentraciju zasićene otopine, dok granica taloženja predstavlja temperature i koncentracijske uvjete pri kojima će doći do spontane nukleacije. Lijevo od granice taloženja je nestabilna zona, odnosno područje prezasićenosti u kojem dolazi do nekontrolirane spontane nukleacije. Područje između granice taloženja i granice topljivosti je metastabilna zona.



Slika 2. Dijagram čvrsto kapljevito s prikazom metastabilne zone.

Da bi se kristalizirala otopljena tvar čija je početna koncentracija predstavljena točkom  $A$  u  $c$ - $T$  dijagramu, potrebno je prevesti sustav u stanje neravnoteže. To se postiže smanjenjem temperature sustava (isprekidana linija  $A$ - $B$ - $C$ ). U tom slučaju kristalizacija će započeti kad sustav dosegne točku  $C$  na granici taloženja, gdje započinje spontana nukleacija. Druga metoda kristalizacije je mijenjanjem stanja sustava kroz točke  $A$ - $B^*$ - $C^*$ . To se postiže izotermnim isparavanjem otapala ili dodavanjem drugog otapala u kojem otopljena tvar ima nižu topljivost [5].

Širina metastabilne zone ima velik utjecaj na mehanizam i brzinu nukleacije, a može se definirati kao [6]:

- maksimalno postignuto pothlađenje, tj. razlika temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja

$$\Delta T_{\max} = T_z - T^* \quad (7)$$

gdje je:

$\Delta T_{\max}$  - maksimalno postignuto pothlađenje, [°C],

$T_z$  - temperatura zasićene otopine, [°C],

$T^*$  - temperatura pri kojoj su se pojavili prvi nukleusi, temperatura nukleacije, [°C],

- maksimalno postignuta prezasićenost, tj. razlika koncentracija na krivulji topljivosti i granici taloženja

$$\Delta c_{\max} = c_z - c^* \quad (8)$$

gdje je:

$\Delta c_{\max}$  - maksimalno postignuta prezasićenost otopine, [kmol m<sup>-3</sup>],

$c_z$  - koncentracija zasićene otopine, [kmol m<sup>-3</sup>],

$c^*$  - koncentracija zasićene otopine pri temperaturi nukleacije,  $T^*$ , [kmol m<sup>-3</sup>].

Širina metastabilne zone ovisi o položaju, tj. udaljenosti između krivulje topljivosti i granice taloženja u  $c$ - $T$  dijagramu. Dok je pozicija krivulje topljivosti uglavnom stalna, pozicija granice taloženja, a time i širina metastabilne zone ovise o procesnim uvjetima. Na navedenu veličinu utječu brojni čimbenici, a kao najvažniji ističu se brzina hlađenja matične otopine, temperatura zasićenja, prisutnost nečistoća u otopini, miješanje i ultrazvučno djelovanje.

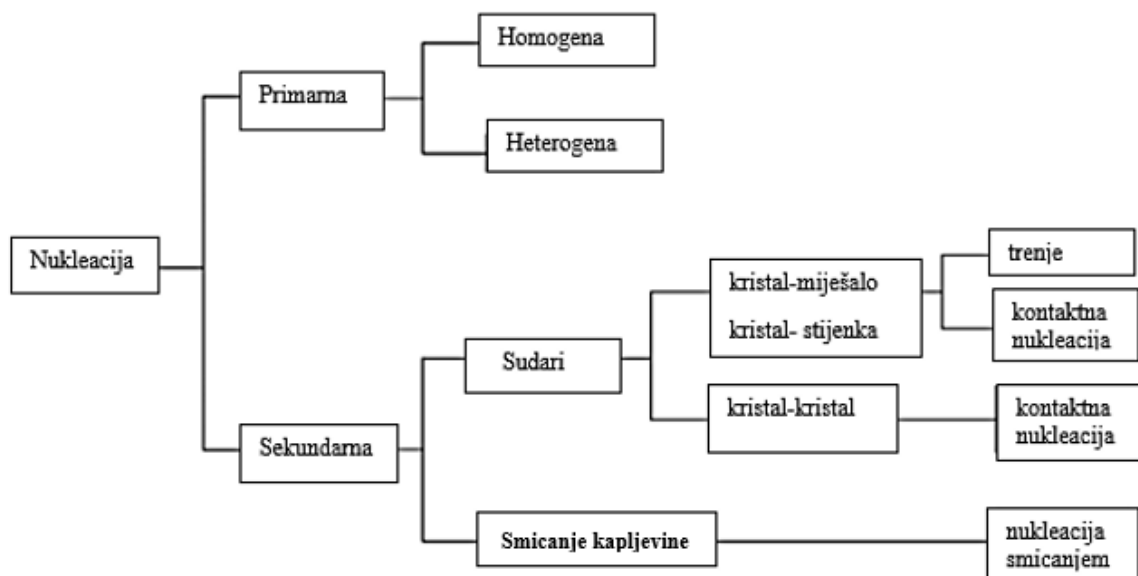
Kontrolu brzine nukleacije i brzine rasta kristala moguće je ostvariti tek poznavanjem širine metastabilne zone i odabirom koncentracijskih i temperaturnih uvjeta unutar metastabilne zone tijekom procesa kristalizacije. Na taj način se mogu postići optimalni procesni uvjeti za dobivanje kristala poželjnih karakteristika [2]. Pri vrlo visokim prezasićenostima kristali često rastu dendritski i smanjene su čistoće zbog inkluzije matične otopine. S druge strane, iako provedba kristalizacije blizu krivulje topljivosti procesa rezultira sporim rastom kristala visoke čistoće to nije uvijek prihvatljivo s ekonomskog aspekta. Smanjena brzina rasta kristala zahtijeva vrlo dugo zadržavanje kristala u sustavu, odnosno produženo trajanje procesa. Zbog toga se u industrijskoj kristalizaciji često treba prihvaćati kompromis između kvalitete proizvoda i ekonomske učinkovitosti. Prema općem pravilu kristalizatori trebaju raditi otprilike po sredini metastabilne zone [7].



## 1.4. Nukleacija

Nukleus se može definirati kao minimalna količina nove faze sposobne za neovisno postojanje [8], a njihovo zdvajanje iz matične otopine naziva se nukleacija. Ovaj korak, kako je prethodno navedeno, predstavlja prvi te ujedno energetski najzahtjevniji korak procesa kristalizacije [1].

Postoje dvije vrste nukleacije, primarna i sekundarna (*slika 3*). Primarna nukleacija događa se u odsutnosti drugih kristalnih struktura u sustavu, dok se sekundarna nukleacija događa kada su prisutni kristali u sustavu nastali primarnom nukleacijom ili su uneseni cijepljenjem matične otopine [5]. Ako otopina nema čvrstih nečistoća i nije u kontaktu s površinom (npr. spremnika) koja može inducirati nukleaciju, primarna nukleacija će biti homogena, dok će u prisutnosti stranih čestica doći do heterogene nukleacije [9, 10]. Nečistoće osim što mogu ubrzati, mogu i inhibirati nukleaciju, ovisno o međufaznoj napetosti na granici faza nečistoća/ matična otopina [5].



Slika 3. Klasifikacija nukleacije [5].

## 1.4.1. Homogena nukleacija i promjena Gibbsove energije

Primarna nukleacija najčešće se opisuje klasičnom teorijom nukleacije (*engl.* Classical nucleation theory, CNT). Termodinamički opis ovog procesa razvio je krajem 19. stoljeća Gibbs, koji je definirao da je ukupna promjena Gibbsove energije,  $\Delta G_{\text{uk}}$ , između tvari koja kristalizira i te tvari otopljene u matičnoj otopini jednaka zbroju promjena slobodne energije površine,  $\Delta G_s$ , i promjena slobodne energije volumena,  $\Delta G_v$  [11] :

$$\Delta G_{\text{uk}} = \Delta G_s + \Delta G_v = 4r^2\pi \cdot \gamma_m + \frac{4 \cdot r^3\pi}{3} \cdot \Delta G_v \quad (9)$$

gdje je :

$\Delta G_{\text{uk}}$  – ukupna promjena slobodne energije pri nukleaciji, [J],

$\Delta G_s$  – promjena slobodne energija površine, [J],

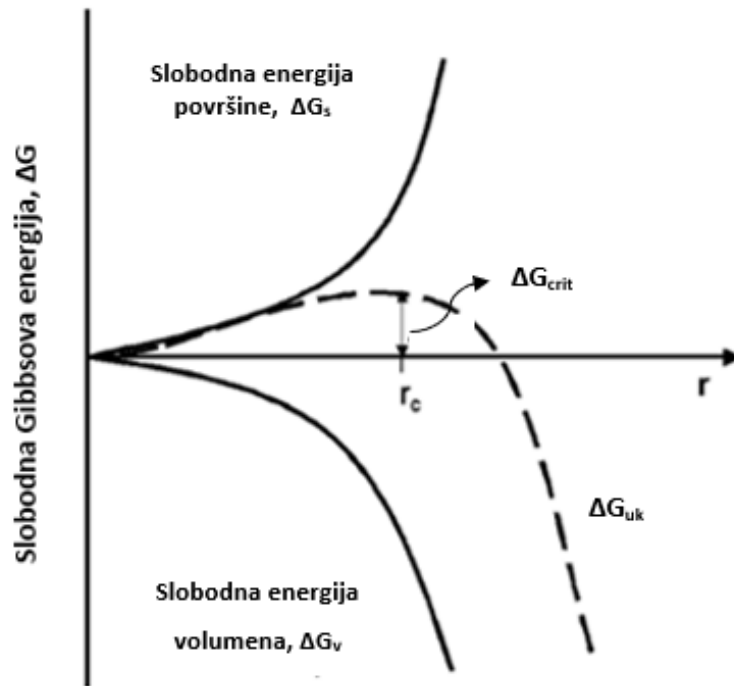
$\Delta G_v$  – promjenaslobodne energije po molarnom volumenu nastale čvrste faze, [J],

$A$  – površina nastalog nukleusa, [m<sup>2</sup>],

$\gamma_m$  – međufazna napetost, [J m<sup>-2</sup>],

$r$  - polumjer nukleusa, [m].

Prvi član desne strane jednadžbe (9) odnosno slobodna energija površine, uvijek je pozitivna i proporcionalna  $r^2$ . Ona ukazuje na povećanje međufazne napetosti u sustavu. Naime, s povećanjem veličine nakupine, odnosno nukleusa ili kristala međufazna površina raste, a s njom i promjena Gibbsove energije površine. Pozitivan predznak ovog člana Gibbsove energije ukazuje da povećanje površine nije spontan proces. Drugi član predstavlja slobodnu energiju volumena koja je potrebna za faznu transformaciju. U ovoj energiji je sadržana entalpija promjene faze iz kapljevitosti u čvrstu ( $\Delta H_{\text{kristalizacije}}$ ) koja je negativna i proporcionalan  $r^3$ . Na slici 4 prikazana je ovisnost promjene pojedine Gibbsove energije o polumjeru nukleusa ( $r$ ). Promjena  $\Delta G_{\text{uk}}$  ima maksimalnu vrijednost pri  $\Delta G_{\text{crit}}$ , pri kojoj veličina nakupine dosegne kritični radijus,  $r_{\text{crit}}$ , a predstavlja energiju aktivacije potrebnu za nastajanje čvrste faze u sustavu, tj. nukleusa kritične veličine. Nakupine manje od kritične veličine su nestabilne i otapat će se, dok će nakupine veće od ove veličine biti stabilni nukleusi koji spontano rastu [12].



Slika 4. Dijagram slobodne energije za homogenu nukleaciju koji pokazuje kritičnu veličinu jezgre [11].

Prema klasičnoj teoriji nukleacije, stabilna brzina nukleacije, ( $B$ ), koja je jednaka broju nukleusa nastalih u jedinici vremena po jedinici volumena, izražava se izrazom u obliku Arrheniusove jednadžbe [5, 11]:

$$B = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_m^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (10)$$

gdje je:

$A$  – faktor čija je teorijska vrijednost  $10^{27}$  nukleusa [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ],

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

$k$  - Boltzmannova konstanta, [ $\text{JK}^{-1}$ ],

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

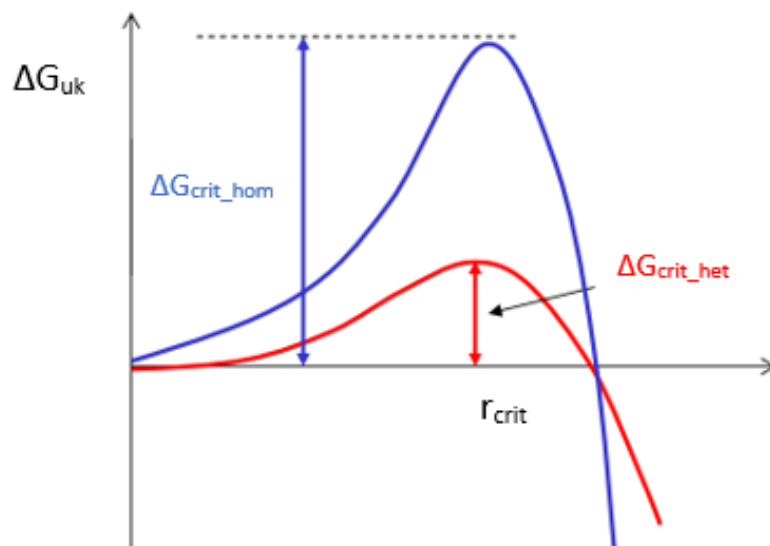
$\gamma_m$  - međufazna napetost, [ $\text{Nm}^{-2}$ ],

$S$  - stupanj zasićenosti, [ ]

S teorijskog aspekta, povećanje stupnja zasićenosti  $S$  i smanjenje temperature  $T$  uzrokovat će povećanje brzine nukleacije,  $B$ . Međutim, eksperimentalno je dokazano da postoji maksimalni iznos prezasićenosti i minimalna temperatura koja može ubrzati nukleaciju inače naveden veličina mogu proces i inhibirati [5, 12]. Nukleacija se gotovo uvijek događa na površini, kao što je površina nečistoća, ili stijenke posude u kojoj se provodi kristalizacija, kao i na međupovršini između dviju različitih faza [10, 11]. Stoga je nukleacija iz homogene matične otopine najčešće heterogena, a u literaturi postoji samo nekoliko eksperimentalno dokazanih primjera homogene nukleacije [13, 14].

## 1.4.2. Heterogena nukleacija

S obzirom na to da prisutnost stranih čestica u sustavu katalizira heterogenu nukleaciju tako su jednadžbe koje opisuju heterogenu nukleaciju izvedene iz onih koje opisuju primarnu homogenu nukleaciju, uzimajući pri tomu obzir i smanjenje energije aktivacije uslijed katalitičkog djelovanja stranih čestica. Ukoliko se uspoređi promjena ukupne slobodne Gibbsove energije koja prati proces homogene i heterogene nukleacije (*slika 5*) može se uočiti da je iznos  $\Delta G_{\text{crit}}$  značajno manji kod heterogene nukleacije,  $\Delta G_{\text{crit\_het}}$ . Ovo ukazuje na nižu energiju aktivacije ovog procesa, odnosno činjenicu da se heterogena nukleacija odvija pri nižim prezasićenostima u odnosu na homogenu nukleaciju, jer prisutne nečistoće smanjuju vrijednost energije aktivacije [1].

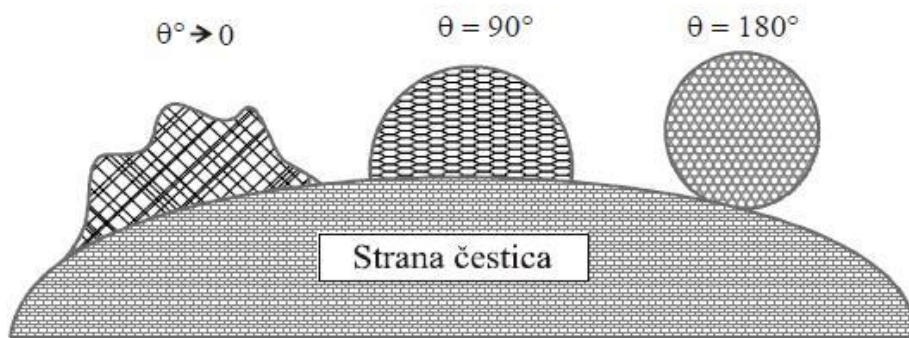


*Slika 5.* Usporedba Gibbsove energije potrebne za homogenu i heterogenu nukleaciju [15].

Izraz za određivanje promjene Gibbsove energije heterogene primarne nukleacije predložio je Walton [6, 16]

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}} \cdot f = \Delta G_{\text{hom}} \frac{(2 \cdot \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (11)$$

gdje drugi član desne strane jednadžbe predstavlja korekcijski faktor,  $f$ , koji opisuje smanjenje Gibbsove energije pri izdvajanju nukleusa na površini strane čestice, a u kojem  $\theta$  predstavlja kut kvašenja strane čestice matičnom otopinom.



Slika 6. Kutovi kvašenja strane čestice matičnom otopinom [17].

Na slici 6 prikazani su kutovi kvašenja stranih čestica matičnom otopinom, za vrijednosti kuta  $0 < \theta < 180$ , nukleacija započinje pri nižoj vrijednosti  $\Delta G_{\text{het}}$  budući da je slobodna energija za heterogenu nukleaciju manja od one potrebne za homogenu nukleaciju. Kada nema kvašenja strane čestice, vrijedi  $\theta = 180^\circ$ , ukupna slobodna energija nukleacije je jednaka onoj potrebnoj za homogenu ili spontanu nukleaciju. Kod potpunog kvašenja čestica,  $\theta = 0^\circ$ , slobodna energija nukleacije jednaka je nuli, a događa se kod cijepljenja prezasićene otopine kristalima, odnosno ne dolazi do nukleacije, nego do porasta veličine kristala koji su uneseni cijepljenjem [16, 6].

### 1.4.3. Sekundarna nukleacija

Sekundarna nukleacija je rezultat prisutnosti matičnih kristala iste otopljene tvari u prezasićenoj otopini. Ovi kristali imaju katalizatorski učinak na fenomen nukleacije, pa se nukleacija događa pri nižoj prezasićenosti nego što je potrebno za spontanu nukleaciju. Iako se intenzivno istraživala sekundarna nukleacija, mehanizmi i kinetika još uvijek su nepotpuno razjašnjeni [1].

Ona se predstavlja kroz nekoliko mehanizama, od kojih su najzastupljeniji [1]:

1. površinska sekundarna nukleacija odigrava se uz površinu prisutnih kristala u prezasićenim otopinama. Sekundarni nukleusi nastaju u prezasićenoj otopini na površini kristala tijekom rasta primarno nastalih ili zbog smanjene energije aktivacije za početak nukleacije,
2. kontaktna nukleacija se događa uslijed sudara kristal-kristal, kristal–stijenka te kristal-miješalo. Sudar kristala s kontaktnim materijalom dovodi do mikroabrazije (oštećenja površine kristala) što rezultira stvaranjem sekundarnih nukleacijskih mjesta,
3. pri visokim razinama prezasićenosti nastaju igličasti ili dendritični kristali koji se lako fragmentiraju te u prezasićenoj otopini i predstavljaju sekundarne nukleuse.
4. pri velikim brzinama miješanja, makroabrazija kristala rezultira fragmentima koji kada su manji od 10  $\mu\text{m}$  predstavljaju sekundarne nukleuse koji u otopini nastavljaju svoj rast.

Ukoliko je cilj dobiti veće kristale, potrebno je izbjegavati sekundarnu nukleaciju budući da se procesom sekundarne nukleacije dobiva veliki broj manjih kristala.

### 1.5. Rast kristala

Nakon formiranja nukleusa u prezasićenoj otopini, oni nastoje postići stanje veće stabilnosti što dovodi do porasta njihove veličine. Prema difuzijsko-integracijskoj teoriji rast kristala se odigrava kroz dvije sljedbene faze:

1. U prvoj fazi odvija se prijenos molekula (iona) otopljene tvari iz otopine kroz difuzijski sloj do adsorpcijskog sloja koji se nalazi uz površinu rastućeg kristala, što se opisuje izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A_c \cdot (c - c_i) \quad (12)$$

gdje je:

$k_d$  - koeficijent prijelaza tvari određen debljinom difuzijskog graničnog sloja i difuzivnošću tvari,

$A_c$  – površina kristala,

$c - c_i$  – pokretačka sila, razlika koncentracija otopljene tvari u masi otopine i na granici adsorpcijskog sloja.

2. U drugoj fazi se molekule ili ioni u adsorpcijskom sloju dehidratiziraju/ desolvatiziraju te se ugrađuju na površinu kristala na onom mjestu gdje će za to biti potrebna najmanja energija (spontano se ugrađuju), prema izrazu:

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A_c \cdot (c_i - c^*) \quad (13)$$

gdje je:

$k_r$  - konstanta brzine procesa ugradnje molekula (iona) na površinu kristala,

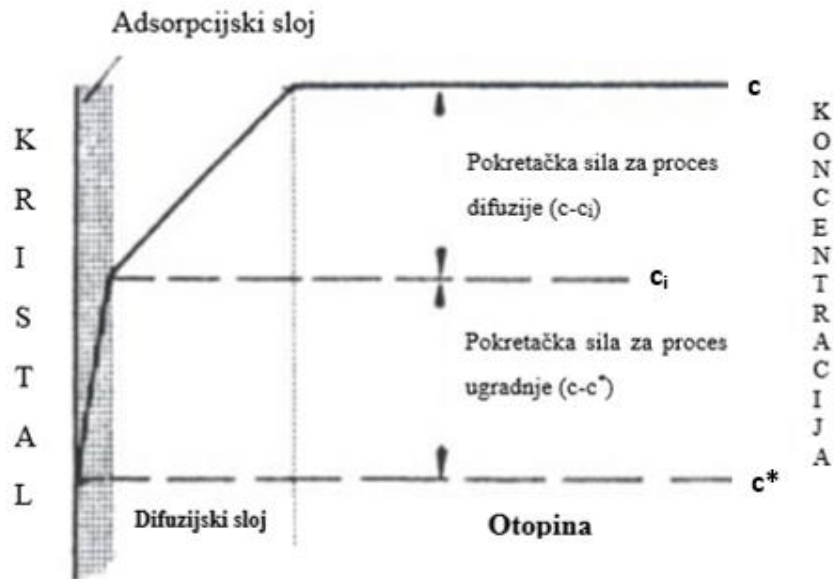
$c_i - c^*$  - pokretačka sila, razlika koncentracije otopljene tvari na granici adsorpcijskog sloja i topljivosti pri promatranoj temperaturi.



Ukupna brzina rasta kristala dobiva se zbrajanjem dvaju prethodnih izraza:

$$\frac{dm}{dt} = K_G \cdot A_C \cdot (c - c^*) \quad (14)$$

gdje je  $K_G$  koeficijent ukupnog rasta kristala,  $\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}$



Slika 7. Shematski prikaz difuzijsko- integracijskog rasta kristala [18].

### 1.6. Dinatrijev tetraborat dekahidrat (borax)

Borax je prirodni mineral kemijske formule  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  poznat kao natrijev borat, natrijev tetraborat ili dinatrijev tetraborat. Boraks je poznat i pod nazivom tinkal, što dolazi od sansrtske riječi za pojam „mineral“ [19].



Slika 8. a) Boraks u prahu b) kristali boraksa

Ležišta boraksa se nalaze u isušanim riječnim koritima, a kao ruda relativno je jeftin. Može se sintetizirati iz drugih spojeva bora. Nalazišta boraksa su uglavnom u Turskoj, Kaliforniji i drugim dijelovima SAD-a, kao i u pustinji Atacama u Čileu i Tibetu [18, 19].

Boraks se na sobnoj temperaturi nalazi u obliku bijele kristalne tvari, lako je topljiv u vodi, i sol je čija topljivost raste porastom temperature te se najčešće dobiva procesom šaržne prekrystalizacije hlađenjem rude tinkala ili pak kontinuiranom vakuum kristalizacijom iz rude kernita [18]. Boraks ima široku primjenu, koristi se za proizvodnju borosilikatnog stakla otpornog na toplinu, poznatog mnogima pod robnom markom "Pyrex" te je polazni materijal za pripremu drugih spojeva bora. Oko 10 % američkog boraksa troši se u deterđentima i izbjeljivačima, a postotak je još veći u Europi. Boraks može doprinijeti omekšavanju tvrde vode vezivanjem kalcijevih iona, a ima i pufersko djelovanje. Neophodan je u malim količinama za rast biljaka; te je jedan od 16 esencijalnih hranjivih sastojaka.

## **1.7. Ultrazvuk**

Ultrazvučni val definira se kao "nečujni zvuk visoke frekvencije za čovjeka" čija frekvencija općenito prelazi 20 kHz. Ultrazvuk se u prirodi pojavljuje uz zvučne valove, dok se umjetno može proizvesti ultrazvučnim generatorima, odnosno pretvorbom drugih oblika energije u energiju ultrazvučnih valova, pomoću magnetrostrikijskih i piezoelektričnih pretvarača.

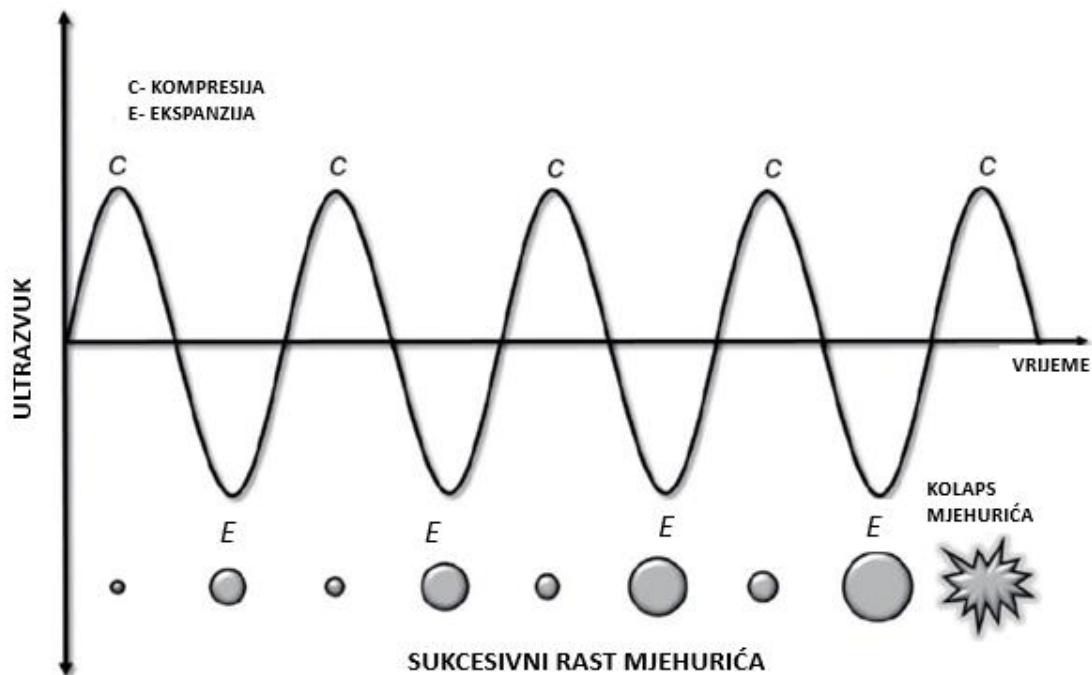
Kod magnetrostrikijskih pretvarača jezgra se sastoji od materijala poput nikla, kobalta ili feritakoji imaju svojstva magnetrostrikijske. Prilikom izlaganja ovih materijala magnetskom polju dolazi do promjene dimenzija materijala. Kada je jezgra omotana zavojnicom, koja inducira magnetsko polje nakon što se na nju dovede električni signal određene frekvencije, dolazi do titranja istom frekvencijom pri čemu se stvaraju vibracije, odnosno ultrazvučni valovi. Magnetrostrikijski pretvarači imaju ograničenje u odnosu na piezoelektrične, budući da ne mogu djelovati u cijelom zvučnom području, nego samo u području ispod 100 kHz [20].

Piezoelektrični materijali izloženi određenom fizičkom (mehaničkom) naprezanju električki polariziraju, odnosno materijal inducira napon kada se na njega primjenjuje tlak ili naprezanje što se naziva piezoelektrični efekt. Takvi materijali također imaju svojstvo deformacije prilikom izloženosti električnom polju, što se naziva obrnuti piezoelektrični efekt [20]. Kvarc je primjer prirodnih piezoelektričnih kristala, dok su Rochelleove soli te dikalijev tartarat primjeri umjetnih kristala.

Sonokristalizacija je operacija koja se temelji na korištenju ultrazvuka pri nastajanju kristala željenih granulometrijskih svojstava. Prednosti korištenja ultrazvuka pri kristalizaciji su proučavane od početka 20. stoljeća, međutim intenzivnija istraživanja su započela posljednjih dvadeset godina s razvojem instrumenata koji omogućavaju fino podešavanje ultrazvučnih parametara poput amplitude snage ultrazvuka i frekvencije [5, 21].

Među različitim vrstama laboratorijskih instrumenata za emitiranje ultrazvučnih valova najčešće su korištene ultrazvučne kupke te kristalizator s uronjenom sondom. Oba obično rade pri konstantnoj frekvenciji ovisno o vrsti pretvarača, koja obično iznosi 20 kHz za sustave sondi odnosno 40 kHz za kupke. Učinkovitost kavitacije u sondi je veća od ultrazvučne kupke jer one mogu unijeti značajno veću snagu ultrazvuka u sustav [22].

Djelovanjem ultrazvuka na matičnu otopinu dolazi do pojave ultrazvučne kavitacije (slika 9). Naime, kada se ultrazvučni valovi šire kroz kapljevinu, dolazi do nastajanja izmjeničnih ciklusa niskog i visokog tlaka, tj. ciklusa kompresije i ekspanzije. U ciklusu niskog tlaka formiraju se kavitacijski mjehurići [23]. Mjehurići nastali u ciklusu niskog tlaka (podtlaka), uslijed djelovanja zvučnih valova oscilirajućeg tlaka, rastu sve dok ne dosegnu aktivnu veličinu, nakon koje dožive inercijski kolaps, odnosno implodiraju [5, 23]. Prilikom kolapsa mjehurića dolazi do kompresije plinova i para unutar mjehurića čime se stvaraju visok tlak (do desetke GPa) i visoka temperatura (do desetke tisuća K), kao i udarni valovi, mikromlazovi i mikroturbulencije [23]. Pri tome, intenzitet kolapsa, veličina aktivnog mjehurića i populacija mjehurića pri aktivnoj veličini ovisit će o snazi i frekvenciji ultrazvuka te o svojstvima otopine. Kavitacijski mjehurići koji prolaze kroz ponavljajući inercijski kolaps klasificiraju se kao stabilni kavitacijski mjehurići, dok se mjehurići koji kratko traju ili kolabiraju u nekoliko akustičnih ciklusa nazivaju prolazni kavitacijski mjehurići. Općenito je dokazano da su kavitacijski mjehurići nastali pri višim frekvencijama stabilni, dok je pri nižim frekvencijama kavitacija prolazna [5, 24, 25].



Slika 9. Ultrazvučna kavitacija [27].

### 1.7.1. Utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju

Pojedina istraživanja su pokazala da širenjem ultrazvuka kroz matičnu otopinu dolazi do smanjenja vremena indukcije i metastabilne zone, odnosno ubrzavanja početka nukleacije. Dakle, ultrazvuk može inducirati primarnu nukleaciju u otopinama pri mnogo nižim razinama prezasićenosti od onih u sustavima bez ultrazvuka [28, 29]. Također, proces sonokristalizacije je uglavnom rezultirao kristalima manjih veličina i uže raspodjele veličina u usporedbi s konvencionalnom kristalizacijom. Nadalje je utvrđeno da ultrazvučno zračenje može uzrokovati fragmentaciju prisutnih kristala uslijed sudara i/ili sonofragmentacije, odnosno potaknuti pojavu sekundarne nukleacije [30]. Primjena ultrazvuka također poboljšava prijenos tvari i održava homogenost sustava, posebno u šaržnim procesima [31].

Općenito, sonokristalizacija pruža mnoge prednosti u odnosu na tradicionalne metode kristalizacije kao što su [32]:

1. skraćeno vrijeme indukcije usljed ultrazvučnog djelovanja koje snižava energiju aktivacije potrebnu za primarnu nukleaciju,
2. sužavanje širine metastabilne zone, odnosno pojava nukleacije pri nižim razinama prezasićenosti,
3. povećana brzina rasta kristala jer ultrazvučno zračenje povećava prijenos otopljene tvari do površinu kristala,
4. smanjena aglomeracija usljed kavitacijskih udarnih valova koji razdvajaju udružene kristale,
5. prilagođena raspodjela veličine kristala; pulsno ultrazvučno djelovanje pogoduje dobivaju velikih kristala, dok kontinuirano insoniranje rezultira kristalima malih veličina,
6. uska raspodjela veličine kristala,
7. vrlo ponovljiva i predvidljiva svojstva kristalnog produkta.

Kristalizacija se temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije, ali značajno ovisi i o vrsti tvari koja kristalizira, zbog čega je potrebno intenzitet utjecaja ultrazvuka na svaku sol posebno ispitati.

### 1.7.2. Mehanizmi sonokristalizacije

Visokoenergetski kolaps kako prolaznih tako i stabilnih mjehurića može rezultirati istovremenim generiranjem tzv. lokalnih vrućih točaka, lokaliziranih visokih tlakova, udarnih valova, akustičnih strujanja, mikromlazova, sonoluminiscencije te radikala [12, 19, 52]. S obzirom na to da se ovi učinci javljaju istodobno otežano je utvrđivanje utjecaja svakog pojedinog na početak nukleacije. O mehanizmima koji stoje iza sonokristalizacije još uvijek se raspravlja te je teško doći do univerzalnog zaključka. Teorija segregacije (*engl.* Segregation theory) i teorija žarišnih točaka (*engl.* Hot-Spot theory) dvije su najčešće korištene teorije u razjašnjavanju utjecaja ultrazvuka na sonokristalizaciju [5, 33].

Teorija segregacije temelji se na fenomenu “difuzije tlaka”, mehaničkog efekta uzrokovanog visokim gradijentima tlaka. U početnoj prezasićenoj otopini u sustavu su prisutne molekule otopljene tvari. Prilikom djelovanja ultrazvuka, u otopini nastaju kavitacijski mjehurići, a budući da su molekule otopljene tvari male, tj. nakupine niske gustoće, na njih ne djeluju inercijske sile te one u kapljevinu lebde, gibanje kavitacijskih mjehurića ih ne odvaja te one ostaju blizu površine mjehurića. S povećanjem prezasićenosti molekule počinju stvarati nakupine koje se nagomilavaju na površini mjehurića. Tijekom oscilacijskog rasta mjehurića, nakupine na njegovoj površini se povećavaju zbog smanjene mogućnosti otapanja u matičnoj otopini te dosežu veličinu stabilnog nukleusa ranije, pri nižoj prezasićenosti sustava. Kada dostignu kritičnu veličinu, tj. postanu čestice visoke gustoće, izdvajaju se iz zone kavitacijskog mjehurića u masu [5]. Kao posljedica navedenog, nukleacija se javlja ranije u odnosu na sustave bez djelovanja ultrazvuka [34].

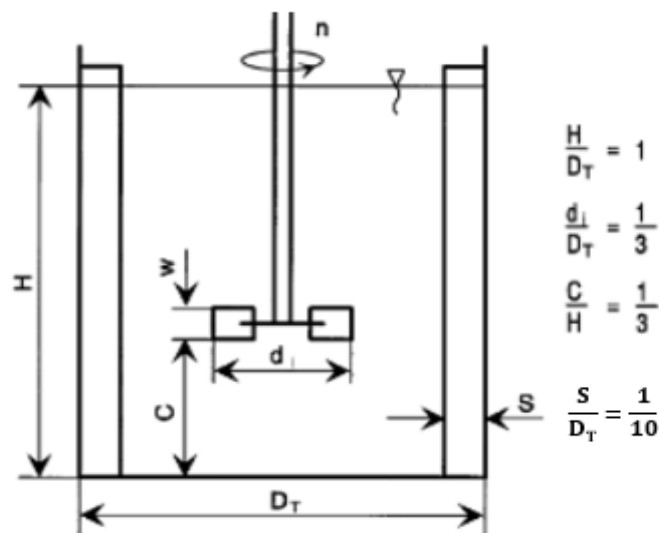
Teorija žarišnih točaka temelji se na vrućim zonama koje nastaju zbog koncentriranja kinetičke energije u mjehuriću koji implodira. U vrućim zonama zabilježene su temperature više od 2000 K u kapljevitostoj fazite više od 5000 K u plinovitoj fazi, a brzine hlađenja su reda veličine  $10^9$  K/s [35]. Lokalizirani temperaturni skok mijenja razinu prezasićenosti, a energija oslobođena tijekom kolapsa omogućuje prevladavanje energetske barijere nukleacije. Ova teorija raniji početak nukleacije pripisuje utjecaju navedenih efekata nastalih pri imploziji mjehurića.

### 1.8. Suspendiranje (miješanjem u sustavima čvrsto-kapljevito)

Suspendiranje se često upotrebljava za ubrzavanje niza procesa kao što su procesi otapanja, kristalizacije, adsorpcije te kemijske reakcije između čvrste i kapljevite faza.

Obično se provodi suspendiranje tzv. sedimentirajućih čestica, odnosno onih čestica koje imaju veću gustoću od gustoće kontinuirane faze, čime se nastoji ostvariti podizanje čestica s dna posude za miješanje. Često je potrebno izvršiti i suspendiranje plutajućih čestica koje imaju manju gustoću od kontinuirane faze te se suspendiranjem nastoji postići ugradnja čestica s površine u masu kapljevine. U oba slučaja miješanjem se povećava homogenost suspenzije.

Prilikom operacije miješanja vrlo je bitna geometrija sustava koju u prvom redu određuje tip miješala, ali i sama posuda za miješanje. Standardnom konfiguracijom smatra se „Rushtonova“ miješalica (slika 10), pri čemu je visina stupca kapljevine jednaka promjeru posude za miješanje, promjer miješala je jednak trećini promjera posude, a posuda sadrži četiri razbijala virova definiranih dimenzija ( $\beta/d_T = 1/10$ ,  $\alpha = 45^\circ$ ). Tip strujanja u miješalici ovisi o obliku miješala, svojstvima kapljevine, veličini posude i geometrijskom odnosu između posude, miješala i razbijala virova. Miješala mogu biti aksijalna i radijalna, ovisno o tome koji tok stvaraju u newtonskoj kapljevini [18].

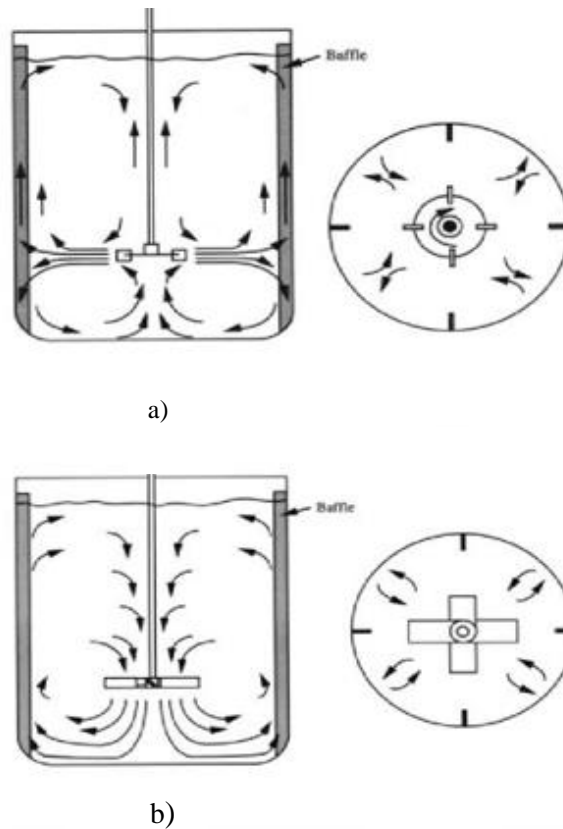


Slika 10. Standardna konfiguracija miješalice za provedbu suspendiranja.

Aksijalno miješalo odbacuje kapljevину u smjeru osi miješala prema dnu posude (*engl.* Down pumping), nakon čega kapljevina struji uz stijenku posude paralelno s osovnom do površine kapljevine te se vraća u os miješala. Može biti i suprotan tok gdje se kapljevina odbacuje prema površini (*engl.* Up pumping).

Ovakva miješala se koriste za sustave u kojima je potrebna intenzivna cirkulacija i/ili suspendiranje sedimentirajućih čestica [18].

Radijalno miješalo odbacuje kapljevину prema stijenci posude odakle se kapljevina dijeli na dva podtoka, od kojih jedan struji prema površini, dok drugi struji prema dnu odakle se vraćaju u os miješala. Ovakav tip miješala se koristi za miješanje nemješljivih kapljevina te dispergiranje plinova u kapljevine [18].

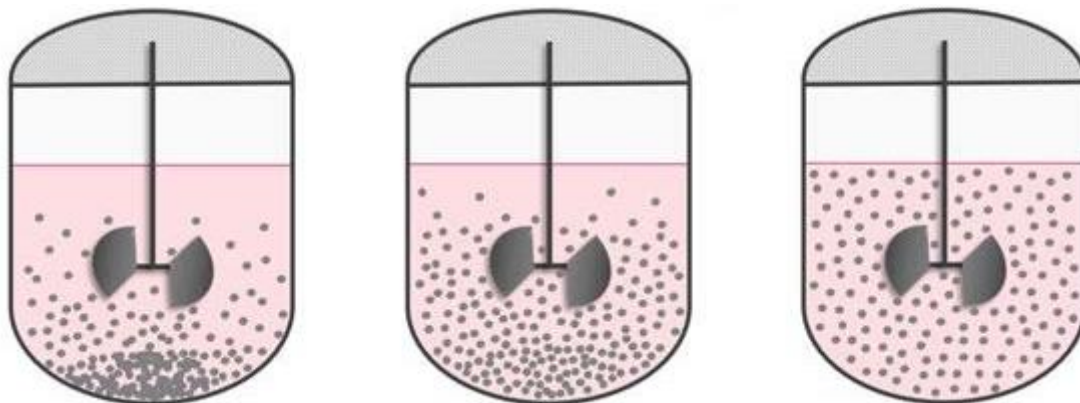


Slika 11.a) Radijalni tok, b) aksijalni tok [36].



Prilikom suspendiranja, ovisno obrzini vrtnje miješala, čestice se mogu nalaziti u različitim stanjima suspenzije kao što su :

- **Stanje nepotpune suspenzije** - koje karakteriziraju nakupine koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje ( $\rho_s > \rho_L$ ) ili na površini kapljevine [37].
- **Stanje potpune suspenzije** - čestice se nalaze u stanju gibanja, ali se ne zadržavaju duže od par sekundi na dnu, odnosno na površini kapljevine, a potpuna suspenzija se postiže pri brzini miješanja koja se označava s,  $N_{JS}$ , odnosno minimalna vrtnje miješala [38].
- **Stanje intermedijalne suspenzije** - predstavlja stanje koje je između potpune i homogene suspenzije,
- **Stanje homogene suspenzije** - koncentracija čvrstih čestica i njihova raspodjela veličina konstantna je u cijelom prostoru posude za miješanje te povećanje brzine vrtnje miješala ne doprinosi većoj homogenosti u sustavu [6].



Slika 12. Stanja suspenzija: a) nepotpuna suspenzija b) potpuna suspenzija c) homogena suspenzija [39].

Za definiranje stanja potpune suspenzije najčešće se koristi vizualni Zwieteringov kriterij, prema kojem do potpune suspenzije dolazi kod brzine miješala  $N_{JS}$ , pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje mirna na dnu spremnika dulje od 1 ili 2 s. Zwietering je 1958. predložio korelaciju za predviđanje  $N_{JS}$  [40]:

$$N_{JS} = \frac{s \cdot d_p^{0.2} \cdot v_L^{0.1} \cdot (g\Delta\rho)^{0.45} \cdot X^{0.13}}{\rho_L^{0.55} \cdot D^{0.85}} \quad (15)$$

gdje je:

$s$  - Zwierringova konstanta, funkcija geometrijskih karakteristika sustava,

$d_p$  - promjer čestice, [m],

$\mu_L$  - kinematička viskoznost kapljevine, [Pas],

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

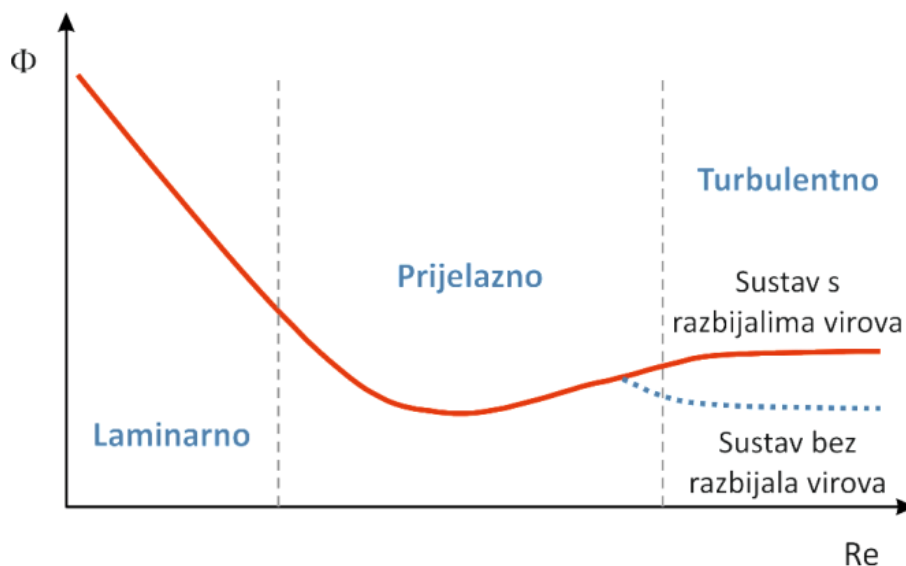
$\Delta\rho$  - razlika gustoća čestice i kapljevine, [ $kgm^{-3}$ ],

$X$  - maseni postotak čestica, [%].

Potpuna suspenzija plutajućih čestica određuje se pomoću Joostenova vizualnog kriterija koji se definira kao ona brzina vrtnje miješala pri kojoj dolazi do uklanjanja nakupine plutajućih čestica s površine kapljevine.

### 1.8.1. Snaga miješanja

Utrošak snage miješanja jedan je od glavnih veličina za konstrukciju i izbor tipa miješala. Određuje se pomoću krivulje snage (slika 13) koja predstavlja ovisnost značajke snage o Reynoldsu, a svakom tipu miješala pripada odgovarajuća krivulja snage[6].



Slika 13. Krivulja snage miješanja[18].

Utrošak snage izračunava se iz jednadžbe:

$$P = N_p \cdot D^5 \cdot N^3 \cdot \rho \quad (16)$$

gdje je:  $D$ , promjer miješala,  $N$ , brzina vrtnje miješala,  $\rho$  gustoća kapljevine,  $N_p$  - predstavlja značajku snage, odnosno modificiranu bezdimenzijsku Eulerovu značajku te se izražava kao:

$$N_p = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \quad (17)$$

pri čemu je :

$Re^m$  - modificirana Reynoldsova značajka ( $Re = N \cdot D^2 \cdot \rho / \mu$ ),

$Fr^n$  – modificirana Froudova značajka ( $Fr = D \cdot N^2 / g$ ).

Gornji izraz može se pojednostaviti na sljedeći način:

$$\frac{N_p}{Fr^n} = K \cdot Re^m \quad (18)$$

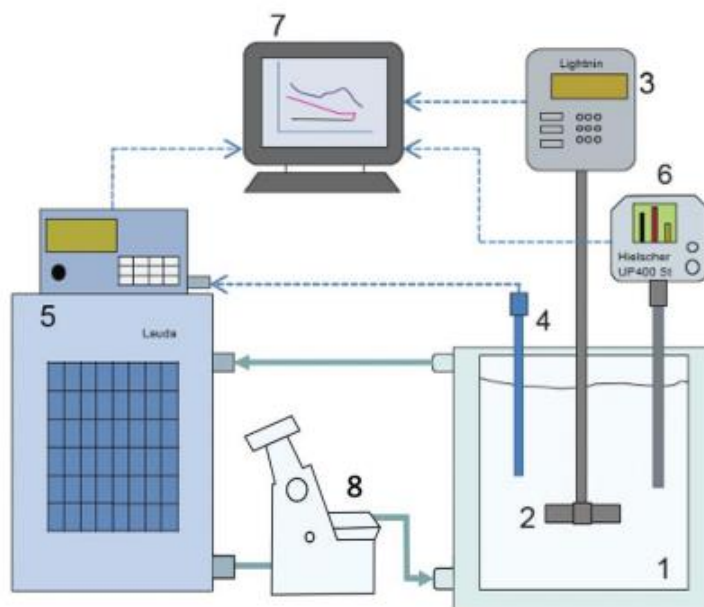
gdje se omjer  $N_p / Fr^n$  naziva funkcija snage i označava se s  $\Phi$ .

Ukoliko su prisutna razbijala virova tada se utjecaj gravitacije, odnosno Froudova značajka može zanemariti, a značajka snage ovisi isključivo o Reynoldsovoj značajci.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Opis aparature za provedbu eksperimenta

Proces kristalizacije boraksa kontroliranim hlađenjem pod utjecajem ultrazvuka i mehaničkog miješanja proveden je u aparaturi prikazanoj na slici 14:



Slika 14. Aparatura za provođenje procesa kristalizacije boraksa.

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

Proces kristalizacije boraksa odvijao se u staklenom kristalizatoru s plaštom unutarnjeg promjera  $d_t = 0,15$  m, koji je omogućavao i vizualno praćenje stanja suspenzije. Kristalizator je sadržavao 4 razbijala virova standardnih dimenzija, takvih da im je širina jednaka  $1/10$  promjera kristalizatora ( $\beta = 0,1d_t$ ). Izvedba razbijala virova na dnu bila je pod kutom od  $45^\circ$  kako bi se izbjegla pojava tzv. mrtvih zona, odnosno kako bi se pospješila cirkulacija suspenzije na dnu kristalizatora. Za mehaničko miješanje koristilo se turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješalo (*engl.* Straight blade turbine) koje stvara radijalan tok kapljevine. Omjer promjera miješala i kristalizatora iznosio je  $D/d_t = 0,43$ , a udaljenost SBT miješala od dna posude iznosio je  $1/3$  visine stupca kapljevine. Ukupni volumen suspenzije iznosio je  $V = 2,7$  dm<sup>3</sup>.

Miješalica tipa *Lightnin LabMaster* prikazana na slici 15 omogućila je precizno podešavanje brzine vrtnje miješala. Ovaj uređaj sadrži i mjerilo zakretnog momenta na temelju kojeg je naknadno određen utrošak snage miješanja.



*Slika 15. Miješalica tipa Lightning Labmaster LIU10F.*

Termostat prikazan na *slici 16* osiguravao je kontinuirano hlađenje matične otopine boraksa. U ovom radu kristalizacija se provodila pri brzinama hlađenja od 4, 6, 8 i 10 °C h<sup>-1</sup>.



*Slika 16. Termostat Lauda Proline RP855 C X Edition.*

Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije proveden je uz ultrazvučni homogenizator (*slika 17*) maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz. Korištena je titanova sonda tzv. sonotroda čiji je promjer bio 0,022 m, a udaljenost sonde od površine suspenzije (dna kristalizatora) iznosila je 0,5H.

Sonokristalizacija se provodila pri amplitudama ultrazvuka od 0 %, 20 %, 25 % i 30 %, te pri konstantnoj vrijednosti pulsa od 100 %.



*Slika 17. Homogenizator Hielscher UP400St.*

## **2.2. Provedba eksperimenta**

### **2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa**

Zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala boraksa proizvođača *Eti Maden Isletmeleri* tehničke čistoće 99,9%, pri temperaturi od 30°C u ultračistoj vodi provodnosti  $\kappa=0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Suspenziji je dodana nešto veća masa boraksa od one koja odgovara njegovoj topljivosti pri danoj temperaturi kako bi se osigurala zasićenost matične otopine, tj. do ustaljenja vodljivosti suspenzije, koja se mjerila prekonduktometra tipa *WMW LF 325-B*. Zasićena otopina filtrirala se preko sloja dijatomejske zemlje uz zagrijavanje filtrata kako bi se izbjeglo pothlađivanje otopine, odnosno kako bi se spriječila pojava nukleacije prilikom filtracije. Potom je matična otopina uvedena u kristalizator gdje je podvrgnuta kontroliranom hlađenju s 30 °C na 10 °C pri odabranim brzinama hlađenja.

### **2.2.2. Određivanje koncentracije zasićene otopine boraksa**

Koncentracija matične otopine boraksa prilikom kristalizacije određena je mjerenjem indeksa loma refraktometrom (*slika 18*) u definiranom vremenskom intervalu, pri definiranoj temperaturi matične otopine.



*Slika 18. Refraktometar Bellingham & Stanley.*



Kako bi povezali indeks loma s koncentracijom matične otopine potrebno je izraditi krivulju umjeravanja za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura u području kristalizacije odnosno, od 30 °C do 10 °C. Krivulja umjeravanja predstavlja odnos indeksa loma i koncentracije matične otopine pri konstantnoj temperaturi i iz nje je izvedena jednadžba umjeravanja koja omogućava pojednostavljeno računanje koncentracije iz eksperimentalnih vrijednosti temperature i indeksa loma:

$$n = 1,354 \cdot c^{0,00334} \cdot T^{-0,00164} \quad (19)$$

### 2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone

Metastabilna zona, kako je navedeno u *poglavlju 1.2.*, može biti izražena kao apsolutna prezasićenost,  $\Delta c_{\max}$ , ili maksimalno pothlađenje matične otopine,  $\Delta T_{\max}$ . U ovom radu širina metastabilne zone određena je vizualnim praćenjem stanja otopine od temperature zasićenja,  $T_s$ , do temperature pri kojoj je vidljivo prvo zamućenje otopine, odnosno kada se pojave prvi nukleusi,  $T^*$ . Širina metastabilne zone računa se prema *izrazu 5* odnosno kao maksimalno pothlađenje.

### 2.2.4. Određivanje raspodjele veličine čestica

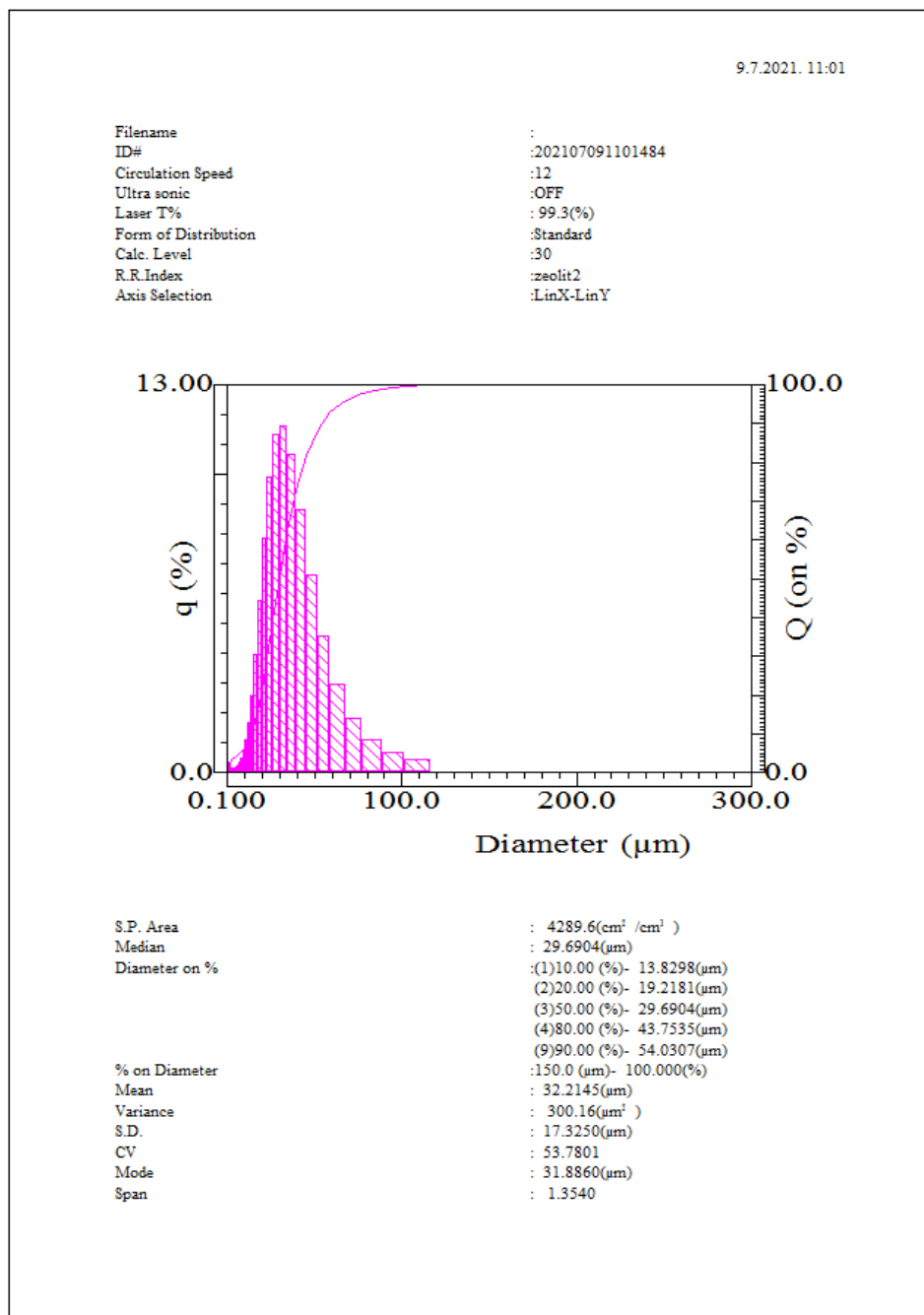
Po završetku procesa kristalizacije uzorkovano je 5 mL matične suspenzije te se veličina čestica određivala u uređaju *Horiba LA 300* (*slika 19*) koji radi na principu laserske difrakcije, a temelji se na činjenici da ozračene čestice raspršuju svjetlo pod kutom koji se smanjuje povećanjem veličine čestica i obratno. Sadrži šest širokokutnih detektora i 36-kanalne mreže fotodiodnih detektora te zbog takve konfiguracije može obraditi čak 42 signala podataka pretvarajući ih u električne signale, koji odgovaraju intenzitetu raspršenog svjetla preko kojeg se određuje raspodjela veličina čestica. Intenzitet raspršenja je manji što je veličina čestica manja. Dakle, laserskom difrakcijom se veličina čestica ne mjeri izravno nego preko veličine kuta i intenziteta raspršenja svjetla.



Slika 19. Uređaj za lasersku difrakciju *Horiba LA 300*.

U uređaj za lasersku difrakciju se prethodno ulije 250 mL disperzanta, što je u ovom slučaju bila zasićena otopina boraksa filtrirana kroz sloj sinteriranog stakla br. 5, čiji su prosječni otvori pora iznosili od 1,0 do 1,6 (N° 4). Otopina služi kao nosač čestica za analizu do mjerne ćelije i važno je da kristali ne reagiraju niti se otapaju s disperzantom te da ne reagira s dijelovima uređaja. Računalni program pomoću kojeg se upravlja uređajem, vrlo je jednostavan i sastavni je dio njegove opreme. Sustav nakon mjerenja rezultate prikazuje grafički, a isti se mogu pohraniti u pdf- formatu ili u *MS-Excelu*.

Prikaz rezultata dobivenih uređajem za lasersku difrakciju u pdf-formatu prikazan je na *slici 20*.



Slika 20. Primjer rezultata analize raspodjele veličina kristala dobivenih u uređaju za lasersku difrakciju *Horiba LA 300*.

U ovom radu iz dobivenih rezultata analizirane su sljedeće veličine:

**Funkcija gustoće raspodjele,  $q_3(x_i)$** , koja u ovom slučaju predstavlja volumni udio pojedine veličine iz intervala  $dx$  unutar promatranog kolektiva (*engl.* Volume fraction per micron). U ovom slučaju definirana je izrazom:

$$q_3(x_i) = \frac{V(x_i)}{V_{uk} dx} \quad (20)$$

gdje je:

$V(x_i)$ - volumen čvrstih čestica u klasi veličine  $x_i$ , [ $m^3$ ],

$V_{uk}$ - ukupni volumen čvrstih čestica, [ $m^3$ ],

$dx$ - raspon veličina u pojedinoj klasi, [ $m$ ], (*engl.* Interval width).

- **Srednji volumni promjer čestice** (*engl.* Mean),  $x_{sv}$ , definira se pomoću izraza:

$$x_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^N \varphi_{sr,i} \cdot \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_3(x_i)} \quad (21)$$

gdje je:

$\varphi_{(x_i)}$  – volumni udio čestica veličine  $x_i$  u analiziranom uzorku.

- **Standardna devijacija,  $\sigma_{dv}$** , pokazuje prosječno odstupanje od srednjeg volumnog promjera čestica te se određuje prema izrazu:

$$\sigma_{dv} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_{sv})^2 \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_3(x_i)}} \quad (22)$$

### 2.2.5. Određivanje utroška snage tijekom procesa kristalizacije

Utrošak snage,  $P_{mj}$ , je jedna od važnijih veličina o kojoj djelomično ovise i ostale procesne veličine, a predstavlja količinu energije koja se po jedinici vremena dovodi matičnoj otopini usljed miješanja. Izračunava se iz vrijednosti brzine vrtnje miješala,  $N_{JS}$ , te zakretnog momenta na osovini miješala,  $\tau$ , prema izrazu:

$$P_{mj} = N_{JS} \cdot \tau \cdot 2\pi \quad (23)$$

Snaga ultrazvučnog djelovanja  $P_{UZV}$  brzi te se određuje prema izrazu:

$$P_{UZV} = \frac{Q}{t} = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_k - T_p)}{t} \quad (24)$$

gdje je:

$m$  - masa suspenzije, [kg],

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

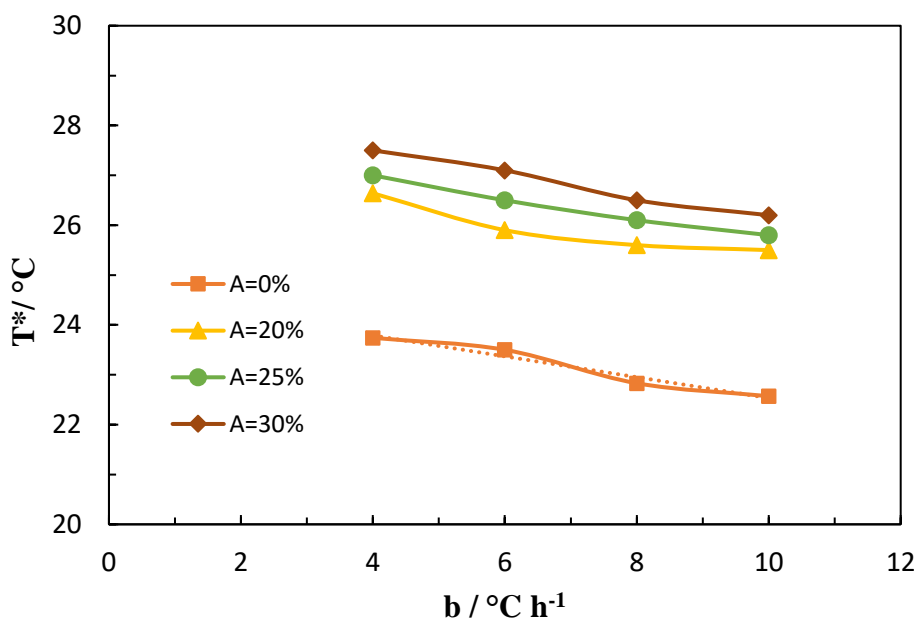
$T_p$  - temperatura matične otopine neposredno prije ultrazvučne homogenizacije, [°C],

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

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

### 3.1. Utjecaj amplitude ultrazvuka na širinu metastabilne zone boraksa pri različitim brzinama hlađenja

Tijekom provedbe ultrazvučne kristalizacije, u prvom dijelu ovog rada, određivana je temperatura pri kojoj dolazi do pojave prvih vidljivih nukleusa, tzv. temperatura nukleacije. Temperatura nukleacije određena je vizualnom metodom prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.3. Mjerenje je provedeno u sustavima bez djelovanja ultrazvuka, kao i u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem i amplitudama snage ultrazvuka 20 %, 25 % i 30 % te četiri brzine hlađenja matične otopine koje su iznosile redom 4, 6, 8 i 10 °C h<sup>-1</sup>. Na slici 21 prikazana je ovisnost temperature nukleacije o brzini hlađenja matične otopine i amplitudi ultrazvuka kada se kristalizacija provodila iz otopine boraksa zasićene pri temperaturi od 30 °C.



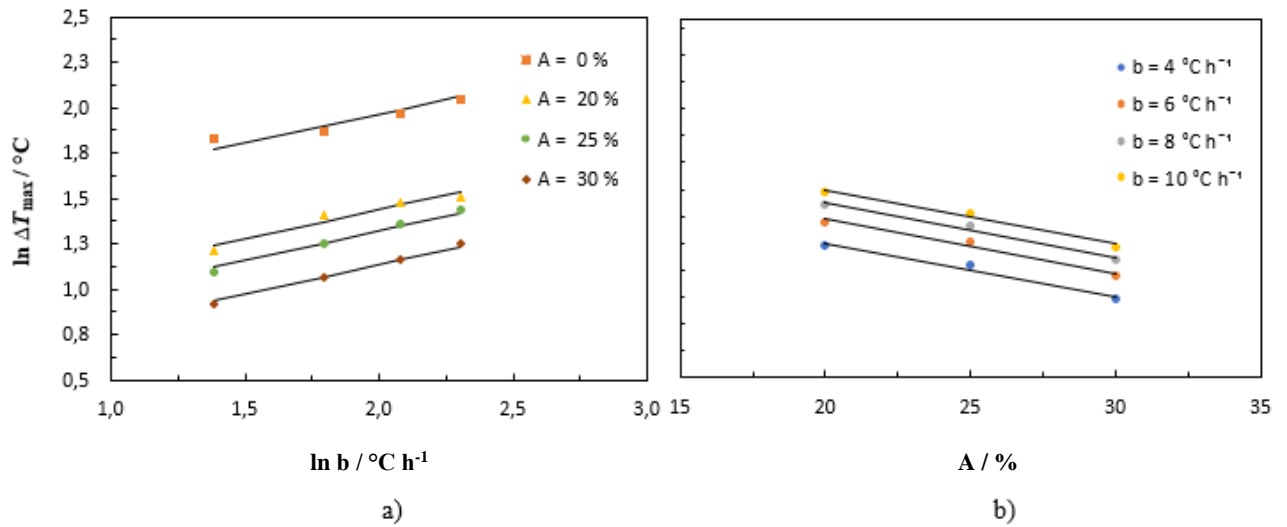
Slika 21. Ovisnost temperature nukleacije boraksa o brzini hlađenja, pri različitim amplitudama ultrazvuka ( $T_z = 30$  °C,  $N_{IS} = 324$  o. min<sup>-1</sup>).

Na slici 21 uočeno je da je u svim primijenjenim amplitudama ultrazvuka ( $A = 0-30\%$ ) prisutan trend smanjenja temperature nukleacije s povećanjem brzine hlađenja. S obzirom na to da se radi o kristalizaciji hlađenjem, s povećanjem brzine hlađenja matične otopine dolazi do intenzivnijeg povećavanja prezasićenosti tijekom procesa, što će naknadno biti detaljnije objašnjeno. Matična otopina na nagle promjene prezasićenosti reagira sa "zakašnjenjem", tj. potrebna joj je veća pothlađenost da bi u njoj započela nukleacija, što je dokazano i u prethodnim istraživanjima [41].

Iz rezultata se također uočava da se pri pojedinoj brzini hlađenja povećanjem amplitude ultrazvuka od 0 do 30 % povećava i temperatura nukleacije. Dakle, primjena ultrazvuka i povećanje njegove amplitude pogoduje nastajanju nukleusa kritične veličine ranije, pri višim temperaturama, tj. nižim prezasićenostima otopine.

Iz prikazanih rezultata određena je širina metastabilne zone, izražena kao maksimalno postignuta pothlađenost,  $\Delta T_{\max}$  koja predstavlja razliku temperature zasićene matične otopine i temperature nukleacije (izraz 5). Ovisnost ove veličine o zadanim brzinama hlađenja i primijenjenim amplitudama ultrazvuka prikazana je na slici 22 a. i b. Širina metastabilne zone izražena kao  $\Delta T_{\max}$  predstavlja širinu temperaturnog područja u kojem u matičnoj otopini tijekom hlađenja neće doći do nukleacije. Iz rezultata ovisnosti  $\Delta T_{\max}$  o  $b$  prikazanim na slici 22 a. je vidljivo da širina metastabilne zone raste s povećanjem brzine hlađenja pri svim primijenjenim amplitudama ultrazvuka te da opada s povećanjem amplitude ultrazvuka (slika 22 b). Ovakav trend je i očekivan s obzirom na to da je ovisnost ove veličine o brzini hlađenja posljedica prethodno opisane promjene temperature nukleacije o ovoj veličini.





Slika 22. Ovisnost širine metastabilne zone boraksa: a) o brzini hlađenja pri različitim amplitudama ultrazvuka i b) o amplitudi ultrazvuka pri različitim brzinama hlađenja ( $T_z = 30$  °C,  $N_{IS} = 324$  o. min<sup>-1</sup>).

Ovisnost širine metastabilne zone o amplitudi ultrazvuka i brzini hlađenja prikazana na slici 22 opisana je izrazom:

$$\Delta T_{\max} = 0.7 \cdot A^{-0,739} \cdot b^{0,3216} \quad (25)$$

Iz izraza se uočava da utjecaj amplitude ultrazvuka nadvladava utjecaj brzine hlađenja koja je odgovorna za ostvarivanje pokretačke sile procesa nukleacije, a to je prezasićenost matične otopine. Kako bi se potpunije sagledao utjecaj amplitude ultrazvuka na kinetiku same nukleacije, sagledat će se njihov utjecaj na kinetičke parametre nukleacije; prividni red nukleacije,  $n$ , i konstantu brzine nukleacije,  $k_N$ .

### 3.2. Utjecaj amplitude ultrazvuka na prividni red nukleacije i konstantu brzine nukleacije

Brzina homogene primarne nukleacije definirana klasičnom teorijom nukleacije često se aproksimira empirijskim izrazom kao brzina masene nukleacije:

$$B_m = k_N \cdot \Delta c_{\max}^n \quad (26)$$

gdje  $k_N$  predstavlja konstantu brzine nukleacije, dok  $n$  predstavlja prividni red nukleacije. Naziva se prividnim s obzirom na to da se ne odnosi samo na nastajanje nukleusa, nego i na njegov rast do veličine vidljive golim okom (od 5 do 10  $\mu\text{m}$ )[12].

Masena brzina nukleacije se može izraziti i brzinom promjene zasićenosti u trenutku nukleacije:

$$B_m = b \cdot \frac{dc^*}{dT} \quad (27)$$

gdje je  $dc^*/dT$  promjena topljivosti, odnosno masa izdvojene tvari tijekom nukleacije [42, 43, 44].

Promjena topljivosti s temperaturom povezuje širinu metastabilne zone izraženu kao maksimalno postignutu apsolutnu prezasićenosti otopine,  $\Delta c_{\max}$ , i maksimalno postignutu pothlađenost otopine :

$$\Delta c_{\max} = \left(\frac{dc^*}{dT}\right) \cdot \Delta T_{\max} \quad (28)$$

Izjednačavanjem *izraza* 26 i 27 dobiva se izraz ovisnosti širine metastabilne zone,  $\Delta T_{\max}$ , o brzini hlađenja matične otopine,  $b$  [45]:

$$\ln \Delta T_{\max} = \frac{1-n}{n} \ln \left(\frac{dc^*}{dT}\right) - \frac{\ln k_N}{n} + \frac{1}{n} \ln b \quad (29)$$

Ako se *izraz* 29 prikaže u obliku linearne funkcije  $f(x) = kx + l$ , prividni red nukleacije  $n$  predstavlja recipročnu vrijednost koeficijenta smjera pravca,  $n = 1/k$ , dok se konstanta brzine nukleacije  $k_N$ , izračunava iz vrijednosti odsjeka na ordinati,  $l$ , prema izrazu:

$$k_N = (1 - n) \cdot \ln \left( \frac{dc^*}{dT} \right) - l \cdot n \quad (30)$$

Iz rezultata ovisnosti  $\Delta T_{\max}$  o brzini hlađenje otopine,  $b$ , prikazanih na *slici 22a* za različite amplitude ultrazvuka, određeni su kinetički parametri nukleacije; prividni red nukleacije i konstanta brzine nukleacije. U tu svrhu prvo su eksperimentalni rezultati usklađeni s linearnom funkcijom, a dobiveni izrazi prikazani su u *tablici 1*. Analizom linearnih jednadžbi uočeno je da vrijednost koeficijenta smjera za sustav bez ultrazvuka iznosi 0,2288, dok su vrijednosti ove veličine za sustave s ultrazvučnim djelovanjem u području od 0,32 do 0,36.

*Tablica 1.* Izrazi ovisnosti  $\ln \Delta T_{\max}$  o  $\ln b$  pri različitim amplitudama ultrazvuka dobiveni linearnom regresijom eksperimentalnih rezultata.

A / %	
<b>0</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,2288 \ln b + 1,4968$
<b>20</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,3239 \ln b + 0,7901$
<b>25</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,3693 \ln b + 0,5889$
<b>30</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,3642 \ln b + 0,4109$

Slične vrijednosti koeficijenta smjera pravaca ovisnosti  $\Delta T_{\max}$  o  $b$  u području od 0,22 do 0,35, dobili su i *Gurbuz* i *Ozdemir* (2003.) [46] pri ispitivanju utjecaja ultrazvuka na kinetiku nukleacije boraksa kristaliziranog iz otopina zasićenih pri različitim temperaturama. Blago odstupanje u vrijednostima koeficijenta smjera pravaca pripisali su eksperimentalnoj pogrešci. Ukoliko se i u ovom radu prisutne razlike u koeficijentima smjera pravca pripišu eksperimentalnoj pogrešci uslijed vizualnog određivanja temperature nukleacije, koje je subjektivno, iste se mogu korigirati metodom modificirane linearne regresije. U tu svrhu pretpostavljena je jednaka vrijednost koeficijenta smjera pravaca koja predstavlja srednju aritmetičku vrijednost koeficijenta smjera pravaca navedenih u *tablici 1*. Potom je određena vrijednost odsječka na ordinati za svaku pojedinu amplitudu ultrazvuka, prema relaciji  $\ln \Delta T_{\max} = A_1 \ln b + B_1 = A_2 \ln b + B_2$ , gdje  $A_1$  i  $B_1$  predstavljaju redom koeficijent smjera pravca i odsječak na ordinati ujednažbama danim u *tablici 1*, dok vrijednosti  $A_2$  i  $B_2$  predstavljaju nove, korigirane vrijednosti navedenih veličina. Modificirani izrazi pri ispitivanim amplitudama

ultrazvuka prikazani su u *tablici 2*, te na *slici 22b*, na kojoj su eksperimentalni rezultati predočeni točkama dok su modificirani pravci predočeni punom linijom. Iz modificiranih izraza izračunati su prividni red nukleacije,  $n$ , kao i konstanta brzine nukleacije,  $k_N$ , primjenom *jednadžbi 29 i 30*, a dobivene vrijednosti predočene su u *tablici 3*. S obzirom da je prividni red nukleacije  $n$  za sve vrijednosti amplitude ultrazvuka ima jednaku vrijednost,  $n = 3,11$  jasno je da ne ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u kristalizatoru, određenim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem, već o prirodi kristalizirajuće tvari. Nadalje, uočljivo je da konstanta brzine nukleacije  $k_N$ , raste s porastom amplitude ultrazvuka. Naime, ova veličina funkcija je sastava matične otopine, njezine temperature kao i hidrodinamičkih uvjeta u kristalizatoru [41]. U svim ispitivanjima hidrodinamički uvjeti u kristalizatoru posljedica su mehaničkog miješanja i primjene ultrazvuka pri amplitudama od 20 do 30 %. Kako bi se utjecaj ultrazvuka i miješanja mogao usporediti i detaljnije sagledati analizirana je snaga privedena sustavu uslijed sonokristalizacije s miješanjem.

*Tablica 2.* Izrazi ovisnosti  $\ln \Delta T_{\max}$  o  $\ln b$  pri različitim amplitudama ultrazvuka dobiveni modificiranom linearnom regresijom eksperimentalnih podataka.

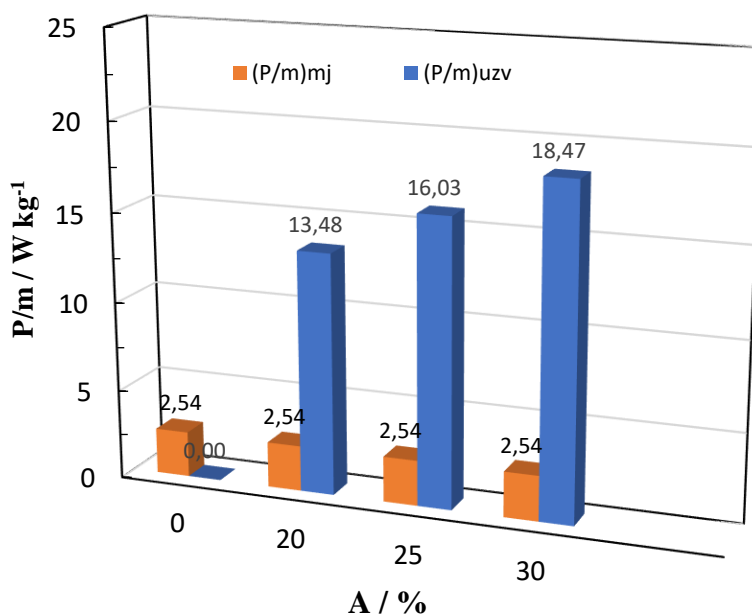
$A / \%$	
<b>0</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,3216 \ln b + 1,3215$
<b>20</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,3216 \ln b + 0,7945$
<b>25</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,3216 \ln b + 0,6791$
<b>30</b>	$\ln \Delta T_{\max} = 0,3216 \ln b + 0,4915$

*Tablica 3.* Numeričke vrijednosti kinetičkih parametara nukleacije pri različitim amplitudama ultrazvuka.

$A / \%$	$n / \phi$	$k_N / s^{-1}$
<b>0</b>	3,11	0,015804
<b>20</b>		0,081252
<b>25</b>		0,116322
<b>30</b>		0,221022

### 3.3. Snaga privedena sustavu uslijed sonokristalizacije s miješanjem

Kao što je prethodno navedeno, širina metastabilne zone osim što je posljedica promjene prezasićenosti s brzinom hlađenja, također je i posljedica promjene hidrodinamičkih uvjeta u kristalizeru. U šaržnom kristalizeru s miješanjem hidrodinamički uvjeti generirani su uslijed mehaničkog miješanja koje je u svim ispitivanjima bilo istog intenziteta, odnosno Reynoldsova značajka ( $Re = N^2 D^3 \rho / \mu$ ) uslijed korištenja SBT miješala, promjera  $D = 0,065$  m ( $D/d_T = 0,43$ ) pri brzini vrtnje od  $324 \text{ o. min}^{-1}$  i iznosila je 24 103. Inače odabrana brzina vrtnje miješala predstavlja minimalnu brzinu potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije kristala,  $N_{JS}$ , veličine  $145 \text{ }\mu\text{m}$ , a određena je u prethodno provedenim ispitivanjima [47]. Osim miješanja, hidrodinamički uvjeti generirani su i ultrazvučnim djelovanjem pri različitim amplitudama snage ultrazvuka od 20 do 30 %. S obzirom da su ova dva djelovanja po svojoj prirodi različita, njihov utjecaj može se usporediti i zbrajati jedino kroz utrošak snage. Korištenjem *izraza 23* određen je utrošak snage mehaničkog miješanja, dok je utrošak snage uslijed ultrazvučnog djelovanja određen primjenom *izraza 24*. Oba utroška su izražena omjerom,  $P/m$ , koji predstavlja snagu privedenu sustavu po jediničnoj masi matične otopine. Na *slici 24* prikazane su privedene snage miješanja i ultrazvučnog djelovanja pri amplitudama ultrazvuka od 0 %, 20 %, 25 % i 30 %.



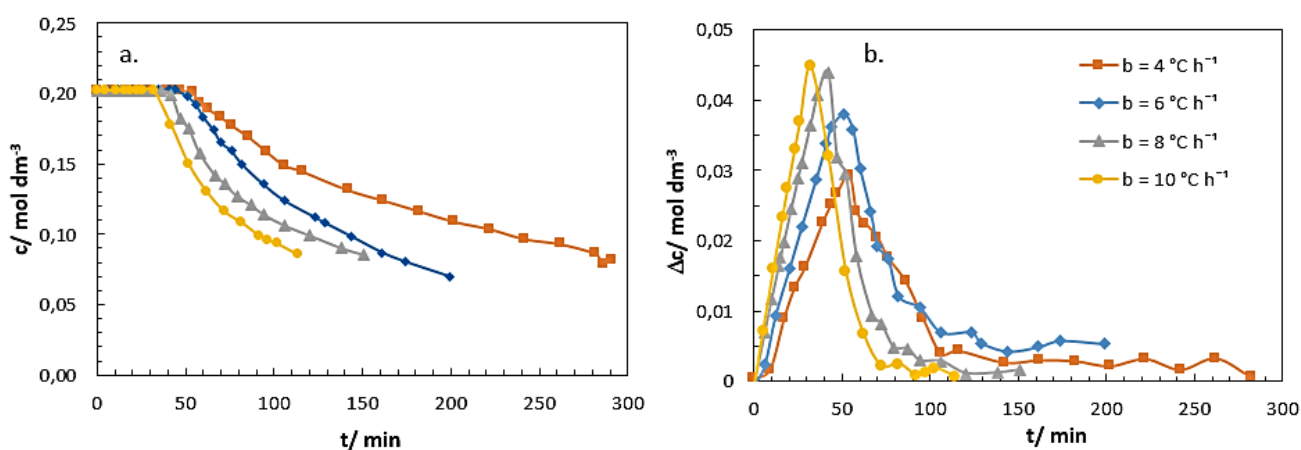
Slika 23. Snaga miješanja,  $(P/m)_{mj}$  i ultrazvučnog djelovanja,  $(P/m)_{uzv}$ , privedene sustavu pri različitim amplitudama ultrazvuka ( $N_{JS} = 324 \text{ o. min}^{-1}$ ,  $T_z = 30^\circ\text{C}$ ).

Iz prikazanih rezultata razvidno je da se s povećanjem amplitude ultrazvuka značajno povećava snaga privedena kristalizatoru, što potvrđuje da je upravo ultrazvučno djelovanje uzrok značajnom smanjenju širine metastabilne zone. Naime, u sustavima s ili bez ultrazvučnog djelovanja nukleaciji prethodi udruživanje molekula u nakupine, tzv. klastere koji u prezasićenoj otopini nastaju i disociraju sve dok ne dosegnu onu veličinu nakon koje nastavljaju spontani rast. Veličina nakupine koja će nastaviti svoj spontani rast naziva se kritična veličina [1, 5, 11, 12, 16]. Nastajanje nukleusa kritične veličine se može opisati promjenom slobodne Gibbsove energije kako je prikazano na *slikama 4 i 5*. Iz dijagrama je razvidno da je za nastajanje ovog nukleusa kritične veličine potrebna kritična Gibbsova energija koja odražava pokretačku sila procesa, a to je prezasićenost matične otopine. Ona se u ovim ispitivanjima ovisno o amplitudi ultrazvuka mijenja, tj. s povećanjem amplitude ultrazvuka prezasićenost pri kojoj je započela nukleacija se smanjuje. Kada na matičnu otopinu djeluje ultrazvuk u sustavu se stvaraju kavitacijskih mjehurići. Prema teoriji segregacije kada se molekule udružuju u klastere, zbog svoje male veličine, oni u otopini lebde te se prilikom rasta kavitacijskih mjehurića klasteri se akumuliraju se na njihovoj površini. Kako je dio klastera uz površinu mjehurića zaštićen od otapanja od strane matične otopine, klaster dosegne svoju kritičnu veličinu već pri nižoj prezasićenosti, tj. pothlađenosti matične otopine [5, 33, 34]. Utjecaj ultrazvuka na navedeni rezultat može se sagledavati i preko teorije žarišnih točaka koja navodi da se tijekom implozije mjehurića lokalizirano povećava prezasićenosti matične otopine, ali i povećava vjerojatnost susreta i kontaktiranja lebdećih klastera koji se mogu udružiti u nakupine kritične veličine pri nižoj prezasićenosti otopine [35].

Dakle, s povećanjem amplitude ultrazvuka koncentracija kavitacijskih mjehurića raste što pospješuje nastajanje nukleusa kritične veličine pri nižoj prezasićenosti otopine.

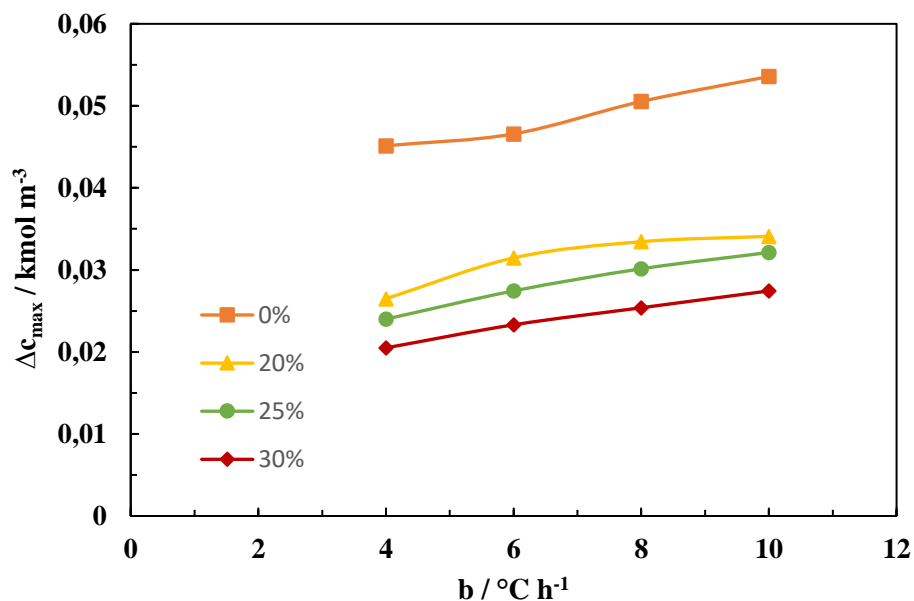
### 3.4. Utjecaj brzine hlađenja na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa

Određivanje koncentracije, odnosno prezasićenosti matične otopine tijekom kristalizacije, neophodan je korak za definiranje kinetike nukleacije kao i rasta kristala. Tijekom šaržne kristalizacije boraksa promjene koncentracije matične otopine određene su refraktometrijskom metodom prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.2. Na slici 24a prikazane su promjene koncentracije matične otopine, odnosno na slici 24b promjene apsolutne prezasićenosti s procesnim vremenom pri četiri različite brzine hlađenja od 4 do 10 °C h<sup>-1</sup> i pri amplitudi snage ultrazvuka od 20 %. Apsolutna prezasićenost matične otopine određena je pomoću izraza 5.



Slika 24 a) Promjena koncentracije matične otopine i b) promjena prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije pri primjenjenim brzinama hlađenja ( $A = 20\%$ ,  $T_z = 30\text{ °C}$ ,  $N_{JS} = 324\text{ o min}^{-1}$ ).

Iz prikazanih rezultata uočeno je da pri svim brzinama hlađenja prezasićenost na početku linearno raste, doseže maksimalnu vrijednost,  $\Delta c_{\max}$ , nakon čega opada. Iz rezultata je vidljivo da je linearni prirast prezasićenosti s povećanjem brzine hlađenja sve strmiji te se maksimum krivulje postiže u kraćem vremenu, a najveću vrijednost doseže za brzinu hlađenja od 10 °C h<sup>-1</sup>. Kako je prethodno navedeno, na nagli prirast prezasićenosti sustav nije spreman odmah reagirati nukleacijom te proces nukleacije započinje kasnije, odnosno pri nižim temperaturama. Pik krivulje predstavlja maksimalno postignutu prezasićenost otopine,  $\Delta c_{\max}$ , odnosno širinu metastabilne zone izraženu koncentracijom. Vrijednosti  $\Delta c_{\max}$  za sve ispitivane brzine hlađenja i amplitude ultrazvuka prikazane su na slici 25.



Slika 25. Promjena apsolutne prezasićenosti za sve primijenjene brzine hlađenja i amplitude ultrazvuka ( $N_{JS}= 324 \text{ o. min}^{-1}$ ,  $T_z= 30 \text{ °C}$ )

Uočen je trend povećanja ove veličine koja predstavlja širinu metastabilne zone s brzinom hlađenja i amplitudom ultrazvuka, kao i na slici 22 a gdje je ista veličina izražena maksimalnom pothlađenosti matične otopine. Ove vrijednosti poslužit će nam za naknadni izračun brzine nukleacije.



### 3.5. Određivanje dominantnog nukleacijskog mehanizma Mersmanovim nukleacijskim kriterijem

Ukupna brzina nukleacije,  $B$  u kristalizirajućem sustavu može se predočiti kao zbroj brzina četiriju nukleacijskih mehanizama [48]:

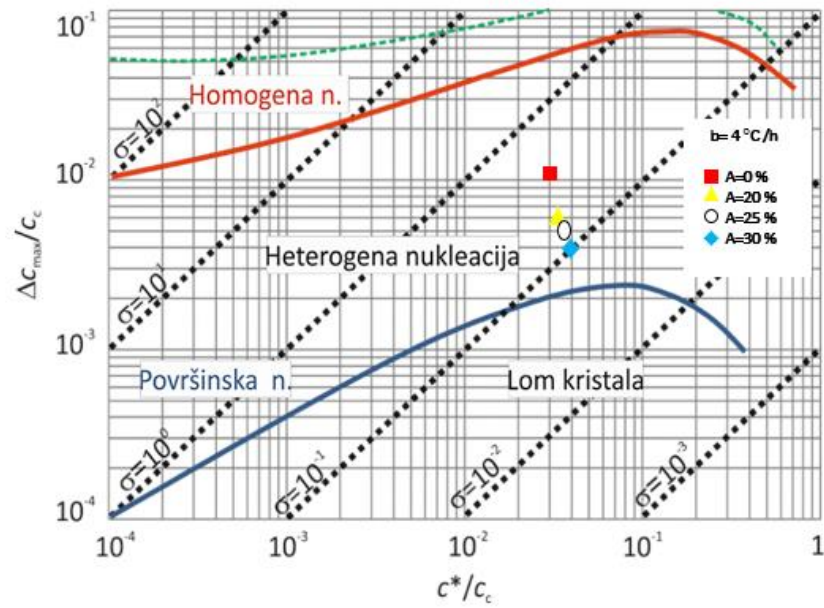
$$B = B_{\text{prim}} + B_{\text{sek}} = B_{\text{hom}} + B_{\text{het}} + B_{\text{pov}} + B_{\text{lom}} \quad (31)$$

gdje je :

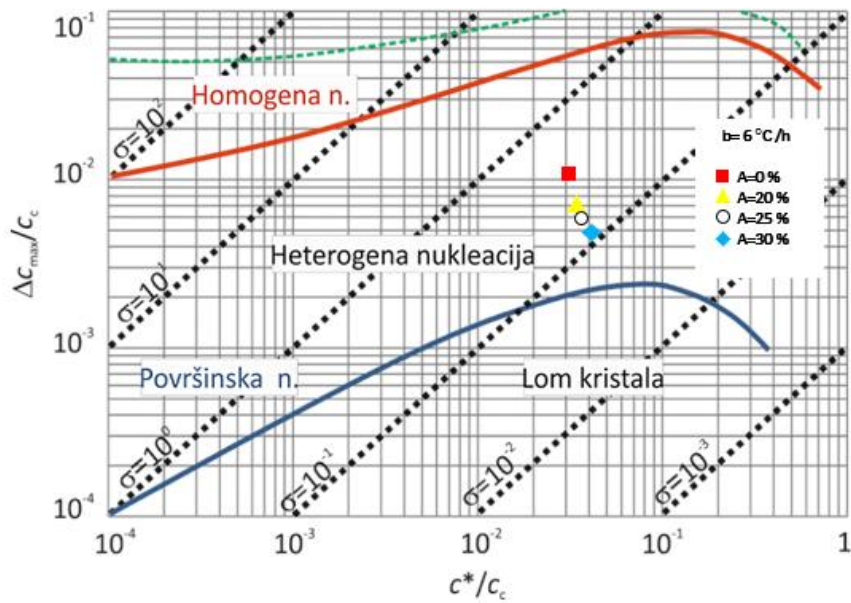
$B_{\text{prim}}$ -brzina primarne nukleacije,  $B_{\text{sek}}$ -brzina sekundarne nukleacije,  $B_{\text{hom}}$ -brzina homogene nukleacije,  $B_{\text{het}}$ -brzina heterogene nukleacije,  $B_{\text{pov}}$ -brzina površinske nukleacije,  $B_{\text{lom}}$ -brzina nukleacije uslijed loma kristala.

U ovom radu dominantni mehanizam nukleacije određen je primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija koji predstavlja ovisnost bezdimenzijske širine metastabilne zone  $\Delta c_{\text{max}}/c_c$  o bezdimenzijskoj topljivosti soli  $c^*/c_c$ . Naime, njemački znanstvenici Kim i Mersmann (2001.) su zaključili da je u određenom rasponu prezasićenosti dominantan samo jedan mehanizam nukleacije te su predložili brzu, jednostavnu i neizravnu metodu za njegovo određivanje mjerenjem stupnja prezasićenosti i topljivosti pri konstantnoj brzini hlađenja [48]. Na slikama 26 do 29 prikazan je Mersmannov kriterij s označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmom boraksa pri pojedinoj brzini hlađenja matične otopine i pri četiri primijenjene amplitude ultrazvuka.

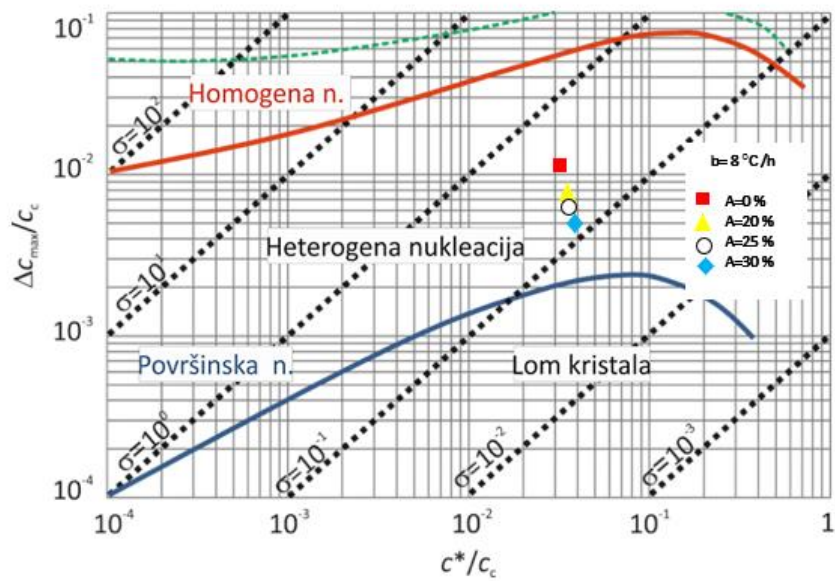
Iz rezultata je utvrđeno da je za sve amplitude ultrazvuka pri pojedinoj brzini hlađenja matične otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C, dominantan mehanizam primarne heterogene nukleacije. Ovakav rezultat je i logičan s obzirom na to da se površina kavitacijskih mjehurića može smatrati kao međufazna površina koja katalizira početak primarne heterogene nukleacije.



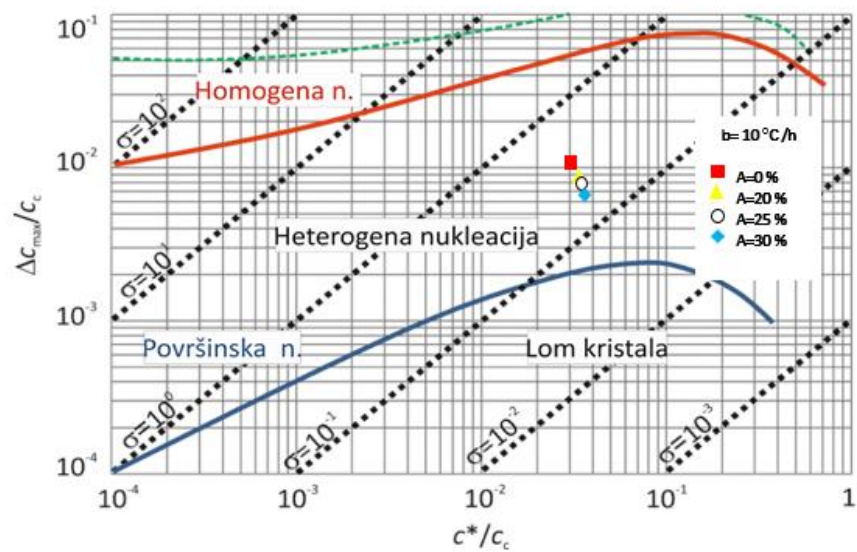
Slika 26. Dominantni mehanizam nukleacije boraksa pri brzini hlađenja od  $4^\circ\text{C h}^{-1}$  i primijenjenim amplitudama ultrazvuka ( $N_{JS} = 324 \text{ o. min}^{-1}$ ,  $T_z = 30^\circ\text{C}$ ).



Slika 27. Dominantni mehanizam nukleacije boraksa pri brzini hlađenja od  $6^\circ\text{C h}^{-1}$  i primijenjenim amplitudama ultrazvuka ( $N_{JS} = 324 \text{ o. min}^{-1}$ ,  $T_z = 30^\circ\text{C}$ ).



Slika 28. Dominantni mehanizam nukleacije boraksa pri brzini hlađenja od  $8^\circ\text{C h}^{-1}$  i primijenjenim amplitudama ultrazvuka ( $N_{JS} = 324 \text{ o. min}^{-1}$ ,  $T_z = 30^\circ\text{C}$ ).



Slika 29. Dominantni mehanizam nukleacije boraksa pri brzini hlađenja od  $10^\circ\text{C h}^{-1}$  i primijenjenim amplitudama ultrazvuka ( $N_{JS} = 324 \text{ o. min}^{-1}$ ,  $T_z = 30^\circ\text{C}$ ).

### 3.6. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine i amplitude ultrazvuka na brzinu nukleacije boraksa

Brzina heterogene primarne nukleacije može se izračunati izrazom kojeg su izveli Kind i Mersmann (1990.) polazeći od osnovne jednadžbe za brzinu nukleacije (*izraz 10*) [48]:

$$B_{\text{pri}} = 0,965 \cdot \varphi_{\text{het}} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5} \cdot \left(\frac{\Delta C}{C_c}\right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{f \ln \frac{C_c}{C^*}} \cdot \exp \left[ -1,19 \cdot f \frac{\left[ \ln \left( \frac{C_c}{C^*} \right) \right]^3}{(\nu \cdot \ln S)^2} \right] \quad (32)$$

gdje je:

$\varphi_{\text{het}}$ -faktor heterogenosti,

$D_{AB}$ -koeficijent difuzivnosti.

U ispitivanom sustavu izračunat je uporabom Einstanovog izraza i iznosio je  $4.98 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ :

$$D_{AB} = \frac{kT}{4\pi\mu_L d_m} \quad (33)$$

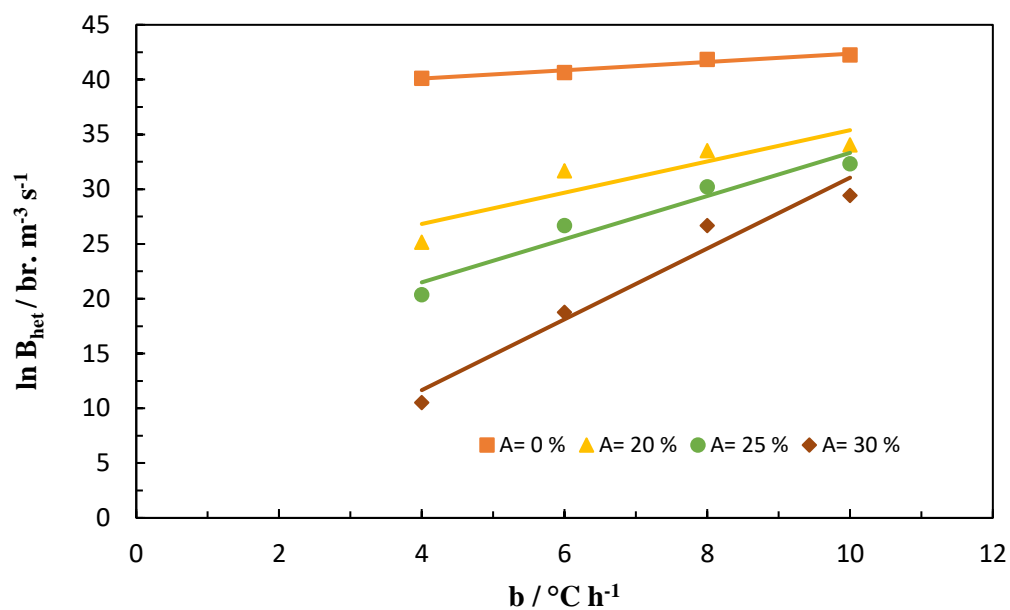
gdje je  $k$  Bolzmanova konstanta,  $\mu_L$  dinamička viskoznost zasićene otopine,  $d_m$  promjer molekule definiran izrazom:

$$d_m = \left( \frac{1}{c_c \cdot N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (34)$$

u kojem  $N_A$  predstavlja Avogadrovu konstantu ( $N_A = 6.023 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$ ).

Za homogenu nukleaciju faktor redukcije  $f$  iznosi 1, dok za heterogenu nukleaciju vrijedi ovisnost  $0 < f < 1$  te ovisi o kutu kvašenja između strane čestice i površine nukleusa. U slučaju kristalizacije boraksa redukcijski faktor iznosio je 0,1.  $\nu$  je broj iona u molekuli kristalizirajuće tvari i za boraks iznosi 3, dok je  $S$  stupanj zasićenosti ( $S=c/c^*$ ).

Brzine nukleacije izražene kao broj nastalih nukleusa u jediničnom volumenu i vremenu izračunate su pomoću *izraza 32* priprimitivijem amplitudama ultrazvuka i brzinama hlađenja te prikazane na *slici 30*.



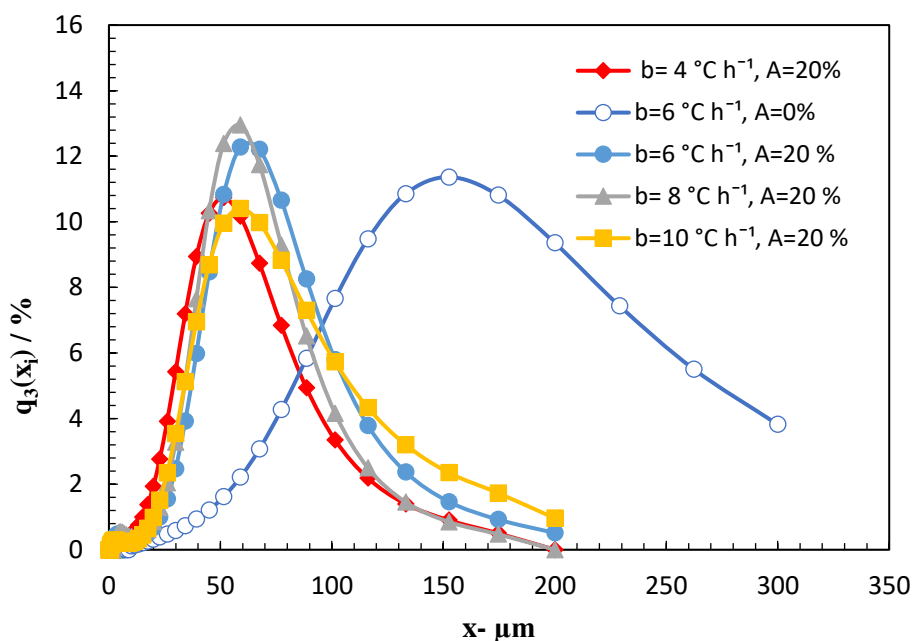
Slika 30. Ovisnost brzine nukleacije o brzini hlađenja matične otopine za različite amplitude ultrazvuka.

Iz rezultata je jasno da se brzina nukleacije smanjuje s porastom amplitude ultrazvuka te sa smanjenjem brzine hlađenja matične otopine. Ovakav rezultat je direktna posljedica ovisnosti širine metastabilne zone o primijenjenim brzinama hlađenja i amplitudama ultrazvuka.

### 3.7. Utjecaj brzine hlađenja na raspodjelu veličina produkta sonokristalizacije

Nakon procesa kristalizacije, dobiveni kristali podvrgnuti su granulometrijskoj analizi laserskom difrakcijom pomoću uređaja *Horiba La 300*, kako bi se sagledao utjecaj brzine hlađenja na raspodjelu veličina kristalnog produkta kristalizacije u sustavu s 20 % amplitude ultrazvuka i u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja. Provedba granulometrijske analize laserskom difrakcijom detaljno je opisana u poglavlju 2.2.4.

Na slici 31 rezultati su predočeni funkcijom gustoće raspodjele kristala dobivenih pri različitim brzinama hlađenja pri amplitudi ultrazvuka od 20 % te raspodjela veličina kristala dobivenih u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja pri 6 °C.



Slika 31. Raspodjela veličina kristala nakon šaržne kristalizacije pri amplitudi ultrazvuka od 20 % te bez ultrazvuka ( $N_{JS} = 324 \text{ o min}^{-1}$ ,  $T_z = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

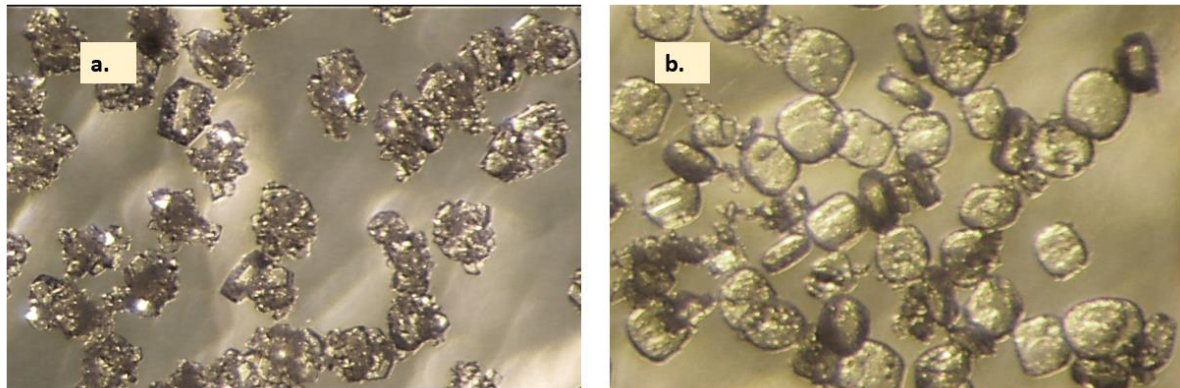
Iz prikazanih rezultata vidljivo je da su kristali dobiveni u sustavima s amplitudom ultrazvuka od 20 % pri svim brzinama hlađenja slične raspodjele. Naime, funkcija gustoće raspodjele u sustavima s ultrazvukom, kao i u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja je okarakterizirana prisutnošću jednog moda (vrha funkcije) koji ukazuje na najučestaliju veličinu kristala.

U sustavima s ultrazvukom na *slici 31* vidljivo je da se mod funkcije gustoće raspodjele nalazi u području finijih veličina čestica ( $x = 40\text{-}50 \mu\text{m}$ ), dok se u sustavu bez ultrazvuka mod funkcije nalazi u području značajno grubljih veličina čestica ( $x = 142 \mu\text{m}$ ). Također, u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem vidljivo je da pri nižim brzinama hlađenja vrh funkcije gustoće raspodjele pomjera prema manjim veličinama kristala, dok se širina funkcije sužava. Navedeno se odrazilo na vrijednost srednjeg volumnog promjera te njegove standardne devijacije koji su definirani *izrazima 21* i *22* te prikazani u *tablici 4*.

*Tablica 4.* Vrijednosti srednjeg volumnog promjera i standardne varijacije za kristale boraksa dobivenih pri različitim brzinama hlađenja i amplitudi ultrazvuka od 20 %.

$b / ^\circ\text{C h}^{-1}$	$A / \%$	$x_{sr}/\mu\text{m}$	$S.D / \mu\text{m}$
<b>6</b>	0	135,95	63,84
<b>4</b>	20	42,27	26,25
<b>6</b>	20	60,15	31,23
<b>8</b>	20	54,20	26,83
<b>10</b>	20	61,58	35,47

Budući da se kristalizacija provodila od  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , period rasta kristala najduže je trajao pri brzini hlađenja od  $4 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ . Zbog najduljeg vremena izlaganja rastućih kristala matične otopine, pri ovoj brzini hlađenja, očekivana je najveća konačna veličina kristala boraksa. Međutim, iz vrijednosti srednjeg volumnog promjera i standardne devijacije kristalavidljivo je da se srednji volumni promjer smanjuje što su kristali duže izloženi djelovanju ultrazvuka, a slično je i sa standardnom devijacijom veličine kristala koja ukazuje na prosječno odstupanje od srednjeg volumnog promjera. Variranja u veličini kristala u sustavima s ultrazvukom su mala i moglo bi se reći da je utjecaj ultrazvuka nadvladao utjecaj brzine hlađenja. Ovo je posebno uočljivo ukoliko se usporede veličine kristala pri istoj brzini hlađenja od  $6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$  u sustavu s i bez djelovanja ultrazvuka. U sustavu bez ultrazvuka kristali su gotovo dvostruko veći. Iako veći, kristali u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja su i nepravilniji. Na *slici 32* prikazane su fotografije kristala boraksa, srednje veličine od  $90 \mu\text{m}$ , analiziranih optičkom lupom *Carl Zeiss Jena* uz uvećanje od 100 puta u sustavu bez i s djelovanjem ultrazvuka. S fotografije je jasno da su kristali u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem značajno pravilniji.



*Slika 32.* Fotografije kristala boraksa iz frakcije veličine 90  $\mu\text{m}$  dobivenih u: *a)* sustavu bez ultrazvuka i *b)* sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ( $A=20\%$ ).



## **4. ZALJUČAK**

Na temelju eksperimentalnih rezultata kojima je sagledavan utjecaja brzine hlađenja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa tijekom kristalizacije hlađenjem mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Tijekom procesa kristalizacije boraksa hlađenjem smanjenjem brzine hlađenja kao i povećanjem amplitude ultrazvuka širina metastabilne zone se sužava. Pri tome amplituda ultrazvuka ima snažniji utjecaj na navedenu veličinu.
- Konstanta brzine nukleacije raste s povećanjem amplitude ultrazvuka. Ova veličina funkcija je sastava matične otopine, njezine temperature kao i hidrodinamičkih uvjeta u kristalozatoru generiranih ultrazvukom i miješanjem. Nadalje, vrijednosti prividnog reda nukleacije konstantne su za sve amplitude ultrazvuka, jer ova veličina ne ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu, nego isključivo o svojstvima kristalizirajuće tvari.
- Snaga privedena sustavu uglavnom je rezultat povećanja amplitude ultrazvuka, budući da je snaga miješanja u svim sustavima jednaka. Porastom amplitude ultrazvuka privedena snaga raste, dok se prezasićenost potrebna za početak nukleacije smanjuje. Povećanje amplitude ultrazvuka inducira raniju pojavu nukleacije.
- Mersmanovim nukleacijskim kriterijem utvrđeno je da je u svim slučajevima nukleacija započela heterogenim primarnim mehanizmom. Brzina heterogene nukleacije posljedica je ovisnosti širine metastabilne zone o ispitivanim procesnim uvjetima. Ona se smanjuje s povećanjem amplitude ultrazvuka i sa smanjenjem brzine hlađenja.
- S povećanjem brzine hlađenja srednja veličina kristala nastalih u sustavu s ultrazvukom se blago povećava. Dugotrajno izlaganje ultrazvuku zbog udarnih valova ne pogoduje rastu kristala. Utjecaj ultrazvuka nadvladava utjecaj brzine hlađenja. Kristali dobiveni u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja su gotovo dvostruko veći, ali i nepravilnijeg oblika.

# Literatura

- [1] *A. Myerson, D. Erdemir, A. Y. Lee*, Handbook of industrial crystalization, (3) Cambridge University Press, Cambridge, 2019, str. 1-194.
- [2] *J. Ulrich, C. Strege*, Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers, *J. Cryst. Growth.* **26** (2002), 2130–2135.
- [3] *M. Giuliatti, M. M. Seckler, S. Derenzo, M. I. Ré, E. Cekinski*, Industrial crystalization and precipitation from solutions: state of the technique, *Braz. J. Chem. Ing.* **18** (2001) 1-25.
- [4] *A. Mersmann*, Thermische verfahrenstechnik, (1), Heidelberg, Springer, Berlin, 1980, str. 1-363.
- [5] *S. Nalesso, M. Bussemakera, R. Searb, M. Hodnett, J. Lee*, A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution, *Ultrason. Sonochem.* **57** (2019) 125-138.
- [6] *A. Kaćunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
- [7] *G. Hofmann*, Kristallisation in der industriellen Praxis, Haus der Technik, 1991, str. 24-25.
- [8] *E. V. Khamskii, A. Tybulewicz*, Crystallization from solutions, London: Consultants Bureau, New York, 1969, str. 1-106.
- [9] *R. Sear*, What do crystals nucleate on? What is the microscopic mechanism? How can we model nucleation?, *MRS Bull.* **41**. (2016) 363-368.
- [10] *R. Sear*, Quantitative studies of crystal nucleation at constant supersaturation: experimental data and models, *Cryst .Eng. Comm.* **2** (2014) 6506-6522.
- [11] *D. Erdemir, A. S. Myerson, A. Y. Lee*, Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models, *Acc.Chem. Res.* **42** (2009) 621-629.

- [12] *J. W. Mullin*, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1-478.
- [13] *D. Duft, T. Leisner*, Laboratory evidence for volume-dominated nucleation of ice in supercooled water microdroplets, *Atmos. Chem. Phys.* **4** (2004) 1997-2000.
- [14] *J. L. Carvalho, K. Dalnoki-Veress*, Homogeneous bulk, surface and edge nucleation in crystalline nanodroplets, *Phys. Rev. Lett.* **12** (2010) 237-353.
- [15] URL: <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Nucleation>. [22.03. 2022].
- [16] *M. Tariq, T. Thurn-Albrecht, O. Dolynchuk*, Heterogeneous crystal nucleation from the melt in polyethylene oxide droplets on graphite: kinetics and microscopic structure, *Cryst.* **11** (2021) 924.
- [17] *A. Pažin*, Usporedba utjecaja mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem, Diplomski rad, Kemijsko-Tehnološki fakultet, Split, 2018.
- [18] *G. Matijašić*, jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, str. 70-105.
- [19] URL: <https://prirodna.hr/boraks>. [15. 09. 2021].
- [20] *L. Škorić*, Karakterizacija ultrazvučnih pretvarača za mjerenje brzine vjetra, Završni rad, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2016.
- [21] *J. R. G. Sander, B. W. Zeiger, K. S. Suslick*, Sonocrystallization and sonofragmentation, *Ultrasonics Sonochem.* **21** (2014) 1908-1915.
- [22] *S. Seidi, Y. Yamini*, Analytical sonochemistry; developments, applications, and hyphenations of ultrasound applications and hyphenations of ultrasound, *Cent. Eur. J. Chem.* **10** (2012) 938-976.
- [23] *M. Castro, F. Capote*, Analytical Applications of Ultrasound, *Tech. Inst. Analyt. Chem.* **26** (2007) 1-350.
- [24] *T. Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish*, The fundamentals of power ultrasound-a review, *Acoust. Aust* **39** (2011) 54-63.

- [25] *M. Ashokkumar, J. Lee, Y. Iida, K. Yasui, T. Kozuka, T. Tuziuti, A. Towata*, The detection and control of stable and transient acoustic cavitation bubbles, *PCCP* **11** (2009) 118-121.
- [26] *M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser*, Bubbles in an acoustic field: an overview, *Ultrason. Sonochem* **14** (2007) 470-475.
- [27] *A. Abdelrasoul, H. Doan*, Ultrasound for membrane fouling control in wastewater treatment and protein purification downstream processing applications, *Adv. Membr. Technol.*, Saskatoon, 2020, str 1-224.
- [28] *L. Zhang, B. Wang, J. Tang, Y. Liu, Q. Hua, L. Liu*, Determination of the metastable zone and induction period of urea phosphate solution, *Int. J. Chem. React. Eng.* **29** (2019) 164-168.
- [29] *T. Zhou, C. Tu, Y. Sun, L. Ji, C. Bian, X. Lu, C. Wang*, Determination of the metastable zone and induction time of thiourea for cooling crystallization, *Chin. J. Chem. Eng.*, **11** (2020) 115-118.
- [30] *H. N. Kim, K. S. Suslick*, The effects of ultrasound on crystals: sonocrystallization and sonofragmentation, *Cryst.* **8** (2018) 1-20.
- [31] *K. Kezia, J. Lee, B. Zisu, M. Weeks, G. Chen, S. Gras, S. Kentish*, The use of ultrasound to enhance crystallization of minerals from concentrated saline effluent, *Sonochem.* **201** (2016) 1-9.
- [32] URL: <https://www.syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/> [15. 09. 2021].
- [33] *J. Jordens, B. Gielen, C. Xiouras, M. N. Hussain, G. D. Stefanidis, C. J. Leen, L. Thomassen, T. Braeken*, Sonocrystallisation: Observations, theories and guidelines, *Pharm. Cryst.* **11** (2019). 130-154.
- [34] *N. Lyczko, F. Espitalier, O. Louisnard, J. Schwartzentruber*, Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate, *Chem.Eng.* **86** (2022) 233-241.
- [35] *K. Suslick, S. Doktycz, E. B. Flint*, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, *Ultrasonics* **28** (1990) 280-290.

- [36] *S. Parvizi, E. K. Alamdari, S. H. Hashemabadi, M. Kavousi, A. Sattari*, investigating factors affecting on the efficiency of dynamic mixers, *Miner. Process. Extr. Metall.* **37** (2016) 1-28.
- [37] *T. N. Zwietering*, Suspending of solid particles in liquid by agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 244-253.
- [38] *F. A. Holland, F. S. Champan*, Liquid mixing and processing, Reinhold Publishing Company, New York, 1966, str. 1-38.
- [39] *C. Loubière*, Characterization and impact of the hydrodynamics on the performance of umbilical-cord derived stem cells culture in stirred tank bioreactors. 2018, str. 1-289.
- [40] *L. E. Paul, A. V. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta*, Handbook of industrial mixing, Willey - Interscience, 2003 str. 1-1353.
- [41] *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacija dinatrijevog tetraborat dehidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Doktorska disertacija, Kemijsko Tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [42] *R. Nyvlt, R. Rychly, J. Gottfried, J. Wurzelova*, Metastable zone width of some aqueous solutions, *J. Cryst. Growth* **6** (1970) 151-162.
- [43] *N. Kubota*, A new interpretation of metastable zone widths for unseeded solutions, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 629-634.
- [44] *N. Kubota*, An interpretation of metastable zone widths concerning primary nucleation in anti-solvent crystallization, *J. Cryst. Growth.* **310** (2008) 4674-4651.
- [45] *O. Sahin, H. Dolas, H. Demir*, Determination of nucleation kinetics of potassium tetraborate tetrahydrate, *Cryst. Res. Technol.* **42** (2007) 766-772.
- [46] *H. Gurbuz, B. Ozdemir*, Experimental determination of the metastable zone width of, *Crystal Growth, J. Cryst. Growth.* **252** (2003) 343-349.
- [47] *K. Mateljak*, Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u kristalizatoru sa SBT miješalom, Diplomski rad, Kemijsko Tehnološki fakultet, Split, 2019.

[48] *C. Yang- Ho, K. Kwang-Joo, K. Sung- Hyun*, A study on crytllization kinetics of pentaerythritol in a batch cooling crystallizer, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 4791-4802.