Utjecaj brzine hlađenja na rast kristala boraksa tijekom sonokristalizacije

Šetka, Ivana

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:167:880589

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ BRZINE HLAĐENJA NA RAST KRISTALA BORAKSA TIJEKOM ŠARŽNE SONOKRISTALIZACIJE

DIPLOMSKI RAD

IVANA ŠETKA

Matični broj: 286

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: MATERIJALI

UTJECAJ BRZINE HLAĐENJA NA RAST KRISTALA BORAKSA TIJEKOM ŠARŽNE SONOKRISTALIZACIJE

DIPLOMSKI RAD

IVANA ŠETKA

Matični broj: 286

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION: MATERIALS

INFLUENCE OF COOLING RATE ON CRYSTAL GROWTH OF BORAX DURING SONOCRYSTALLIZATION

DIPLOMA THESIS

IVANA ŠETKA

Parent number: 286

Split, September 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Diplomski studij kemijske tehnologije
Smjer: Materijali
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 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 BRZINE HLAĐENJA NA RAST KRISTALA BORAKSA TIJEKOM ŠARŽNE SONOKRISTALIZACIJE

Ivana Šetka, 286

Sažetak: U ovom radu ispitivano je kako brzina hlađenja matične otopine utječe na rast kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) tijekom sonokristalizacije. Ispitivanja su se provodila u šaržnom kristalizatoru laboratorijskog mjerila s pregradama i radijalnim turbinskim miješalom čija je brzina vrtnje bila jednaka potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije kristala (N_{JS} = 324 o min^{-1}). Ultrazvučno djelovanje na otopinu provodilo se pomoću homogenizatora, frekvencije 24 kHz i snage 400 W, kontinuirano pri 20 % amplitudi. Kristalizacija se provodila iz matične otopine zasićene pri 30 °C hlađenjem do temperature od 10 °C pri brzinama od 4, 6, 8, 10 °C h^{-1}. Kako bi se dobio uvid u utjecaj ultrazvuka na navedeni proces također se provodila i kristalizacija bez njegovog djelovanja pri istovjetnim procesnim uvjetima (N_{JS} = 324 o min^{-1}, T_z = 30 °C) i brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}.
Tijekom eksperimenta, nakon nuleacije, provodila se analiza kristala u matičnoj otopini metodom laserske difrakcije te se istodobno određivala i koncentracija matične otopine refraktometrijskom metodom. Iz rezultata provedenih analiza sagledane su promjene raspodjele veličina kristala, srednjeg volumnog promjera kristala i njegove standardne devijacije te specifične površine kristala tijekom procesnog vremena pri svim ispitivanim uvjetima. Produkti kristalizacije pri navedenim procesnim uvjetima su također podvrgnuti granulometrijskoj analizi prosijavanjem te je analiziran i njihov oblik. Za sve ispitivane uvjete određen je i utrošak snage privedene sustavu tijekom miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Iz rezultata je uočeno da se u procesu sonokristalizacije bez obzira na brzinu hlađenja matične otopine svojstva kristala ne mijenjaju bitno s obzirom na raspodjelu veličina i njihovu srednju veličinu. Najveći utjecaj brzine hlađenja odrazio se na promjenu specifične površine kristala koja je pak posljedica sekundarne nukleacije u sustavu. S druge strane, kad se usporede rezultati provedenih analiza u sustavima sa ultrazvukom sa sustavom bez ultrazvuka može se zaključiti da utjecaj ultrazvučnog djelovanja na svojstva kristala značajno nadmašuje utjecaj brzine hlađenja.

Ključne riječi: sonokristalizacija, ultrazvuk, boraks, rast kristala, brzina hlađenja.
Rad sadrži: 52 stranicu, 33 slike, 2 tablice, 31 literarnu referencu
Jezik izvornika: hrvatski
Sastav povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Marin Ugrina - predsjednik
2. doc. dr.sc. Antonija Čelan - član
3. izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić - mentor

Datum obrane: 20. rujna 2022.
Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Graduate study of Chemical Technology
Orientation: Materials
Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 25. of march 25th 2022
Mentor: Marija Ćosić, PhD, Associate prof.
Technical assistance: Sunčica Mileta, mag. ing. cheming.

INFLUENCE OF COOLING RATE ON CRYSTAL GROWTH OF BORAX DURING SONOCRYSTALLIZATION

Ivana Šetka, 286

Abstract: In this work, the influence of the cooling rate of the mother liquor on the growth of crystals of disodium tetraborate decahydrate (borax) during sonocrystallization was studied. The test was carried out in a batch laboratory crystallizer equipped with a radial turbine with four blades whose rotation speed was equal to that required to achieve a state of complete crystal suspension (N_{JS} = 324 rpm). Ultrasonic irradiation of the solution was carried out with a homogenizer with a frequency of 24 kHz and a power of 400 W, continuously at 20% of the amplitude. Crystallization was carried out from a mother liquor saturated at 30 °C by cooling to a temperature of 10 °C at rates of 4, 6, 8, 10 °C h^{-1}. In order to gain insight into the influence of ultrasound on the process, crystallization was performed without ultrasound, under the same process conditions (N_{JS} = 324 rpm, Tz = 30 °C) at a cooling rate of 6 °C h^{-1}.
During the experiment, after nucleation, crystals in the mother liquor were analyzed by laser diffraction method and at the same time, concentration of the mother liquor was determined using the refractometric method. Changes were observed in crystal size distribution, mean volume diameter of the crystals and its standard deviation, as well as the specific surface area of the crystals during process time. The obtained products were subjected to sieve analysis, and the shape of the crystals was also analyzed. For all investigated process conditions, the power supplied to the systems by mixing and ultrasonic radiation was determined. From the results, it was observed that during the sonocrystallization process, regardless of the cooling rate of the mother liquor, the properties of the crystals do not change significantly with regard to the size distribution and their average size. The greatest influence of the cooling rate was reflected on the change in the crystal specific surface area, which is a consequence of secondary nucleation in the systems. On the other hand, comparing the results obtained in systems with and without ultrasound, it can be concluded that the influence of ultrasound on crystal properties significantly exceeds the influence of the cooling rate.

Keywords: sonocrystallization, ultrasound, borax, crystal growth, cooling rate

Thesis contains: 52 pages, 33 figures, 2 tables, 31 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Marin Ugrina, PhD, assistant prof – chair person
2. Antonija Čelan, PhD, assistant prof – member
3. Marija Ćosić, PhD, associate prof. – supervisior

Defence date: September 20th, 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Ćosić u razdoblju od lipnja 2021. do srpnja 2022. godine.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na brojim koristnim savjetima i pomoći tijekom oblikovanja i osmišljavanja ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se također asistentici Sunčici Mileti, dipl. ing., na pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada. Zahvaljujem i svojoj obitelji na podršci tijekom školovanja.

Ivana Šetka

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Provesti šaržnu sonokristalizaciju boraksa u kristalizatoru laboratorijskog mjerila s miješanjem, pri minimalnoj brzini vrtnje radijalnog turbinskog miješala potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije kristala ($N = N_{JS}$) i ultrazvučnim djelovanjem pri 20 % amplitudi ultrazvuka. Kristalizaciju provoditi hlađenjem matične otopine pri četiri brzine hlađenja od 4, 6, 8 i 10 °C h^{-1}.
2. Nakon početka nukleacije, tijekom perioda rasta kristala boraksa za sve primijenjene brzine hlađenja matične otopine provoditi analizu matične suspenzije metodom laserske difrakcije te odrediti vremensku promjenu raspodjele veličina kristala boraksa, srednjeg volumnog promjera i standardne devijacije.
3. U istom kristalizatoru, pri stanju potpune suspenzije kristala, provesti kristalizaciju boraksa bez djelovanja ultrazvuka pri brzini hlađenja matične otopine od 6 °C h^{-1} te sagledati vremensku promjenu raspodjele veličina kristala boraksa, srednjeg volumnog promjera kristala i njegove standardne devijacije. Iste usporediti s rezultatima ispitivanja pri istoj brzini hlađenja u sustavu sa ultrazvučnim djelovanjem.
4. Pri svim provedenim brzinama hlađenja matične otopine uz analizu raspodjele veličina kristala boraksa laserskom difrakcijom istodobno izmjeriti vremensku promjenu koncentracije matične otopine refraktometrijskom metodom.
5. Usporediti vremenske promjene specifične površine kristala te sagledati pojavu sekundarne nukleacije, tijekom sonokristalizacije pri zadanim brzinama hlađenja matične otopine. Iste usporediti s onima dobivenim za sustav bez ultrazvučnog djelovanja pri brzini hlađenja matične otopine od 6 °C h^{-1}.
6. Odrediti ukupnu snagu privedenu sustavu uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja tijekom procesnog vremena pri svim zadanim brzinama hlađenja matične otopine.
7. Provesti granulometrijsku analizu dobivenih kristala boraksa prosijavanjem te utvrditi utjecaj brzine hlađenja matične otopine pri 6 °C h^{-1}tijekom kristalizacije u sustavima s i bez djelovanja ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala te na srednji maseni promjer i standardnu devijaciju veličine kristala.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivano je kako brzina hlađenja matične otopine utječe na rast kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) tijekom sonokristalizacije. Ispitivanja su se provodila u šaržnom kristalizatoru laboratorijskog mjerila s pregradama i radijalnim turbinskim miješalom čija je brzina vrtnje bila jednaka potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije kristala (N_{JS} = 324 o min^{-1}). Ultrazvučno djelovanje na otopinu provodilo se pomoću homogenizatora, frekvencije 24 kHz i snage 400 W, kontinuirano pri 20 % amplitudi. Kristalizacija se provodila iz matične otopine zasićene pri 30 °C hlađenjem do temperature od 10 °C pri brzinama od 4, 6, 8, 10 °C h^{-1}. Kako bi se dobio uvid u utjecaj ultrazvuka na navedeni proces također se provodila i kristalizacija bez njegovog djelovanja pri istovjetnim procesnim uvjetima (N_{JS} = 324 o min^{-1}, T_z = 30 °C) i brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}.

Tijekom eksperimenta, nakon nukleacije, provodila se analiza kristala u matičnoj otopini metodom laserske difrakcije te se istodobno određivala i koncentracija matične otopine refraktometrijskom metodom. Iz rezultata provedenih analiza sagledane su promjene raspodjele veličina kristala, srednjeg volumnog promjera kristala i njegove standardne devijacije te specifične površine kristala tijekom procesnog vremena pri svim ispitivanim uvjetima. Produkti kristalizacije pri navedenim procesnim uvjetima su također podvrgnuti granulometrijskoj analizi prosijavanjem te je analiziran i njihov oblik. Za sve ispitivane uvjete određen je i utrošak snage privedene sustavu tijekom miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Iz rezultata je uočeno da se u procesu sonokristalizacije bez obzira na brzinu hlađenja matične otopine svojstva kristala ne mijenjaju bitno s obzirom na raspodjelu veličina i njihovu srednju veličinu. Najveći utjecaj brzine hlađenja odrazio se na promjenu specifične površine kristala koja je pak posljedica sekundarne nukleacije u sustavu. S druge pak strane, kad se usporede rezultati provedenih analiza u sustavima sa ultrazvukom sa sustavom bez ultrazvuka može se zaključiti da utjecaj ultrazvučnog djelovanja na svojstva kristala značajno nadmašuje utjecaj brzine hlađenja.

Ključne riječi: sonokristalizacija, ultrazvuk, boraks, rast kristala, brzina hlađenja

SUMMARY

In this work, the influence of the cooling rate of the mother liquor on the growth of crystals of disodium tetraborate decahydrate (borax) during sonocrystallization was studied. The test was carried out in a batch laboratory crystallizer equipped with a radial turbine with four blades whose rotation speed was equal to that required to achieve a state of complete crystal suspension (N_{JS} = 324 rpm). Ultrasonic irradiation of the solution was carried out with a homogenizer with a frequency of 24 kHz and a power of 400 W, continuously at 20% of the amplitude. Crystallization was carried out from a mother liquor saturated at 30 °C by cooling to a temperature of 10 °C at rates of 4, 6, 8, 10 °C h^{-1}. In order to gain insight into the influence of ultrasound on the process, crystallization was performed without ultrasound, under the same process conditions (N_{JS} = 324 rpm, Tz = 30 °C) at a cooling rate of 6 °C h^{-1}.

During the experiment, after nucleation, crystals in the mother liquor were analyzed by laser diffraction method and at the same time, concentration of the mother liquor was determined using the refractometric method. Changes were observed in crystal size distribution, mean volume diameter of the crystals and its standard deviation, as well as the specific surface area of the crystals during process time. The obtained products were subjected to sieve analysis, and the shape of the crystals was also analyzed. For all investigated process conditions, the power supplied to the systems by mixing and ultrasonic radiation was determined. From the results, it was observed that during the sonocrystallization process, regardless of the cooling rate of the mother liquor, the properties of the crystals do not change significantly with regard to the size distribution and their average size. The greatest influence of the cooling rate was reflected on the change in the crystal specific surface area, which is a consequence of secondary nucleation in the systems. On the other hand, comparing the results obtained in systems with and without ultrasound, it can be concluded that the influence of ultrasound on crystal properties significantly exceeds the influence of the cooling rate.

Keywords: sonocrystallization, ultrasound, borax, crystal growth, cooling rate

Sadržaj

1. OPĆI DIO 1
1.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA BORAKSA 2
1.2. KRISTALIZACIJA 3
1.2.1. Proces kristalizacije 4
1.2.2. Prezasićenost otopine 5
1.2.3. Nukleacija 6
1.2.4. Rast kristala 7
1.3. ULTRAZVUK 13
1.3.1. Sonokristalizacija 15
1.3.2. Teorije sonokristalizacije 16
1.3.3. Utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju 17
2. EKSPERIMENTALNI DIO 19
2.1. Provedba sonokristalizacije kontroliranim hlađenjem 20
2.1.1. Priprema zasićene otopine 23
2.1.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa tijekom kristalizacije 24
2.1.3. Određivanje raspodjele veličine čestica laserskom difrakcijom 24
2.1.4. Granulometrijska analiza finalnog produkta kristalizacije 27
2.1.5. Određivanje utroška snage tijekom procesa kristalizacije 29
3. REZULTATI I RASPRAVA 30
3.1. Utjecaj brzine hlađenja na raspodjelu veličina rastućih kristala tijekom šaržne sonokristalizacije 31
3.1.1. Raspodjela veličina kristala tijekom perioda rasta pri različitim brzinama hlađenja u sustavu sa ultrazvučnim djelovanjem 31
3.1.2. Usporedba raspodjele veličina rastućih kristala u sustavu sa i bez ultrazvučnog djelovanja pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1} 35

3.1.3. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na promjenu srednjeg volumnog promjera kristala boraksa i njegove standardne devijacije tijekom kristalizacije sa ultrazvučnim djelovanjem 37

3.1.4. Usporedba vremenske promjene srednjeg volumnog promjera, standardne devijacije u sustavu sa i bez djelovanja ultrazvuka pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1} 41

3.1.5. Vremenska promjena specifične površine tijekom šaržne kristalizacije u sustavu sa i bez ultrazvučnog djelovanja pri različitim brzinama hlađenja 42

3.1.6. Određivanje snage privedene sustavu tijekom sonokristalizacije pri različitim brzinama hlađenja 43

3.2. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina nakon sonokristalizacije 45

4. ZAKLJUČAK 48

5. LITERATURA 50

UVOD

Kristalizacija je operacija razdvajanja čvrste tvari iz otopine koja se provodi pri niskim temperaturama uz malu potrošnju energije. Navedeno čini kristalizaciju ekonomski isplativom zbog čega se koristi za proizvodnju 70 % čvrstih tvari.

Pokretačka sila kristalizacije je prezasićenost matične otopine u kojoj proces započinje nukleacijom te se nastavlja rastom kristala. Rast kristala prvo se odigrava prijenosom molekula ili iona otopljene tvari iz mase otopine do površine kristala te se nastavlja ugradnjom dehidratiziranih molekula ili iona u kristalnu rešetku. Prijenos tvari je funkcija Schmidtove značajke koja ovisi o fizikalnim karakteristikama kristalizirajućeg sustava i temperaturi te Reynoldsove značajke koja ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu. Hidrodinamički uvjeti posljedica su miješanja i drugih mehaničkih djelovanja na otopinu, poput ultrazvuka, a ovise također o geometriji reaktorskog sustava. S povećanjem turbulencije u sustavu debljina graničnog difuzijskog sloja se smanjuje, a time i otpor prijenosu tvari difuzijom prilikom rasta kristala.

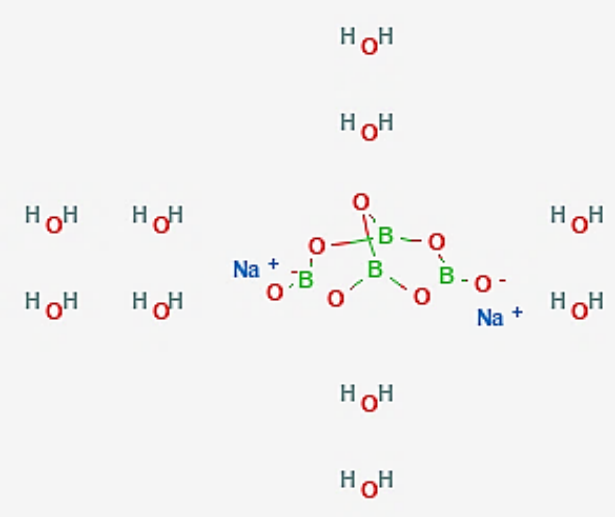
Potreba za kristalima ponovljive veličine i oblika potaknula su intenzivnija istraživanja o utjecaju procesnih veličina na produkt kristalizacije uz djelovanje ultrazvuka, tzv. sonokristalizacije. Pri tome se posebna pažnja usmjerava na nukleaciju, rast kristala te na svojstva finalnog produkta. Prilikom ispitivanja utjecaja procesnih veličina na kristalizacijski proces, brzina hlađenja predstavlja jednu od najznačajnijih s obzirom na to da se hlađenjem generira pokretačka sila kristalizacije, tj. prezasićenost matične otopine.

U ovom radu sagledan je utjecaj brzine hlađenja na granulometrijska svojstva kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata tijekom kristalizacije u sustavima sa i bez ultrazvučnog djelovanja. Analiziran je navedeni utjecaj na raspodjelu veličina kristala boraksa tijekom perioda rasta, promjenu njihovog srednjeg volumnog promjera i standardne devijacije te promjenu specifične površine kristala. Također, određene su granulometrijske karakteristike finalnog produkta, a pored navedenog određivana je i snaga privedena sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka.

1. OPĆI DIO

1.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA BORAKSA

Bor je kemijski element koji se u Zemljinoj kori nalazi u vrlo malom masenom udjelu od svega 0,0003 %. Metaloidni je kemijski element koji se u prirodi javlja u mineralima kao što su boraks, kernit i kolemanit. Boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) je sol boratne kiseline i u prirodi se nalazi kao kristalični mineral. To je kompleksni borat koji se sastoji od planarnih BO_3^- i tetraedarskih BO_4^- grupa. Kristalizira u velikim monoklinskim prozirnim kristalima koji mogu biti bezbojni ili slabo plavkasti. Kemijska struktura boraksa prikazana je na *slici 1* [1], [2)].



Slika 1. Kemijska struktura boraksa

Boraks se tali pri temperaturi od 878 °C i u rastaljenom obliku otapa metalne okside nakon čega nastaju karakteristično (ljubičasto) obojeni borati što se može prikazat reakcijom:

$$Mn_2O_3(s) + 3Na_2B_4O_7(l) \rightarrow NaBO_2(l) + Mn(BO_2)_3(l) \qquad (1)$$

Budući da reagira s metalnim oksidima, koristi se kod čišćenja metalnih površina pri lemljenju te zbog svojstva stvaranja staklaste taline, u industriji stakla i emajla. Otopina boraksa je blago lužnata te se upotrebljava za proizvodnju perborata koji su sastavni dio deterdženata [2]. Također može pridonijeti mekšanju tvrde vode vezivanjem kalcijevih iona, a ima i pufersko djelovanje [3]. Boraks se još koristi za proizvodnju borne kiseline, vatrostalnog materijala te boja za tepihe. Koristi se i kao blago lužnato dezinfekcijsko

sredstvo te kao inhibitor korozije [4]. U *tablici 1* prikazana su fizikalno-kemijska svojstva boraksa iz kojih proizlazi njegova široka primjena.

Tablica 1. Fizikalno-kemijska svojstva boraksa [1]

Molekulska masa, g/mol	381,40
Vrelište, °C	320
Talište, °C	743
Topljivost u vodi pri 20 °C, g L^{-1}	31,70
Gustoća, g cm^{-3}	1,73
pH otopine (pri 20°C)	9,20
Miris	bez mirisa
Oblik	kristaličan

1.2. KRISTALIZACIJA

Kristalizacija je proces u kojem dolazi do izdvajanja otopljene tvari iz otopine u čvrstom obliku. U kemijskom inženjerstvu, kristalizacija ima široku primjenu pri separaciji, tj. odvajanju i pročišćavanju tvari, koja je vrlo čest korak pri provedbi brojnih procesa. U farmaceutskoj industriji koristi se pretežno za proizvodnju aktivnih farmaceutskih sastojaka dok je u prehrambenoj industriji neizostavna pri procesima separacije i pročišćavanja [5].

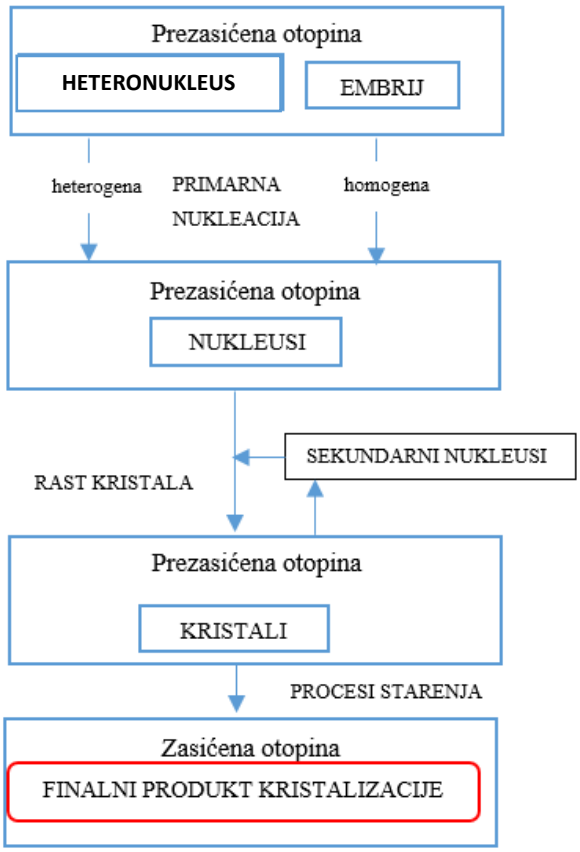
Kristalizacija je moguća samo kada koncentracija otopljene tvari prelazi ravnotežnu koncentraciju, tj. topljivost, odnosno onda kada se postigne prezasićenost otopine [6].

Postoje različite metode kristalizacije koje se biraju na temelju topljivosti i drugih svojstava kristalizirajuće tvari, a najčešće korištene metode su:

- kristalizacija hlađenjem,
- kristalizacija isparavanjem otapala,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizacija isoljavanjem (dodavanje tvari koja sadržava zajednički ion kao i tvar koja kristalizira),
- kristalizacija uz kemijsku reakciju (precipitacija),
- kristalizacija iz talina [7].

1.2.1. Proces kristalizacije

Kristalizacija se odvija kroz dva stupnja; prvi je primarna nukleacija koja započinje u prezasićenoj otopini nastajanjem heteronukleusa i embrija, a drugi je rast nastalih nukleusa koji formiraju kristal. Ako uz rastuće kristale u prezasićenoj otopini ponovno dođe do nukleacije, takva nukleacija se naziva sekundarnom. Kada se na kraju procesa kristalizacije nastali kristali ostave dovoljno dugo u kontaktu sa zasićenom matičnom otopinom odvija se tzv. proces starenja kristala u kojem se fini kristali otapaju, a grubi rastu. Proces kristalizacije rezultira finalnim produktom kristalizacije koji je u ravnoteži sa zasićenom matičnom otopinom [8]. Opisani stupnjevi kristalizacije prakazani su na *slici 2*.



Slika 2. Shematski prikaz procesa kristalizacije [8].

1.2.2. Prezasićenost otopine

Zasićena otopina pri nekoj temperaturi (temperaturi zasićenja) dobiva se otapanjem tvari u otapalu sve dok se ne postigne maksimalna moguća koncentracija te tvari u otopini. S termodinamičkog stajališta, tada je kemijski potencijal otopljene tvari izjednačen s kemijskim potencijalom čvrste tvari. U tom stanju je molekulama tvari energetski svejedno nalaze li se u otopljenom ili čvrstom obliku. Za nastajanje nukleusa i za rast nastalih kristala osnovni uvjet je postizanje termodinamički neravnotežnog stanja, odnosno osigurati da potencijal otopljene tvari pri promatranoj temperaturi bude veći od potencijala te tvari u čvrstoj fazi. Upravo je ovaj uvjet zadovoljen u prezasićenoj otopini. Prezasićenost otopine može se izraziti kao apsolutna ili relativna prezasićenost [9].

Apsolutna prezasićenost, Δc, predstavlja razliku stvarne koncentracije prezasićene otopine, c, i ravnotežne koncentracije pri temperaturi zasićenja, tj. topljivosti, c^*:

$$\Delta c = c - c^* \qquad (2)$$

Omjer navedenih koncentracija predstavlja stupanj zasićenosti otopine, *S*, koji se može prikazati izrazom:

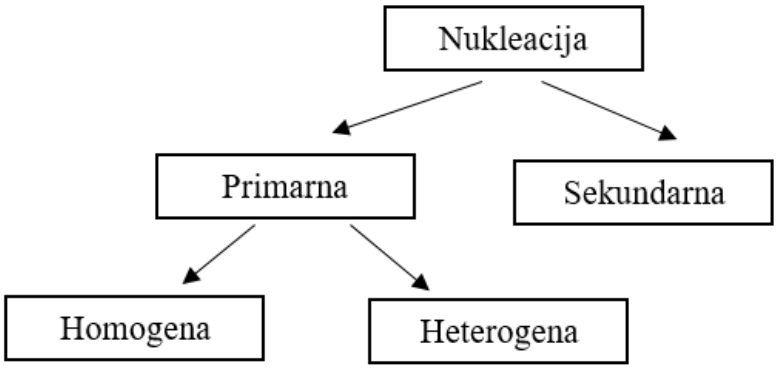
$$S = \frac{c}{c^*} \tag{3}$$

Kombinacijom prethodnih izraza dobiva se izraz koji definira relativnu prezasićenost, σ:

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \tag{4}$$

1.2.3. Nukleacija

Kristalizacija u otopini započinje pojavom nukleusa, prema *Mullinu* [10] nukleacija se može podijeliti na četiri osnovna mehanizma, kako je prikazano na *slici 3.*



Slika 3. Ilustracija mehanizama nukleacije.

Ako je prezasićenost jedini uzrok početka nukleacije onda je riječ o primarnoj nukleaciji koja se dijeli na homogenu i heterogenu nukleaciju. Do homogene primarne nukleacije dolazi kada su jezgre savršeno formirane u čistoj otopini u kojoj nema stranih čestica, tj. kada u prezasićenoj otopini nastaju homogeni embriji. Prisutnost raznih nečistoća, čestica prašine ili iona uzrokuje nastajanja heteronukleusa, tj. dolazi do pojave heterogene

nukleacije. S druge pak strane, heterogena primarna nukleacija je uzrokovana prisustvom drugih čvrstih tvari te do nje dolazi na površinama nečistoća poput prašine i sl. Za početak primarne homogene nukleacije potrebna je veća energija aktivacije od one potrebne za heterogenu nukleaciju jer prisutnost stranih čestica inducira početak nukleacije. Do sekundarne nukleacije dolazi kada u prezasićenoj otopini nukleusi nastaju uslijed prisutstva drugih kristala [6]. Sekundarnom nukleacijom prezasićenost se koristi za nastajanje velikog broja malih kristala te je navedena vrsta nukleacije nepoželjna ukoliko se žele dobiti veliki kristali.

1.2.4. Rast kristala

Proces rasta kristala nastupa nakon što se u prezasićenoj otopini formiraju stabilni nukleusi. Postoje različite teorije o rastu kristala, a najznačajnije su teorija površinske energije, teorija adsorpcijskog sloja te difuzijsko-integracijska (reakcijska) teorija rasta krstala.

Teorija površinske energije

Prema teoriji površinske energije, ukupna slobodna energija kristala u ravnoteži s okolinom pri konstantnoj temperaturi i tlaku bila bi minimalna za zadani volumen. Ako se pretpostavi da je slobodna energija po jedinici volumena kristala ujednačena i konstantna, vrijedi izraz:

$$\sum_{1}^{n} a_{\mathrm{i}} g_{\mathrm{i}} = minimalna\ energija \qquad (5)$$

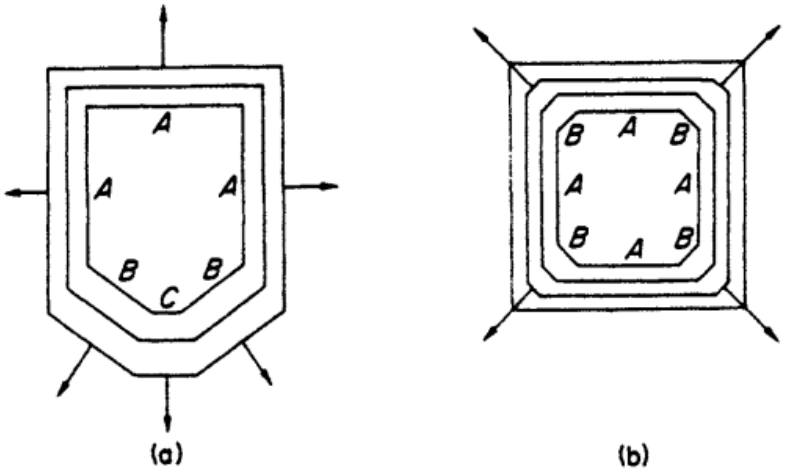
gdje je:

a_{i} – površina kristala/ m^2,

g_{i} – površinska energija/ $\mathrm{J\ m^{-2}}$.

Prema tome, ako kristal nastaje u prezasićenoj otopini potrebno je osigurati da cijeli kristal ima minimalnu površinsku energiju za zadani volumen. 1901. godine *Wulf* [10] je predložio da je brzina rasta plohe kristala proporcionalna njegovoj površinskoj energiji. Brzina rasta plohe mjeri se brzinom kretanja u smjeru koji je okomit na tu plohu. Na *slici*

4 prikazan je idealni kristal koji tijekom rasta zadržava svoj geometrijski oblik (invarijantan kristal). Na njemu su prikazane 3 jednake plohe (A) koje rastu jednakim brzinama, 2 manje plohe (B) koje rastu većim brzinama i najmanja ploha (C) koja raste najvećom brzinom. Kada se ovakav kristal otopi u otapalu primjećuje se obrnuto ponašanje, tj. C ploha se otapa najbrže od od svih jer je najmanja. Zbog eliminacije manjih ploha, kristal u praksi ne zadržava uvijek geometrijsku sličnost prilikom rasta. Ovaj način rasta kristala poznat je pod nazivom ″preklapanje″. Ova teorija nije prihvaćena zbog nedostatka kvantitativnih dokaza.



Slika 4. Brzine rasta kristalnih ploha: a) invarijantan kristal; b) preklapanje [10].

Teorija adsorpcijskog sloja

Prema *Volmerovoj* teoriji [10], kada ioni dođu na plohu kristala one se ne integriraju odmah u kristalnu rešetku već se mogu slobodno kretati po plohi zbog čega će se stvoriti adsorpcijski sloj integrirajućih jedinica. Na mjestima gdje su privlačne sile najveće, dolazi do ugradnje atoma, molekula ili iona u kristalnu rešetku i u idealnom slučaju to će se nastaviti dok se ne formira cijela ploha. Ova teorija nema veliku primjenu jer se malo zna o površinskoj difuziji u adsorpcijskom sloju.

Difuzijsko - integracijska teorija

Prema difuzijsko – integracijkoj teoriji proces rasta kristala se može podijeliti u nekoliko faza:

- difuzija hidratiziranih iona kroz difuzijski granični sloj,
- difuzija hidratiziranih iona kroz adsorpcijski sloj,
- djelomična ili potpuna dehidratacija iona,
- površinska difuzija dehidratiziranih iona,
- ugradnja iona u kristalnu rešetku,
- difuzija otpuštene vode u suprotnom smjeru kroz adsorpcijski sloj,
- difuzija otpuštene vode u suprotnom smjeru kroz granični difuzijski sloj [11].

S obzirom da je kompliciranо pratititi sve navedene faze, *Berthoud* i *Valeton* [10] su pretpostavili da postoje dvije faze rasta kristala. Prva faza je difuzija prilikom koje dolazi do prijenosa molekula ili iona otopljene tvari iz mase otopine do adsorpcijskog sloja koji se nalazi uz površinu rastućeg kristala. U drugoj fazi dolazi do dehidratizacije pristiglih molekula ili iona u adsorpcijskom sloju i ugradnje u kristalnu rešetku [7]. Difuzija molekula kroz difuzijski sloj se opisuje izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_\mathrm{d} \cdot A_\mathrm{c} \cdot (c - c_\mathrm{i}) \qquad (6)$$

gdje je:

k_d – koeficijent prijelaza tvari određen difuzijom/ m s^{-1},

c – koncentracija matične otopine/ kg m^{-3},

c_i – koncentracija na granici adsorpcijskog sloja/ kg m^{-3}.

Koeficijent prijelaza tvari ($k_\mathrm{d} = D/\delta$) se može izvesti iz više izraza za Sherwoodova značajka $Sh = k_\mathrm{d} \cdot L/D$, kao na primjer iz izraza $Sh = K \cdot Re^m \cdot Sc^n$. Vrijednosti eksponenata u ovim izrazima ovise o hidrodinamičkim uvjetima i o geometrijskim karakteristikama sustava [12].

Brzina ugradnje molekula u kristalnu rešetku opisuje se izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A_c \cdot (c_i - c^*) \quad (7)$$

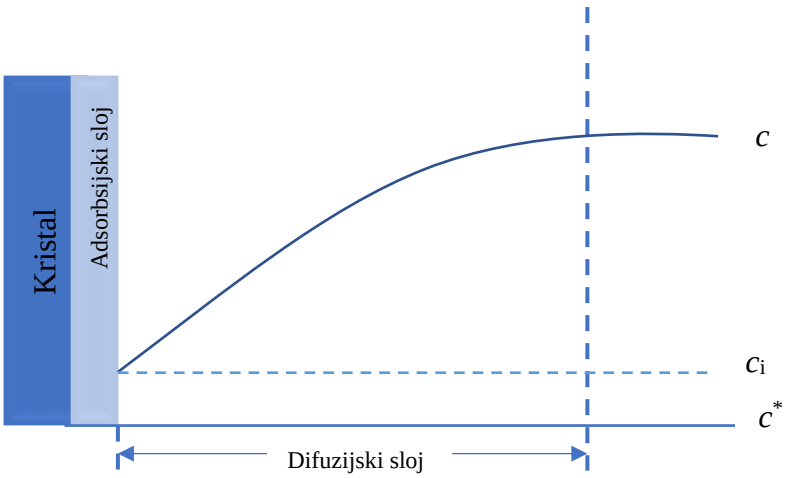
gdje je:

k_r - konstanta brizine ugradnje molekula u kristalnu rešetku/ m s^{-1},

c_i - koncentracija na granici adsorpcijskog i difuzijskog sloja/ kg m^{-3}

c^* - koncentracija zasićene otopine uz površinu kristala/ kg m^{-3}.

Na *slici 6* shematski su prikazani koraci rasta kristala te je vidljivo da je koncentracija u masi otopine, *c*, konstantna. U difuzijskom sloju dolazi do pada koncentracije od prezasićene otopine, *c*, do koncentracije na granici adsorpcijskog i difuzijskog sloja, c_i. Uz samu površinu kristala otopina je zasićena, *c**.



Slika 5. Shematski prikaz rasta kristala [11].

Koncentraciju koja se nalazi na granici adsorpcijskog i difuzijskog sloja je teško izmjeriti stoga se određuje ukupna brzina koja predstavlja zbroj izraza (*6*) i (*7*). Na taj način se eliminira veličina c_i i u obzir se uzima ukupna pokretačka sila, $c - c^*$. Stoga se jednadžba rasta kristala može napisati kao:

$$\frac{dm}{dt} = K_G \cdot A_c \cdot (c - c^*) \quad (8)$$

gdje je:

K_G – koeficijent ukupnog rasta kristala, $\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}$ / m s^{-1} [10].

Za kristale čije sve stranice rastu istom brzinom, masa i površina kristala se mogu prikazati na sljedeći način:

$$m = k_v L^3 \rho_c \quad (9)$$

$$A = k_A L^2 \quad (10)$$

gdje je:

L - linearna dimenzija kristala,

k_v - volumni faktor oblika kristala,

k_A - površinski faktor oblika kristala.

Uvrštavanjem ovih izraza u jednadžbu za ukupnu brzinu rasta kristala dobiva se izraz za linearnu brzinu rasta kristala G:

$$G = \frac{dL}{dt} = \left(\frac{k_A}{k_V . \rho_c}\right) \cdot (c - c^*) \quad (11)$$

Pojednostavljeno se može prikazati:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{GC} \cdot (c - c^*) \quad (12)$$

gdje je:

K_{GC} - konstanta linearne brzine rasta kristala, $K_{GC} = \frac{k_A}{k_V . \rho_c}$.

Ako je linearna brzina rasta neovisna o veličini kristala i ako je prezasićenost u sustavu konstantna te ako temperatura ne utječe na brzinu rasta kristala izraz se pojednostavljuje te vrijedi:

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (13)$$

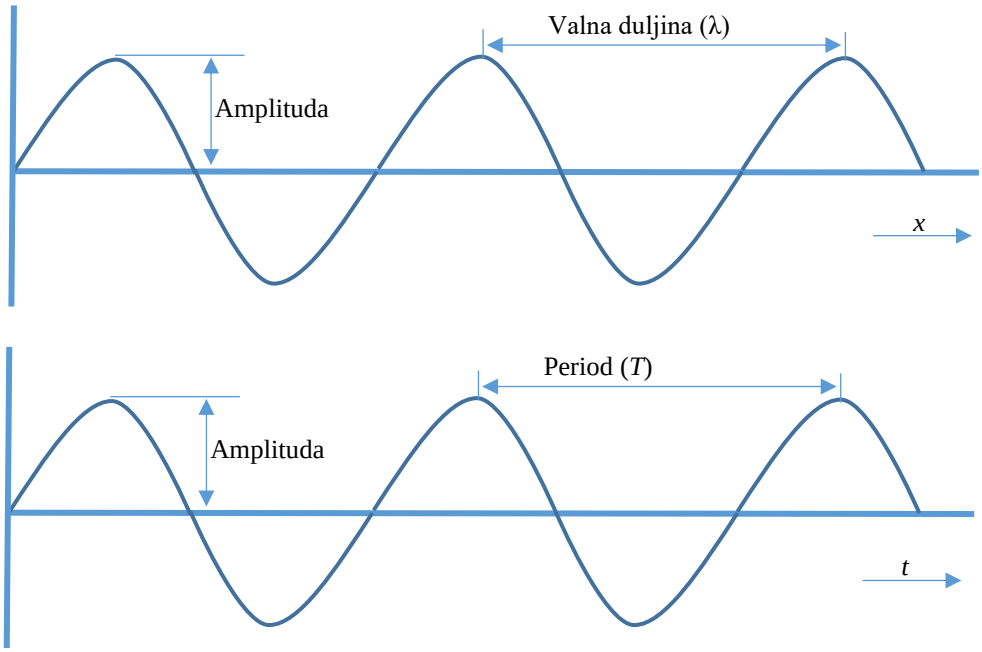
Zbog navedenih pretpostavki potrebno je povezati kinetiku s prezasićenosti otopine stoga se uvodi ukupni red brzine rasta kristala, *n*, te jednadžba za ukupnu brzinu rasta kristala poprima izraz:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{\mathrm{GC}} \cdot (c - c^*)^n \tag{14}$$

Navedeni izraz vrijedi samo za niske vrijednosti prezasićenosti [11].

1.3. ULTRAZVUK

Ultrazvuk predstavlja mehaničke longitudinalne valove čija frekvencija iznosi preko 20 000 Hz. Ljudsko uho čuje zvučne valove frekvencije između 20 i 20 000 Hz. Veličine koje karakteriziraju ultrazvuk su brzina širenja vala, valna duljina, valni broj, frekvencija i amplituda (*slika 6*) [13].



Slika 6. Valna duljina i period vala u ovisnosti o udaljenosti i vremenu [14].

Brzina širenja vala, *v*, je brzina kojom se val širi kroz neko sredstvo te ne ovisi o frekvenciji, *f*, valnoj duljini, *λ*, i amplitudi, *A*, već o prirodi tvari kroz koju prolazi. Ultrazvuk se najbrže širi kroz čvrste tvari, a najsporije kroz plinovite (npr. zrak). U *tablici 2* je prikazana brzina širenja ultrazvuka kroz određene medije [13].

Tablica 2. Brzina širenja vala kroz različite medije

Medij	**Brzina širenja vala/ m s^{-1}**
Zrak	340
Voda	1500
Kost	3500

Valna duljina je najmanja udaljenost između dviju čestica koje titraju u fazi [13]. Period, *T,* je vrijeme jednog titraja, odnosno vrijeme između dvaju uzastopnih stanja, a frekvencija, *f,* je broj titraja u jedinici vremena [15].

Brzina širenja vala, valna duljina i frekvencija se međusobno mogu povezati sljedećim izrazima [16]:

$$\lambda = v \cdot T \qquad (15\ a)$$

$$v = \lambda \cdot \frac{1}{T} \qquad (15\ b)$$

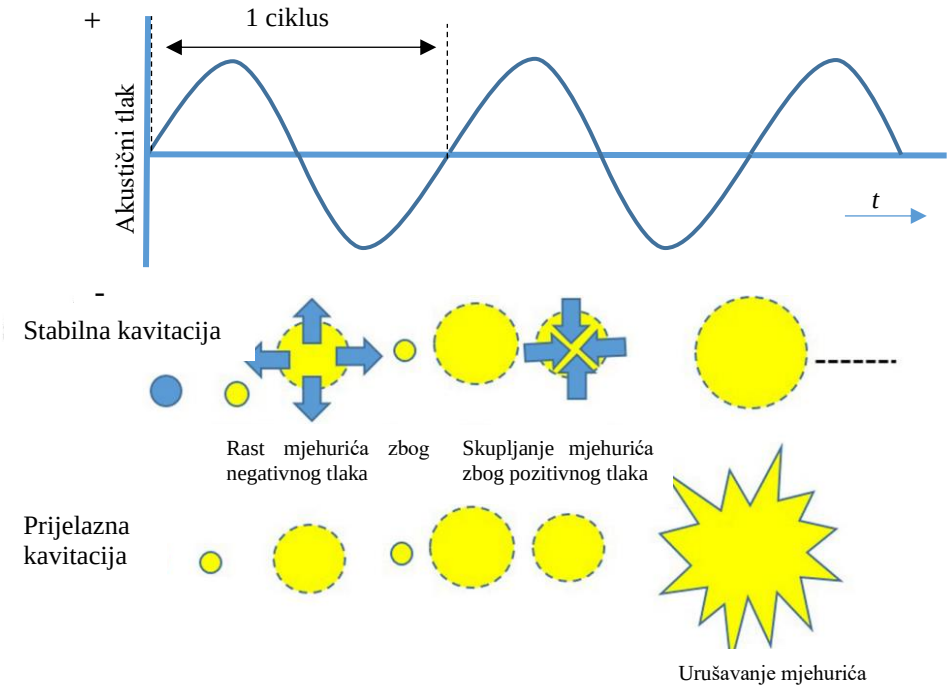
$$v = \lambda \cdot f \qquad (15\ c)$$

Ultrazvuk se generira preko uređaja koji sadrži generator, ultrazvučni pretvarač i sondu. Generator proizvodi električne valove određene frekvencije dok ultrazvučni pretvarač, ovisno o materijalu od kojeg je izrađen, pretvara magnetsku ili električnu energiju u mehaničku i obrnuto. Generirane mehaničke vibracije se šire kroz sondu u obliku akustičnih valova i na taj način djeluju na matičnu otopinu. Ovisno o materijalu od kojeg su izrađeni značajni su magnetostricijski i piezoelektrični pretvrači.

1.3.1. Sonokristalizacija

Sonokristalizacija je kristalizacija inducirana djelovanjem ultrazvuka. Tijekom 1980-ih povećala se uporaba sonokristalizacije zbog napretka u ultrazvučnoj opremi. Najčešće se primjenjuje u farmaceutskoj industriji za modificiranje finih kristala, odnosno tijekom kontrole rasta, oblika i raspodjele veličina kristala [17], [18].

Intenzivni ultrazvučni valovi pri širenju kroz kapljevinu, stvaraju izmjenične cikluse visokog i niskog tlaka. Tijekom ciklusa niskog tlaka u kapljevini dolazi do nastajanja mjehurića. Nastali mjehurići, tj. šupljine rastu i skupljaju se tijekom uspostave dinamičke ravnoteže između pare unutar mjehurića i kapljevine koja ga okružuje. Budući da količina pare koja difundira unutar ili van šupljine ovisi o površini, difuzija pare u šupljinu tijekom ciklusa ekspanzije bit će nešto veća od njezine difuzije izvan šupljine tijekom ciklusa kompresije zbog čega se za svaki ciklus ultrazvuka, šupljina malo više širi nego što se skuplja. Ciklus širenja i skupljanja šupljina traje do urušavanja mjehurića a navedena pojava se naziva kavitacija [18]. Spomenuti fenomeni formiranja šupljine, njezinog rasta i urušavanja prikazani su na *slici 7*.



Slika 7. Ilustracija mehanizma kavitacije [19].

Intenzitet urušavanja i veličina aktivnog mjehurića ovise o frekvenciji ultrazvuka, snazi te uvjetima u kapljevini. Kavitacijski mjehurići koji nastaju na višim frekvencijama obično su stabilni kavitacijski mjehurići, tj. prolaze kroz ponavljajuće cikluse ekspanzije i urušavanja dok je na nižim frekvencijama kavitacija obično prijelazna. Veličina aktivnog mjehurića opada s povećanjem frekvencije, stoga je intenzitet urušavanja niži na višim frekvencijama. Osim toga, broj aktivnih mjehurića se povećava s povećanjem frekvencije.

1.3.2. Teorije sonokristalizacije

Postoje različite teorije koje objašnjavaju mehanizam djelovanja ultrazvuka na kristalizaciju, a najčešće korištene su teorija žarišnih točaka (engl. *hot-spot theory*) i teorija segregacije (engl. *segregation theory*).

Prema teoriji žarišnih točaka, svaki kavitirajući mjehurić se ponaša kao mikro reaktor u kojem zbog visoke temperature i visokih tlakova dolazi do otpuštanja velike količine energije u jako kratkom vremenu što posljedično uzrokuje lokalno pregrijavanje matične otopine. U nakupinama kavitirajućih mjehurića temperature iznose i do 5000 K, dok tlakovi i do 1000 atm. U pojedinačnom mjehuriću uvjeti mogu biti i ekstremniji [20]. To lokalno pregrijavanje, odnosno stvaranje žarišnih točaka dovodi do ranijeg početka nukleacije.

Teorija segregacije se zasniva na fenomenu „difuzije tlaka“, odnosno mehaničkom efektu koji se pojavljuje uslijed postojanja razlike tlakova unutar kapljevine koja uzrokuje razdvajanje čestica u kapljevini. Djelovanjem ultrazvuka na otopinu dolazi do formiranja kavitirajućih mjehurića. Molekule otopljene tvari su niske gustoće i ne segregiraju se djelovanjem kavitirajućih mjehurića, već se koncentriraju oko stijenke mjehurića stvarajući klastere. Na granici između mjehurića i otopine, otapalo otapa polovinu klastera, dok drugi dio klastera koji je u dodiru s mjehurićem ostaje neotopljen što pospješuje rast nakupine klastera u otopini te dovodi do smanjivanja kritične slobodne Gibbsove energije [17]. Nakon što klaster dosegne konačnu veličinu, odnosno postane čestica visoke gustoće odvaja se s površine kavitirajućeg mjehurića u masu otopine [21]. Zbog navedene pojave, odnosno smanjenja slobodne Gibbsove energije nukleacija započinje pri nižoj prezasićenosti.

1.3.3. Utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju

Kada se sagledava utjecaj procesnih veličina na proces kristalizacije on se uglavnom sagledava kroz utjecaj na indukcijski period, širinu metastabilne zone, brzinu rasta kristala te na raspodjelu veličina i oblika nastalih kristala.

Sonokristalizacija u odnosu na tradicionalne metode kristalizacije, uzrokuje brojne prednosti, tj. dovodi do:

- smanjenja indukcijskog vremena,
- smanjenja širine metastabilne zone,
- povećanja brzine nukleacije,
- povećanja brzine rasta kristala,
- smanjenja aglomeracije,
- sužavanja raspodjele veličina čestica [17].

Uslijed djelovanja ultrazvuka dolazi do miješanja na mikrorazini što uzrokuje turbulenciju koja rezultira smanjenjem vremena indukcije, odnosno vremena koje je proteklo između postizanja prezasićenosti i pojave nukleacije. Kad se vrijeme indukcije smanji, povećava se brzina nukleacije što rezultira povećanjem broja nukleausa, ali smanjenje veličine konačnog produkta. Ultrazvučno djelovanje na otopinu smanjuje širinu metastabilne zone što znači da do nukleacije dolazi pri višim temperaturama, odnosno ranije [17]. Nakon formiranja stabilnih nukleusa dolazi do rasta kristala [22].

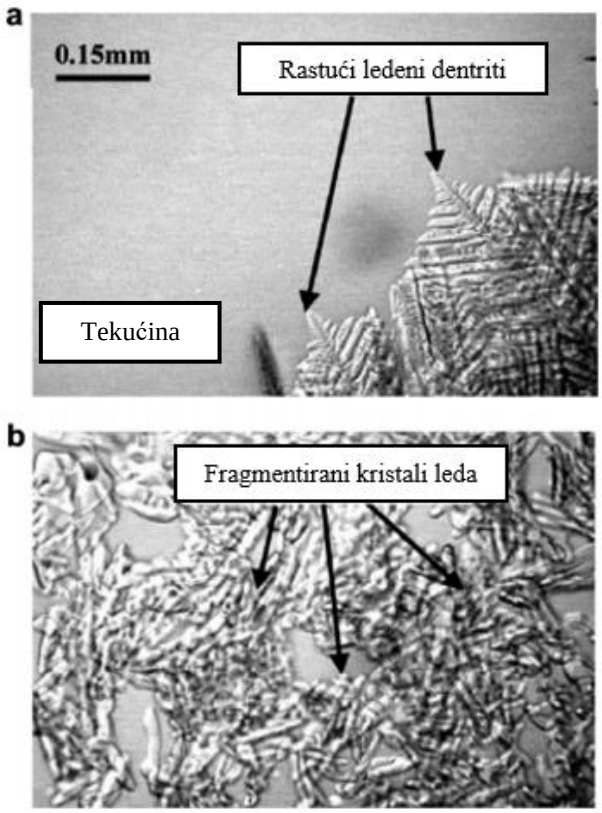
Sonokristalizacija može utjecati na rast kristala na dva načina:

1. sono-fragmentacijom,
2. sono-deaglomeracijom.

Sonofragmentacija se javlja prilikom urušavanja kavitirajućeg mjehurića koji uzrokuje sudar kristala nastalih primarnom nukleacijom što dovodi do fragmentacije postojećih kristala, odnosno do pojave sekundarne nukleacije (*slika 8*). Smanjenje veličine kristala ovisi o veličini kavitirajućeg mjehurića, a veličina mjehurića ovisi o frekvenciji. Veća veličina mjehurića pri nižim frekvencijama uzrokuje značajnije urušavanje mjehurića, odnosno pojačanje fragmentacije i obrnuto. Sonokristalizacija sprječava aglomeraciju do koje bi došlo zbog povezivanja kristala jakim vezama što može uzrokovati zaostajanje nečistoća između kristala što za posljedicu ima produženo vrijeme otapanja.

Sono-deaglomeracija drži kristale udaljene jedne od drugih pogodujući stvaranju manjih kristala, a sam proces rasta kristala je kontroliran [21].

Smanjenje širine metastabilne zone te kontroliran rast kristala imaju brojne prednosti kao što su čistoća kristala te ponovljiva raspodjela veličina kristala [22].

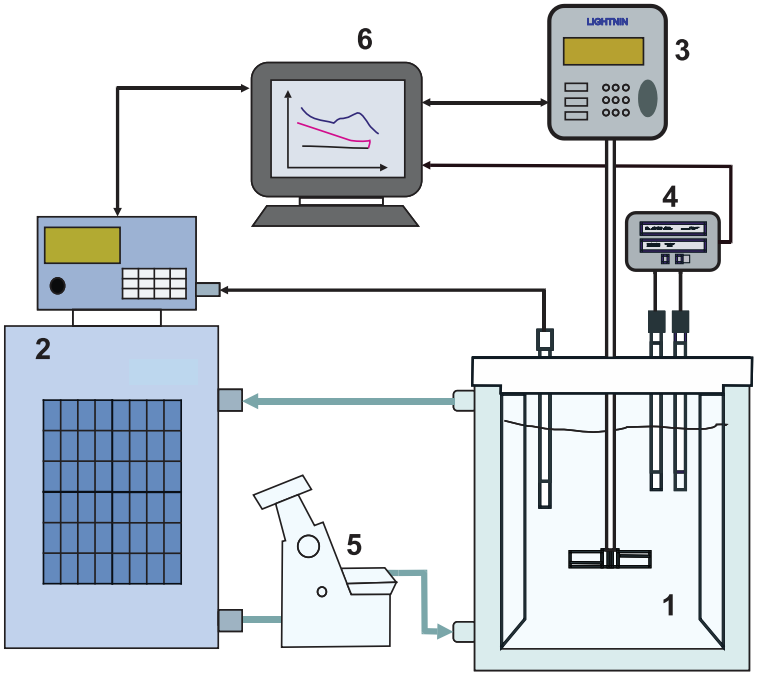


Slika 8. Sekundarna nukleacija leda: a) kristalizacija hlađenjem, b) sonokristalizacija [23].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Provedba sonokristalizacije kontroliranim hlađenjem

Sagledavanje utjecaja brzine hlađenja na rast kristala boraksa tijekom procesa sonokristalizacije provedeno je u aparaturi prikazanoj na *slici 9.*



Slika 9. Aparatura za provedbu eksperimenta.

(1 - kristalizator, 2 - termostat, 3 - miješalica, 4 - sustav za potenciometrijsko određivanje koncentracije, 5 - refraktometar, 6 - računalo).

Aparatura se sastoji od staklenog kristalizatora s plaštom (1) unutarnjeg promjera d_T = 0.15 m u kojem se miješanje provodilo pomoću radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješala (engl. *straight blade turbine*) (2). Miješanje u kristalizatoru regulirano je miješalicom tipa *Lightnin Labmaster* koja sadrži mjerilo zakretnog momenta i mogućnost podešavanja brzine vrtnje miješala. Visina stupca kapljevine, *H*, bila je jednaka promjeru posude za miješanje, d_r, dok je promjer miješala, *D*, bio jednak trećini promjera posude. Volumen matične otopine iznosio je 2,67 dm^3. Udaljenost miješala od dna posude, *c*, iznosila je 1/3 visine stupca kapljevine (c = 1/3 H). Posuda sadrži i četiri razbijala virova standardnih dimenzija, tj. njihova širina je iznosila

1/10 promjera posude ($\beta = 1/10\ d_T$), izrađena od prozirnog pleksiglasa, debljine 3 mm. Razbijala virova su s obzirom na dno postavljena pod kutom od 45° kako bi se izbjeglo nastajanje tzv. „mrtvih zona“.

Linearno hlađenje matične otopine provedeno je pomoću termostata *Lauda Proline RP855 C X Edition* (*slika 10*). Kako bi se odredio utjecaj brzine hlađenja na rast kristala boraksa tijekom sonokristalizacije, ispitivanja su se provodila pri različitim brzinama hlađenja matične otopine koje su iznosile redom: 4, 6, 8 i 10 °C h^{-1}.

Slika 10. Termostat *Lauda Proline RP855 C X Edition* [24].

Ultrazvučno djelovanje na matičnu otopinu provedeno je pomoću ultrazvučnog homogenizatora tipa *Hielscher UP400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz (*slika 11*). Ultrazvuk sadrži piezoelektrični pretvarač izrađen od olovo cirkonat titanata (PCT) koji zbog svojstva električnog dipola pretvara električnu energiju u mehaničku. Prijenosnik piezoelektrične vibracije je sonotroda H22L2D, valjkastog oblika, izrađena od titana, promjera 0,022 m. Udaljenost sonde od dna kristalizatora iznosila je $c_s/H = 0{,}5$.

Slika 11. Ultrazvuk *Hielscher UP400St* [25].

Sonokristalizacija se provodila pri konstantnoj vrijednosti pulsa od 100 % i amplitudi ultrazvuka od 20 %.

Promjena koncentracije matične otopine određivana je pomoću refraktometra *Bellingham & Stanley* prikazanog na *slici 12* koji je tijekom rada bio termostatira uz pomoć cirkulacijske otopine iz termostata.

Slika 12. Refraktometar *Bellingham & Stanley* [26].

2.1.1. Priprema zasićene otopine

Zasićena otopina boraksa pripremljena je otapanjem soli tehničke čistoće (99,9 %) proizvođača *Eti Maden Isletmeleri* u ultračistoj vodi (vodljivosti, κ = 17 mS cm^{-1}). Otopina se smatrala zasićenom kad se vodljivost, koja se mjerila konduktometrom *WMW LF 324-B*, ustalila. Otopina je zatim filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje na filter papiru pri čemu se filtrat tijekom filtriranja zagrijavao u kupelji, nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja kako bi se spriječio početak nukleacije.

Matična otopina se nakon filtracije i ustaljenja temperature od 30 °C podvrgnula procesu šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem od 30 do 10 °C pri zadanim brzinama hlađenja.

Tijekom kristalizacije određivana je promjena koncentracije u vremenu, pri određenoj temperaturi refraktometrom *Bellingham & Stanley* te granulometrijske karakteristike rastućih kristala pomoću uređaja za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* prikazanog na *slici 13*.

2.1.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa tijekom kristalizacije

Tijekom procesa kristalizacije mjerene su vrijednosti temperature i indeksa loma pomoću refraktometra prikazanog na *slici 12*. Za izračunavanje koncntracije matične otopine korištena je tzv. jednadžba umjeravanja, određena u prethodnom radu [27], a koja glasi:

$$n = 1{,}354 \cdot c^{0{,}0334} \cdot T^{-0{,}00164} \tag{16}$$

2.1.3. Određivanje raspodjele veličine čestica laserskom difrakcijom

Određivanje raspodjele veličina kristala tijekom sonokristalizacije provedeno je pomoću uređaja za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* (*slika 13*). Određivanje veličina čestica temelji na principu mjerenja laserskog raspršenja prema *Mie-ovoj teoriji*. Čestice veličina u rasponu od 0,1 do 600 μm se mjere istodobno na temelju intenziteta i raspršenosti svjetlosti [28].

Slika 13. Uređaj za lasersku difrakciju *Horiba LA-300 [29]*.

Nakon početka nukleacije, uzorci suspenzije volumena 5 mL su se uzorkovali iz kristalizatora uvijek s iste pozicije, koja se nalazila nasuprot sonotrode, s obzirom na osovinu miješala na radijalnoj udaljenosti od stijenke posude, r/d_T=0,25, dok je njezina udaljenost od dna iznosila z/H=0,7 te su analizirani metodom laserske difrakcije. U navedeni uređaj se prethodno doda oko 250 mL otopine boraksa zasićene pri sobnoj temperaturi koja se koristi kao nosač analiziranih čestica do mjerne ćelije. Kao nosač, odnosno disperzant, korištena je zasićena otopina boraksa otopina boraksa prethodno

filtrirana kroz sloj sinteriranog stakla, čiji su prosječni otvori pora iznosili od 1,0 do 1,6 μm (N° 4).

Na primjeru rezultata analize dobivene uređajem za lasersku difrakciju (*slika 14*) nalazi se histogram koji predstavlja **funkciju gustoće raspodjele, $q_r(x_i)$**, odnosno diferencijalni oblik količinske raspodjele. Funkcija $q_r(x_i)$ predstavlja volumni udio čestica pojedine veličine iz intervala d*x*, a definirana je izrazom:

$$q_r(x_i) = \frac{\frac{V(x_i)}{V_{uk}}}{dx} \qquad (17\text{ a})$$

gdje je:

V_{uk} – ukupni volumen kristala/ m^3,

$V(x_i)$ – volumen kristala veličine x_i/ m^3,

dx – širina veličinskog intervala čestica/ m.

Integralni oblik (krivulja oblika slova S) količinske raspodjele prikazuje se **kumulativnom funkcijom raspodjele $Q_r(x_i)$** u ovisnosti o veličini čestica (x_i). Kumulativna funkcija raspodjele predstavlja zbroj udjela svih veličinskih frakcija koje su manje od veličine čestice x_i. Navedena funkcija se određuje pomoću izraza:

$$Q_r(x_i) = \sum \frac{V(x_i)}{V_{uk}} \qquad (18)$$

Iz rezultata analize mogu se očitati još i sljedeće veličine:

- **specifična površina** koja predstavlja ukupnu površinu čestica po jediničnom volumenu (engl. *S.P. Area*),
- **medijan raspodjele**, **x_{50}**, (engl. *median*) koji predstavlja veličinu čestica od koje je u sustavu 50 % manjih (odnosno većih),
- **mod raspodjele** (engl. *mode*) koji predstavlja veličinu čestice koja je najzastupljenija u promatranom kolektivu,
- **srednja volumni promjer čestica** (engl. *mean*), **x_{sv}**, koji se definira izrazom:

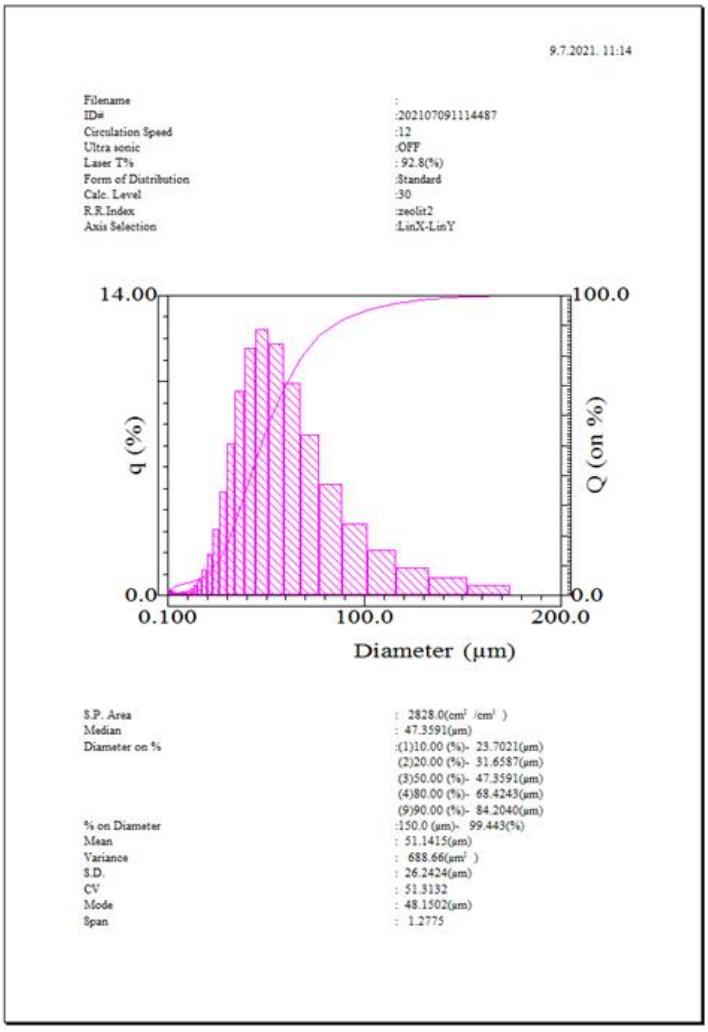
$$x_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{sr,i} \cdot \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^{N} \Delta\, Q_3(x_i)} \qquad (19\ a)$$

gdje je:

x_{sr} – srednja veličina klase, $(x_i+x_{i-1})/2$.

- **parametar raspršenosti**, σ_d, (standardna devijacija) ukazuje koliko je prosječno odstupanje od srednje veličine čestica, a definiran je izrazom:

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_{sr,i} - x_{sv}\right)^2 \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^{N} \Delta Q_3(x_i)}} \qquad (20\ a)$$



Slika 14. Primjer rezultata analize dobivene uređajem za lasersku difrakciju *Horiba LA 300.*

2.1.4. Granulometrijska analiza finalnog produkta kristalizacije

Nakon završetka kristalizacije, dobiveni kristali se od matične otopine odvajaju vakuum filtracijom kroz filter papir, te ispiru acetonom. Nakon toga se osušeni kristali podvrgavaju prosijavanju pomoću mehaničke tresilice tipa *Retsch AS 200* (*slika 15*) i serije standardnih sita *Fisher Scientific* otvora očica u intervalu od 45 µm do 300 µm. Prosijavanje se provodi u trajanju od 15 minuta pri amplitudi trešnje od 2,5 mm.

Slika 15. Tresilica tipa *Retsch AS 200.*

Rezultati granulometrijske analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele koja je definirana izrazom:

$$q_{\mathrm{r}}(x_{\mathrm{i}}) = \frac{\frac{m(x_{\mathrm{i}})}{m_{\mathrm{uk}}}}{dx} \qquad (17\ \mathrm{b})$$

gdje je:

$m(x_{\mathrm{i}})$ - masa kristala na situ finoće x_{i}/ kg,

m_{uk} - ukupna masa prosijanog uzorka/ kg.

Indeks *r* u izrazu (*20 b*) ukazuje na tip raspodjele koja može biti brojčana, volumna ili masena. Za volumnu i masenu raspodjelu *r* = 3.

Također su određeni i srednji maseni promjer i standardna devijacija pomoću izraza:

$$x_{\mathrm{sm}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_{\mathrm{sr,i}} \cdot \Delta Q_3(x_{\mathrm{i}})}{\sum_{i=1}^{N} \Delta\, Q_3(x_{\mathrm{i}})} \tag{19 b}$$

i

$$\sigma_{\mathrm{d}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(x_{\mathrm{sr,i}} - x_{\mathrm{sm}}\right)^2 \Delta Q_3(x_{\mathrm{i}})}{\sum_{i=1}^{N} \Delta Q_3(x_{\mathrm{i}})}} \tag{20 b}$$

gdje je $w_{\mathrm{sr,i}}$ maseni udio pojedine klase.

Dobiveni kristali su također analizirani i pomoću optičke lupe *Carl Zeiss Jena* prikazane na *slici 16*, nakon čega su i fotografirani.

Slika 16. Optička lupa tipa *Carl Zeiss Jena*.

2.1.5. Određivanje utroška snage tijekom procesa kristalizacije

Utrošak snage tijekom procesa sonokristalizacije predstavlja zbroj snaga privedenih uslijed mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Utrošak snage uslijed mehaničkog miješanja, P_{mj} izračunava se prema izrazu:

$$P_{\mathrm{mj}} = N_{\mathrm{JS}} \cdot \tau \cdot 2\pi \tag{21}$$

gdje je:

N_{JS} - brzina vrtnje miješala, dok je τ zakretni moment.

Snaga uslijed ultrazvučnog djelovanja P_{UZV} određena je iz promjene osjetne topline (kalorimetrijski) te se izračunava prema izrazu:

$$P_{\mathrm{UZV}} = \frac{Q}{t} = \frac{m \cdot c_{\mathrm{p}} \cdot \left(T_{\mathrm{k}} - T_{\mathrm{p}}\right)}{t} \tag{22}$$

gdje je:

m- masa suspenzije/ kg,

c_{p-} specifični toplinski kapacitet otopine boraksa zasićene pri temperaturi od 30 °C/ J kg^{-1} °C^{-1},

T_{p-} temperatura matične otopine neposredno prije ultrazvučne homogenizacije/ °C ,

T_k- konačna temperatura matične otopine/ °C.

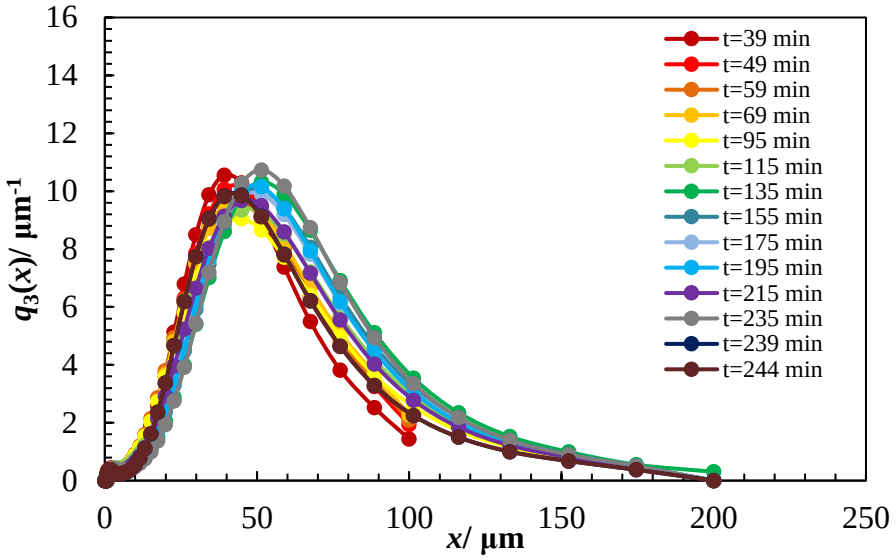
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Utjecaj brzine hlađenja na raspodjelu veličina rastućih kristala tijekom šaržne sonokristalizacije

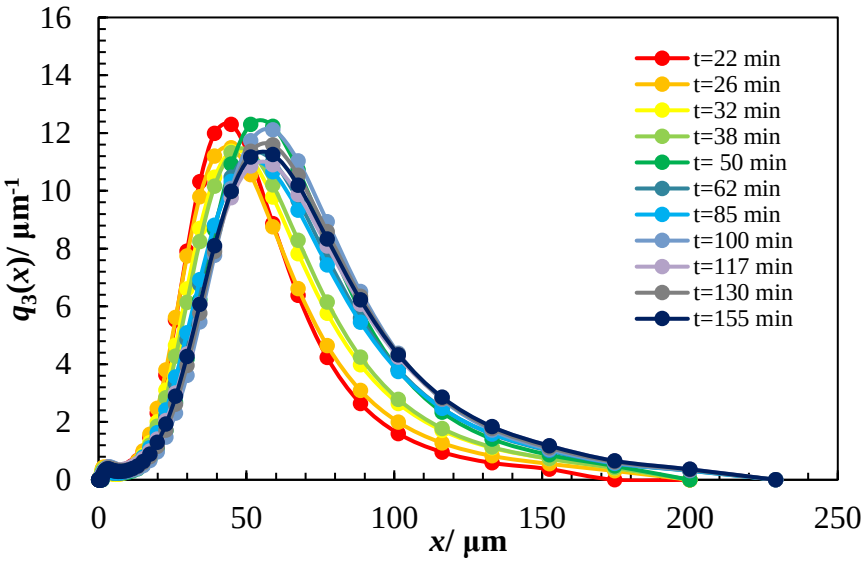
U cilju sagledavanja utjecaja brzine hlađenja matične otopine na granulometrijske karakteristike kristala boraksa tijekom sonokristalizacije eksperiment se provodio hlađenjem matične otopine zasićene pri 30 °C, pri četiri brzine hlađenja i to redom 4, 6, 8 i 10 °C h^{-1}. U sustavima sa ultrazvučnim djelovanjem amplituda ultrazvuka, *A*, iznosila je 20 %, a brzina vrtnje radijalnog turbinskog miješala u svim sustavima iznosila je N = 324 o min^{-1}. Nakon početka nukleacije, u definiranim vremenskim intervalima, provodila se granulometrijska analiza rastućih kristala metodom laserkse difrakcije prema postupku detaljno opisanom u *poglavlju 2.1.3.*, sve do završetka procesa, odnosno do postizanja temperature od 10 °C h^{-1}.

3.1.1. Raspodjela veličina kristala tijekom perioda rasta pri različitim brzinama hlađenja u sustavu sa ultrazvučnim djelovanjem

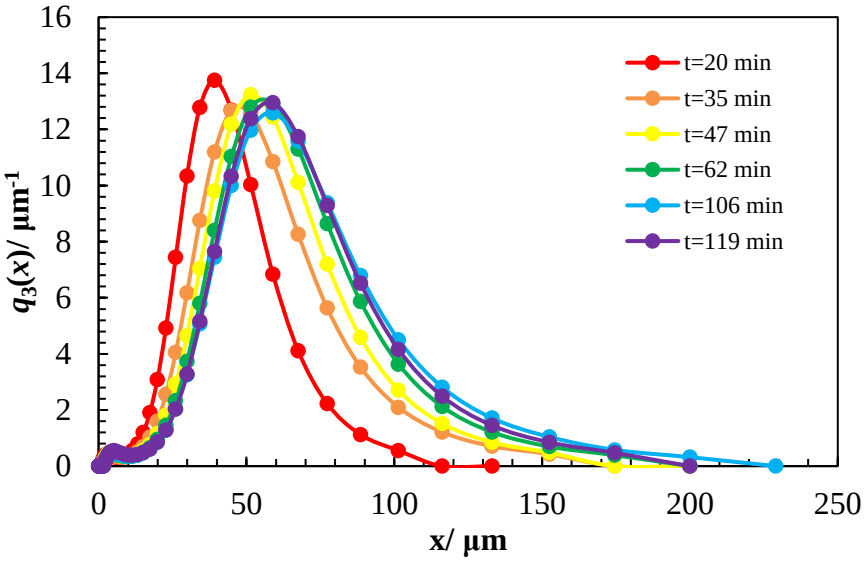
Za pojedinu brzinu hlađenja matične otopine, na *slikama 17* do *20* prikazane su raspodjele veličina kristala tijekom perioda rasta pri 20 % amplitudi ultrazvuka. Raspodjele veličina kristala predočene su funkcijom gustoće raspodjele, $q_3(x)$. Ona predstavlja volumni udio čestice pojedine veličine u analiziranom uzorku, a maksimum funkcije predstavlja mod, odnosno veličinu najzastupljenije čestice u uzorku.



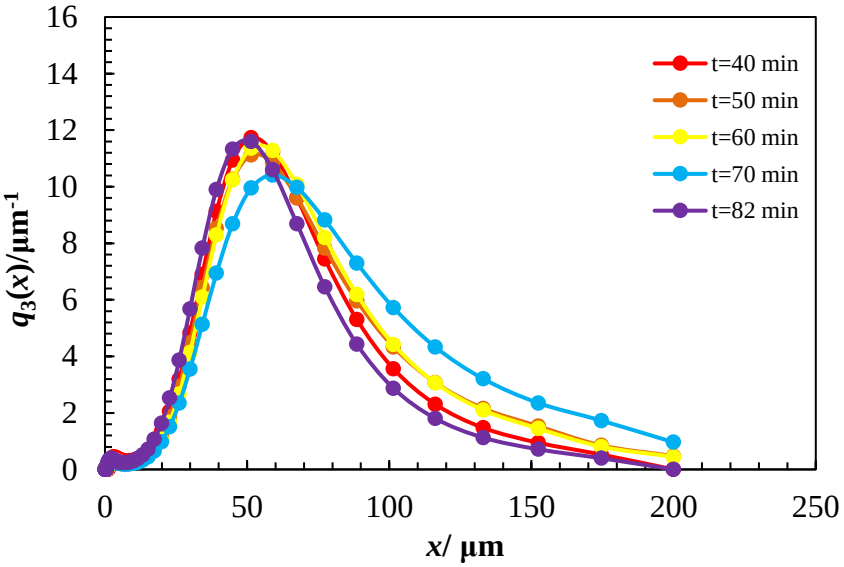
Slika 17. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom sonokristalizacije pri brzini hlađenja matične otopine od 4 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).



Slika 18. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom sonokristalizacije pri brzini hlađenja matične otopine od 6 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).



Slika 19. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom sonokristalizacije pri brzini hlađenja matične otopine od 8 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).

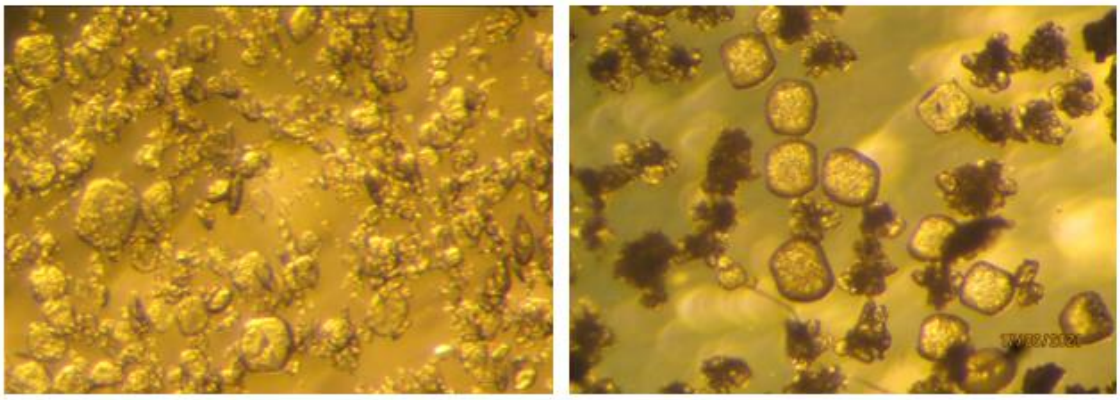


Slika 20. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom sonokristalizacije pri brzini hlađenja matične otopine od 10 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).

Iz rezultata prikazanih na *slici 17* koja se odnosi na sonokristalizaciju pri brzini hlađenja od 4 °C h^{-1}, uočava se da se maksimum krivulje (mod) u početku nalazi u području

veličina od 40 μm te se s vremenom pomiče prema veličini od oko 60 μm. Iako se maksimum značajnije ne mijenja, udio kristala u grubljim veličinskim klasama se s vremenom povećava. S povećanjem brzine hlađenja matične otopine od 4 do 10 °C h^{-1} uočava se da se mod funkcije gustoće raspodjele s procesnim vremenom mijenja slično kao i pri najmanjoj primjenjenoj brzini hlađenja, tj. pomiče se od 40 do 60 μm. Međutim, udio kristala u grubljim frakcijama se s povećanjem brzine hlađenja primjetno povećava (*slike 18* do *20*).

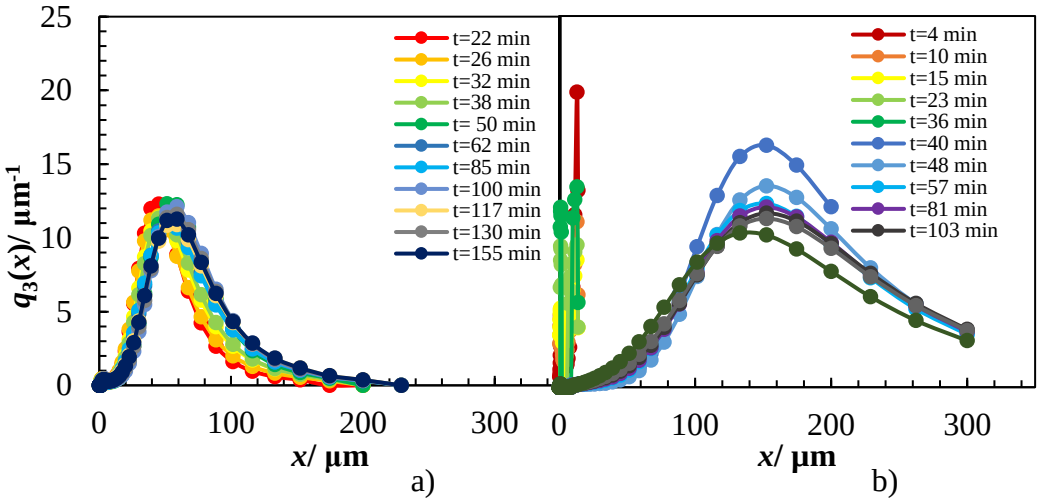
Iz dobivenih rezultata također se uočava da se period rasta kristala skraćivao s povećanjem brzine hlađenja (pri najmanjoj primijenjenoj brzini hlađenja od 4 °C h^{-1} rast kristala trajao je 244 minute, dok je pri brzini hlađenja od 10 °C h^{-1} trajao 82 minute). Kako je u sustavu s produženim periodom rasta manji udio većih kristala, može se pretpostaviti da je dugotrajnije izlaganje kristala ultrazvučnom djelovanju nepovoljno utjecalo na njihov rast. Kako bi se dobio detaljniji uvid u utjecaj procesnih uvjeta na rastuće kristale uz granulometrijsku analizu izvršeno je i istodobno fotografiranje suspenzije kristala analiziranih optičkom lupom *Carl Zeiss Jena* pri uvećanju od 100 puta. Fototografije kristala iz analizirane suspenzije pri 4 i 8 °C h^{-1} prikazane su na *slici 21*, a njihovom usporedbom se uočilo da su u sustavu s nižom brzinom hlađenja (*slika 21 a*), tj. s dužom izloženosti ultrazvučnom djelovanju, uočena brojnija udubljena na površini kristala. Nastala udubljenja bi se mogla smatrati posljedicom implozije mjehurića tijekom ultrazvučne kavitacije, što će naknadno biti detaljnije obrazloženo. Osim navedenog, također je uočena i prisutnost aglomerata pri većoj brzini hlađenja (*slika 21 b*).



Slika 21. Fotografije rastućih kristala boraksa u suspenziji pri brzini hlađenja: a) od 4 °C h^{-1} b) od 8 °C h^{-1}.

3.1.2. Usporedba raspodjele veličina rastućih kristala u sustavu sa i bez ultrazvučnog djelovanja pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}

Kako bi se sagledao utjecaj ultrazvučnog djelovanja na rast kristala boraksa tijekom sonokristalizacije, analizirana je raspodjela veličina rastućih kristala u sustavu s i bez ultrazvučnog djelovanja pri istoj brzini hlađenja matične otopine od 6 °C h^{-1}. Naime, u prethodnim istraživanjima koja su se odnosila na analizu utjecaja brzine hlađenja u kristalizatorima bez ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina kristala, utvrđeno je da se veličina kristala povećava sa smanjenjem brzine hlađenja (30). Kristali u sustavima s manjim brzinama hlađenja, osim što su bili veći, bili su i pravilniji. Navedeni efekti su se pripisali dužoj izloženosti rastućih kristala matičnoj otopini, u kojoj se prezasićenost smanjivala sporije što je omogućavalo njihov pravilan rast. Na *slici 22* uspoređene su raspodjele veličina kristala tijekom kristalizacije, predočene funkcijom gustoće raspodjele, pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1} i to pri amplitudi ultrazvuka od 20 % (*slika 22 a*) i bez ultrazvučnog djelovanja (*slika 22 b)*.



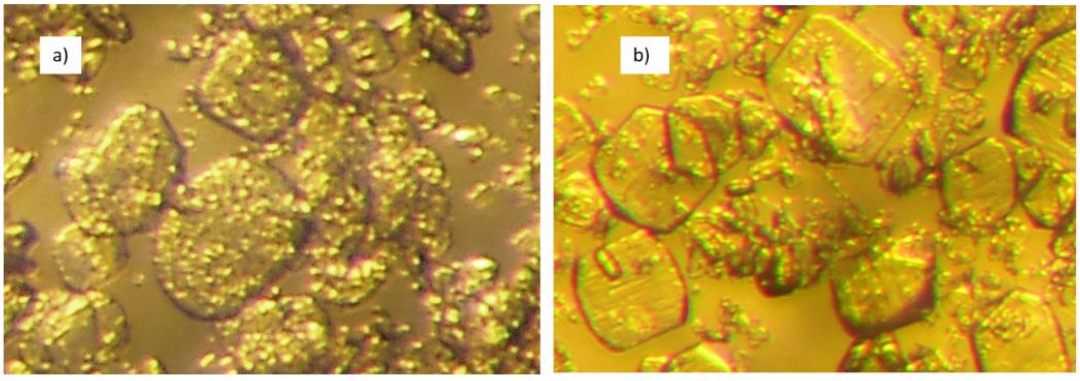
Slika 22. Funkcije gustoće raspodjele kristala pri brzini hlađenja matične otopine od 6 °C h^{-1} u sustavu: a) s ultrazvučnim djelovanjem b) bez ultrazvučnog djelovanja, (T_z = 30 °C N_{JS} = 324 o min^{-1}).

Usporedbom prikazanih rezultata uočeno je da se u sustavu bez ultrazvuka (*slika 22 b*) maksimum funkcije gustoće raspodjele nakon 30 minuta pomiče s finih veličina na veličine od oko 150 µm, nakon čega se značajnije ne mijenja s vremenom. Dakle najzastupljenija veličina kristala boraksa je gotovo 2,5 puta veća od one u sustavu sa ultrazvukom. Također, u ovim sustavima se uočava prisutnost kristala u veličinskim

klasama od 200 do 300 μm te širenje funkcije gustoće raspodjele s vremenom, što će se naknadno odraziti na kristalni produkt, odnosno navrijednost srednjeg volumnog promjera i njegove standardne devijacije.

Prema integracijsko-difuzijskoj teoriji rast kristala se sastoji od dvije faze [7]; I. difuzije molekula otopljene tvari iz prezasićene otopine do adsorpcijskog sloja koji se nalazi uz površinu rastućeg kristala te II. integracije pristiglih molekula u kristalnu rešetku. Prva faza značajno ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u kristalizatoru. Naime, s povećanjem turbulencije u sustavu debljina graničnog difuzijskog sloja se smanjuje, a time i otpor prijenosu tvari difuzijom. Hidrodinamički uvjeti određeni su miješanjem te ultrazvučnim djelovanjem. Dok je u svim sustavima miješanje jednakog intenziteta, (*Re* = 24103), u sustavima sa ultrazvukom ono je još intenzivirano djelovanjem ultrazvuka amplitude od 20 %. Djelovanjem ultrazvuka dolazi do pojave kavitacije, odnosno u matičnoj otopini dolazi do stvaranja područja niskog i visokog tlaka. U području niskog tlaka stvaraju se kavitacijskii mjehurići koji rastu i kada dosegnu konačnu veličinu urušavaju se što dovodi do nastajanja mikromlazova koji djeluju na površinu kristala. Iako se zbog toga može pretpostaviti da ultrazvuk smanjuje debljinu difuzijskog graničnog sloja, pojava kavitacije očito ometa i integraciju molekula u kristalnu rešetku, što za posljedicu ima značajno manje veličine kristala od onih u sustavu bez ultrazvuka pri istoj brzini hlađenja.

Navedeno se može utvrditi sagledavanjem oblika rastućih kristala iz matične otopine primjenom optičke lupe (*slika 23*).

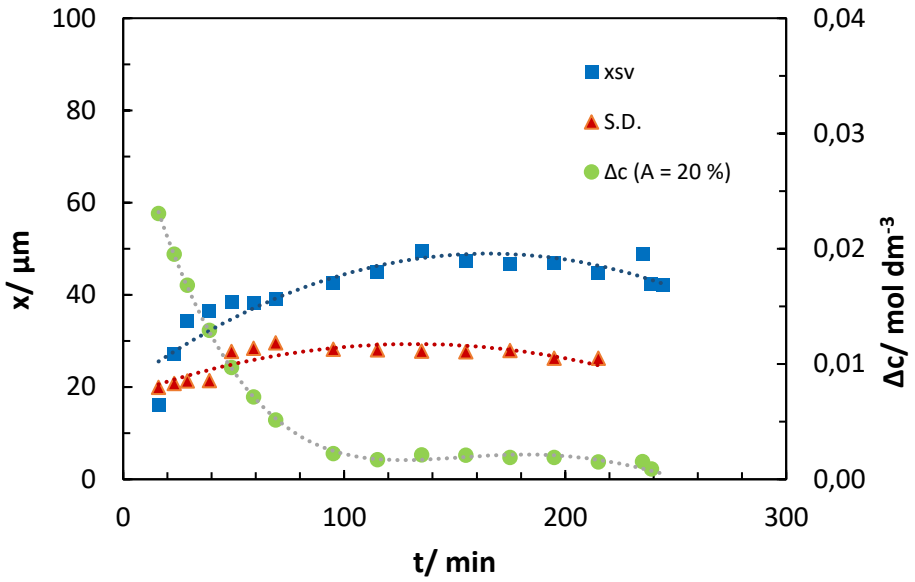


Slika 23. Fotografije kristala boraksa u matičnoj otopini analiziranih optičkom lupom uz uvećanje 100 puta u sustavu: a) s djelovanjem ultrazvuka (A = 20 %, b = 6 °C h^{-1}); b) bez djelovanja ultrazvuka (A = 20 %, b = 6 °C h^{-1}).

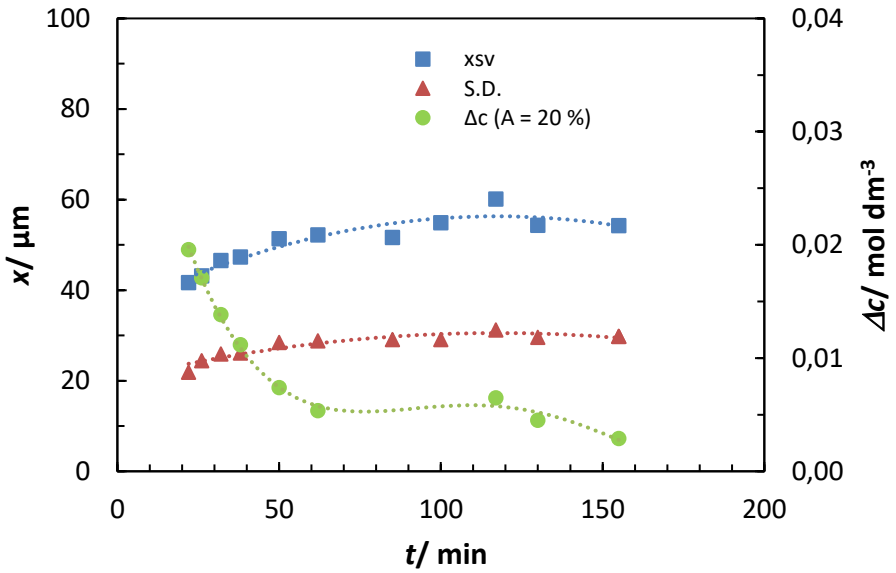
Usporedbom prikazanih rezultata uočeno je da su u sustavu s djelovanjem ultrazvuka (*slika 23 a*) kristali manje aglomerirani, ali su prisutna oštećenja nastala uslijed ultrazvučne kavitacije dok su u sustavu bez ultrazvuka (*slika 23 b*) kristali pravilni, uz prisutnost većeg broja aglomerata.

3.1.3. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na promjenu srednjeg volumnog promjera kristala boraksa i njegove standardne devijacije tijekom kristalizacije sa ultrazvučnim djelovanjem

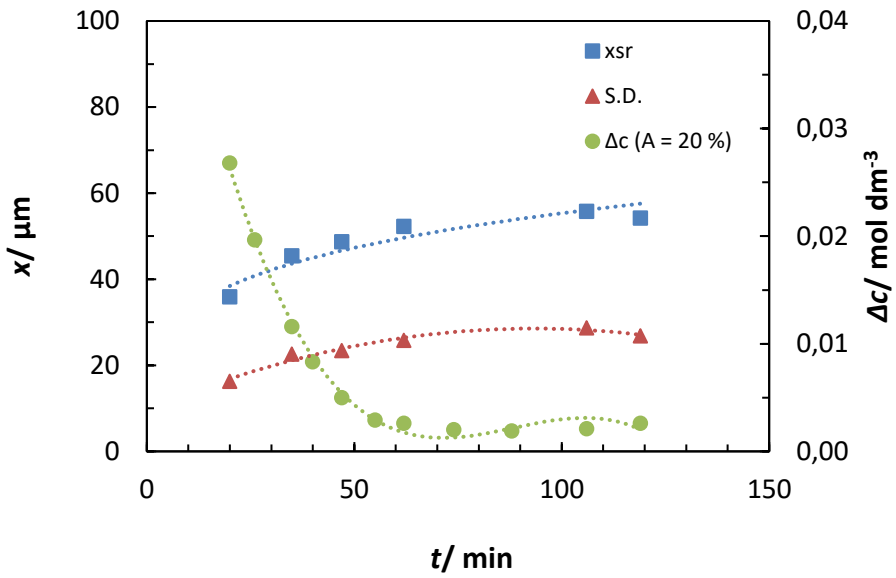
Kako bi se dobio što potpuniji uvid u utjecaj brzine hlađenja matične otopine na granulometrijska svojstva rastućih kristala boraksa u kristalizatoru sa ultrazvučnim djelovanjem, sagledana je promjena srednjeg volumnog promjera kristala i njegove standardne devijacije definiranih izrazima (*19 a*) i (*20 a*), pri primijenjenim brzinama hlađenja matične otopine (od 4 do 10 °C h^{-1}). Uz promjenu navedenih dviju veličina na slikama *24* do *27* predočena je i promjena koncentracije matične otopine od nukleacije do završetka rasta kristala. Naime, apsolutna prezasićenost, izražena kao razlika koncentracije matične otopine i topljivosti (*jednadžba 2*), pokretačka je sila rasta kristala. U ovom radu koncentracija matične otopine određena je refraktometrijskom metodom, postupkom detaljno opisanim u *poglavlju 2.1.*, dok su podaci o topljivosti matične otopine određeni u prethodnim radovima [30], [31].



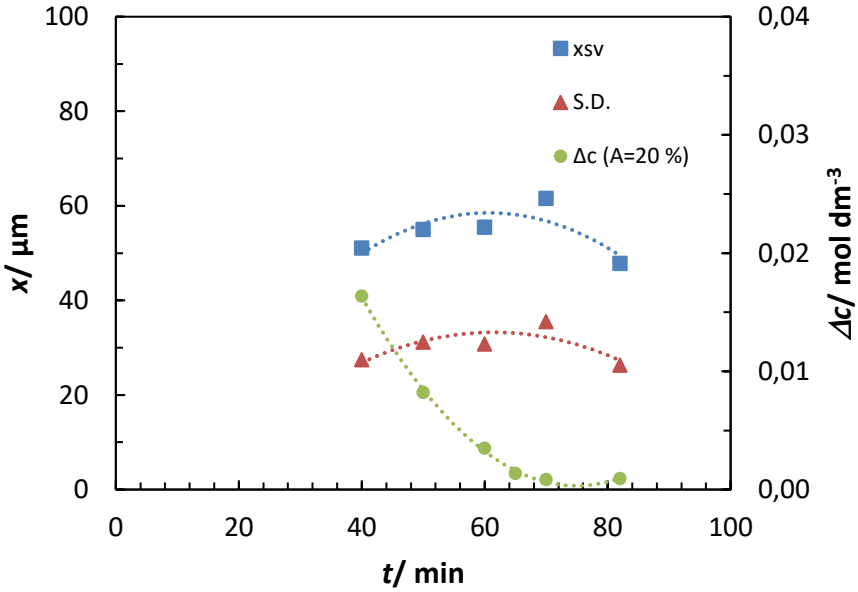
Slika 24. Promjena srednjeg volumnog promjera, standardne devijacije te prezasićenosti matične otopine tijekom procesa sonokristalizacije pri brzini hlađenja od 4 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).



Slika 25. Promjena srednjeg volumnog promjera, standardne devijacije te prezasićenosti matične otopine tijekom procesa sonokristalizacije pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).



Slika 26. Promjena srednjeg volumnog promjera, standardne devijacije te prezasićenosti matične otopine tijekom procesa sonokristalizacije pri brzini hlađenja od 8 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).



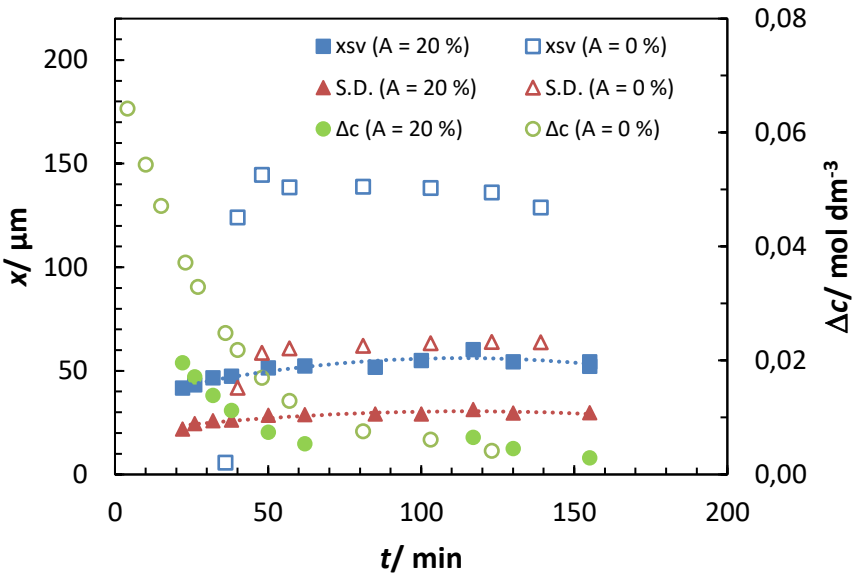
Slika 27. Promjena srednjeg volumnog promjera, standardne devijacije te prezasićenosti matične otopine tijekom procesa sonokristalizacije pri brzini hlađenja od 10 °C h^{-1} (N_{JS} = 324 o min^{-1}, A = 20 %, T_z = 30 °C).

Iz rezultata prikazanih na *slici 24* može se pretpostaviti da se na početku prirast srednjeg volumnog promjera kristala, x_{sr}, odigrava na račun naglog smanjenja prezasićenosti

tijekom procesnog vremena. Naime, srednji volumni promjer se na početku povećava naglo, ali nakon približno 50 minuta, pri svim ispitivanim brzinama hlađenja, njegova se veličina gotovo ustalila na veličnu od 60 μm dok se smanjenje prezasićenosti nastavilo do kraja procesa. S obzirom na to da se vremensko smanjenje prezasićenosti ne događa isključivo kao posljedica povećanja veličine kristala, ono se može pripisati nastajanju i rastu sekundarnih nukleusa. Iz rezultata se također uočava da se vrijednosti standardne devijacije srednjeg volumnog promjera povećavaju do 60. minute nakon čega ostaju gotovo nepromijenjene i jako slične za sve ispitivane brzine hlađenja. Dakle, u sustavima sa ultrazvučnim djelovanjem utjecaj brzine hlađenja na vremenske promjene srednjeg volumnog promjera i standardne devijacije je gotovo zanemariv.

3.1.4. Usporedba vremenske promjene srednjeg volumnog promjera, standardne devijacije u sustavu sa i bez djelovanja ultrazvuka pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}

Na *slici 28* je prikazana promjena srednjeg volumnog promjera rastućih kristala, njegove standardne devijacije te promjena prezasićenosti u kristalizatoru sa i bez ultrazvučnog djelovanjem pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}.



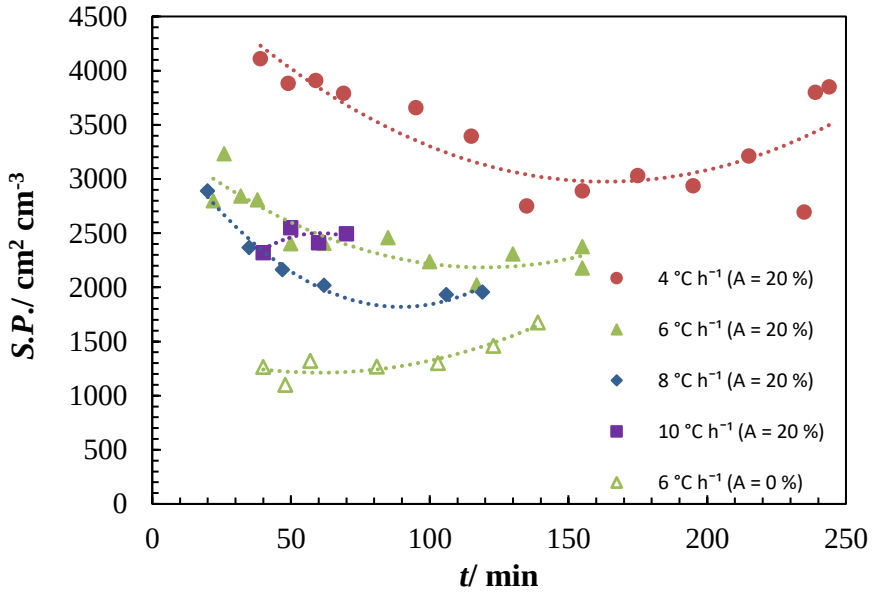
Slika 28. Usporedba srednjeg volumnog promjera, standardne devijacije te apsolutne prezasićenosti matične otopine pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1} u sustavima sa i bez ultrazvučnog djelovanja (N_{JS} = 324 o min^{-1}, T_z = 30 °C).

Usporedbom rezultata prikazanih na *slici 28*, uočeno je da se srednji volumni promjer i njegova standardna devijacija u sustavu bez ultrazvuka intenzivnije povećavaju u početku perioda rasta. Nakon vremena od 50 minuta, u sustavu sa ultrazvukom vrijednost srednjeg volumnog promjera se gotovo ustalila na veličnu od oko 60 µm, dok se u sustavu bez ultrazvuka ona ustalila na veličinu od oko 140 µm. Dakle, srednji volumni promjer kao i vrijednosti standardne devijacije su gotovo 2,5 puta veći u sustavu bez ultrazvuka.

Unatoč ustaljenim vrijednostima srednjeg volumnog promjera i njegove standardne devijacije, trend smanjenja koncentracije se nastavio u oba analizirana sustava što se može pripisati pojavi sekundarne nukleacije. Koliki je intenzitet sekundarne nukleacije u jednom i drugom sustavu moći će se uvidjeti analizom specifične površine.

3.1.5. Vremenska promjena specifične površine tijekom šaržne kristalizacije u sustavu sa i bez ultrazvučnog djelovanja pri različitim brzinama hlađenja

U svrhu detaljnije analize veličina kristala sagledana je i promjena specifične površine metodom laserske difrakcije opisane u *poglavlju 2.1.3.* tijekom procesnog vremena u kristalizatoru sa i bez ultrazvuka pri ispitivanim brzinama hlađenja matične otopine (od 4 do 10 °C h^{-1}). Dobiveni rezultati prikazani su na *slici 29.*



Slika 29. Promjena specifične površine kristala u sustavu s i bez ultrazvuka pri različitim brzinama hlađenja (N_{JS} = 324 o min^{-1}, T_z = 30 °C).

Specifična površina predstavlja ukupnu površinu čestica po jediničnom volumenu te se može opisati jednadžbom:

$$S.P. = \frac{6}{\rho_č \cdot x_{sr}} \tag{23}$$

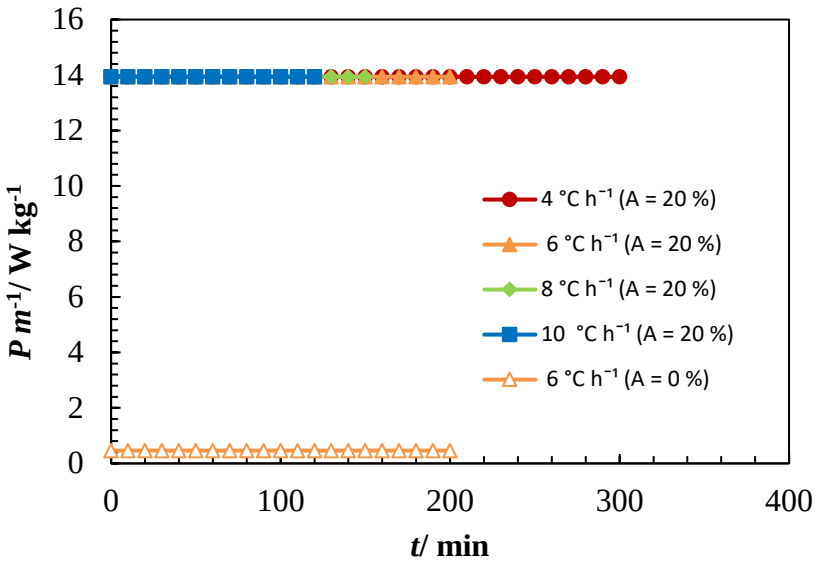
gdje je $\rho_č$ gustoća čestice, a x_{sr} njezina srednja veličina, tj. u ovom slučaju srednji volumni promjer.

Iz navedenog izraza može se zaključiti da je specifična površina obrnuto proporcionalna srednjoj veličini kristala, odnosno što su kristali veći specifična površina će biti manja. Specifična površina je pri svim ispitivanim brzinama hlađenja matične otopine (od 4 do 10 °C h^{-1}) velika na početku zbog nastajanja velikog broja malih kristala, a zatim se smanjuje uslijed njihovog rasta. Trend smanjenja specifične površine se nastavio do ustaljenja srednje veličine kristala nakon čega je ponovno uočeno njezino blago povećanje. Ovo povećanje bise moglo pripisati nastajanju novih nukleusa u matičnoj otopini, tj. sekundarnoj nukleaciji.

Također je uočeno da smanjenjem brzine hlađenja dolazi do povećanja specifične površine. Kako je prethodno navedeno, pri nižim brzinama hlađenja uslijed duže izloženosti kristala djelovanju ultrazvuka, rast kristala je ometan te se prezasićenost isključivo troši na nastajanje i rast sekundarnih nukleusa. Isto tako ukoliko se sagledava specifična površina u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka pri istoj brzini hlađenja matične otopine (6 °C h^{-1}) uočava se da je ona u sustavu s djelovanjem ultrazvuka veća što potvrđuje intenzivniju pojavu sekundarne nukleacije u sustavu sa ultrazvukom.

3.1.6. Određivanje snage privedene sustavu tijekom sonokristalizacije pri različitim brzinama hlađenja

Utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju može se sagledati i kroz snagu privedenu sustavu. Utrošak snage pri provedbi kristalizacije u sustavu s miješanjem ovisi o brzini vrtnje miješala, odnosno minimalnoj brzini vrtnje koja je potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS}, kao i o zakretnom momentu. Pri provedbi procesa sonokristalizacije ona predstavlja zbroj snage uslijed miješanja i snage uslijed ultrazvučnog djelovanja, a određuje se prema izrazima (*21*) i (*22*). U ovom radu privedena snaga je izražena po jediničnoj masi suspenzije, *P/m*. Na *slici 30* prikazana je ukupno privedena snaga uslijed miješanja (A = 0 %, b = 6 °C h^{-1}) i ultrazvučnog djelovanja (A = 20 %) pri različitim brzinama hlađenja (4 do 10 °C h^{-1}).



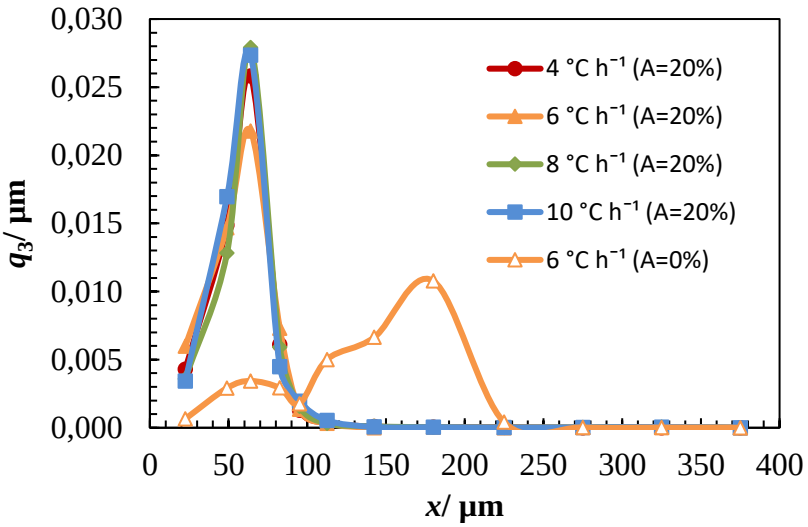
Slika 30. Snaga privedena sustavu tijekom miješanja i ultrazvučnog djelovanja pri ispitivanim brzinama hlađenja u sustavu s i bez ultrazvuka (N_{JS} = 324 o min^{-1}, T_z = 30°C h^{-1}).

Iz rezultata prikazanih na *slici 30* uočava se da u sustavu sa ultrazvukom pri svim brzinama hlađenja snaga ima konstantnu vrijednost jer je amplituda ultrazvuka ista (*A* = 20 %). Jedino je različito vrijeme trajanja sonokristalizacije koje se smanjuje povećanjem brzine hlađenja.

Usporedbom snage miješanja i snage privedene uslijed sonokristalizacije uočeno je da je utrošak snage pri mješanju značajno manji.

3.2. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina nakon sonokristalizacije

Kako bi se sagledao utjecaj brzine hlađenja na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta, pri ispitivanim brzinama hlađenja matične otopine (od 4 do 10 °C h^{-1}) u sustavu sa ultrazvukom pri amplitudi od 20 %, provedena je granulometrijska analiza dobivenog produkta prosijavanjem koja je opisana u *poglavlju 2.1.4.* Funkcija gustoće raspodjele, određena iz masenog udjela pojedine klase kristala u produktu, izračunata je prema izrazu *20 b*, a dobiveni rezultati prikazani su na *slici 31*. Vrijednosti srednjeg masenog promjera dobivenih kristala te standardne devijacije izračunati su prema izrazima (*19 b*) i (*20 b*).

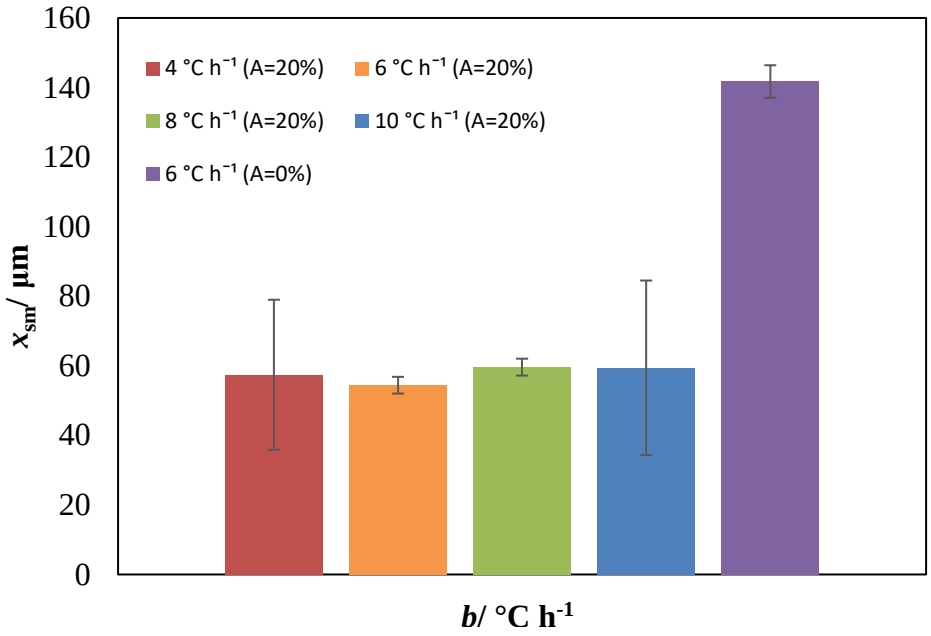


Slika 31. Funkcija gustoće raspodjele kristala finalnog produkta u sustavu s i bez ultrazvuka pri različitim brzinama hlađenja (N_{JS} = 324 o min^{-1}, T_z = 30 °C).

Iz rezultata prikazanih na *slici 31* uočava se da se mod funkcije raspodjele pri svim primjenjenim brzinama hlađenja u sustavu sa ultrazvukom nalazi u području veličina od oko 60 µm, što je u skladu s prethodno prikazanim rezultatima raspodjele veličina rastućih kristala dobivenih laserskom difrakcijom. Budući da je cjelokupna funkcija gustoće raspodjele ista pri primijenjenim brzinama hlađenja, jasno je da brzina hlađenja nema značajnijeg utjecaja na raspodjelu veličina nastalih kristala u sustavu sa ultrazvučnim djelovanjem. S druge strane, ukoliko se usporedi funkcija gustoće raspodjele kristala boraksa nastalih u sustavu bez djelovanja ultrazvuka s onima dobivenim pri 20 %-tnom amplitudom ultrazvuka, pri istoj brzini hlađenja (6 °C h^{-1}) jasno je da ultrazvuk ima

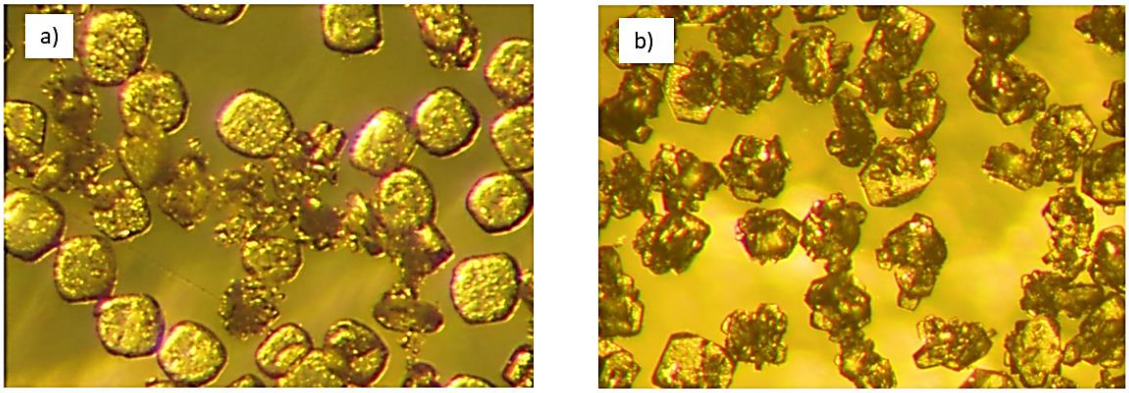
značajan utjecaj na raspodjelu veličina produkta (*slika 31*). Pri navedenoj brzini hlađenja u sustavu bez ultrazvuka uočeno je da je navedena funkcija bimodalnog karaktera, odnosno da je raspodjela veličina čestica šira. Navedeno se odrazilo na vrijednosti srednjeg masenog promjera i njegove standardne devijacije za sustave sa ultrazvukom pri primjenjenim brzinama hlađenja kao i sustav bez ultrazvuka koji su prikazani na *slici 32*.

Također je uočeno da je u sustavu bez ultrazvuka vrijednost srednjeg masenog promjera 2,5 puta veća od njegove vrijednosti u sustavu sa ultrazvukom što se pripisuje neometanom rastu ali i pojavi aglomeracije koja je u sustavima sa ultrazvukom gotovo izbjegnuta.



Slika 32. Srednji maseni promjer i njegova standardna devijacija pri različitim brzinama hlađenja u sustavu sa i bez ultrazvuka pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}.

Navedeno se može utvrditi i iz fotografije kristala srednje veličinske klase od 95 µm u sustavu sa i bez ultrazvuka iz koje se uočava da su kristali nastali tijekom sonokristalizacije značajno pravilniji (*slika 33*).



Slika 33. Fotografije kristala srednje veličine frakcije od 95μm analiziranih optičkom lupom uz uvećanje 60 puta u sustavu: a) s djelovanjem ultrazvuka (A = 20 %, b = 6 °C h^{-1}); b) bez djelovanja ultrazvuka (A = 20 %, b = 6 °C h^{-1}).

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih rezultata koji se odnose na ispitivanje utjecaja brzine hlađenja na rast kristala boraksa tijekom šaržne sonokristalizacije, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Tijekom sonokristalizacije raspodjele veličina kristala, promjena srednjeg volumnog promjera i njegove standardne devijacije se ne mijenjaju značajnije s vremenom i vrlo su slične pri brzinama hlađena matične otopine od 4 do 10 °C h^{-1}. Primjetno, tek neznatno povećanje udjela grubljih kristala s povećanjem brzine hlađenja se pripisuje kraćem izlaganju rastućih kristala djelovanju ultrazvuka.
- Pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1} srednji volumni promjer kristala kao i njegova standardna devijacija su tijekom perioda rasta gotovo 2,5 puta veći u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.
- U sustavu s nižom brzinom hlađenja, u kojem su kristali bili duže izloženi ultrazvučnom djelovanju, uočena su brojnija udubljena na površini kristala nastala kao posljedica implozije mjehurića tijekom ultrazvučne kavitacije, dok je pri većoj brzini hlađenja uočena prisutnost aglomerata.
- Specifična površina pri svim ispitivanim brzinama hlađenja matične otopine na početku raste, a zatim se smanjuje. Smanjenje specifične površine traje do ustaljenja srednjeg volumnog promjera kristala, a njezino naknadno povećanje posljedica je pojave sekundarne nukleacije.
- Sekundarna nukleacija je intenzivnija što je brzina hlađenja niža, odnosno period rasta kristala duži. U sustavima sa ultrazvučnim djelovanjem specifična površina je veća, odnosno sekundarna nukleacija izraženija od one u sustavu bez ultrazvuka.
- U sustavu sa ultrazvukom, pri svim brzinama hlađenja, ukupno privedena snaga ima jednaku i konstantnu vrijednost. U sustavu bez ultrazvuka snaga privedena sustavu je manja i predstavlja snagu miješanja.
- Srednji maseni promjer produkta sonokristalizacije tek se neznatno povećava s porastom brzine hlađenja matične otopine i 2,5 puta je manji od dobivenog u sustavu bez ultrazvuka. Kristali, iako manji, su u sustavima sa ultrazvukom pravilniji.

5. LITERATURA

1. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Borax#section=2D-Structure (23. 5. 2021.).
2. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991., str. 873-874.
3. *W. G. Woods*, An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry, Environmental Health Perspectives **102** (1994) 5-11.
4. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/b/spojevi.html (23. 5 .2021.).
5. URL: https://www.syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/ (24. 5. 2021.).
6. *W. N. A. M. Azli, M. A. Ahmad, S. Samuri*, Crystalline Materials and Applications in Synthesis Methods and Crystallization, IntechOpen, 2020, 2-5.
7. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, str. 70-105.
8. *A. E. Nielsen*, Precipitation, Croat. Chem. Acta **42** (1970) str. 320.
9. *J. Ulrich, M. J. Jones*, Heat and mass transfer operations - crystallization in Chemical Engineering and Chemical Process Technology, EOLSS Publications, Singapore, 2006, str. 235-264.
10. *J. W. Mullin*, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 216-478.
11. *A. D. Haan, H. Bosch*, Industrial Separation Processes, De Gruyter Graduate, Berlin, 2013, str. 227-229.
12. *M. Giulietti* et al., Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique, Brazilian Journal of Chemical Engineering **18** (2001).
13. *M. Stojadinović, M. Milenković, G. Prosen, D. Mašulović*, Basic of ultrasound (physics and artefacts), Journal of Anesthesia and Intensive Therapy **40** (2018) 73-83.
14. URL: http://www.sengpielaudio.com/calculator-wavegraphs.htm (22. 6. 2021.).
15. URL: http://fizika.unios.hr/~dstanic/Fizika%201/07.Titranje.pdf (22. 6. 2021.).
16. URL: http://www.ss-prva-tehnicka-tesla-zg.skole.hr/uploads/media/vecernja/upload26012016/Valovi_i_zvuk_intro.pdf (22. 6. 2021.).
17. *H. N. Kim, K. S. Suslick*, The effects of ultrasound on crystals: sonocrystallization and sonofragmentation, Crystals **8** (2018) 1-20.

18. *K. S. Suslick, S. Kenneth*, The Chemical Effects of Ultrasound, Scientific American, **260** (2) (1989) 80-86.
19. *A. R. Al-Hilphy et al.*, Ultrasound applications in poultry meat processing: A systematic review, Journal of food science **85** (2020) 1386-1396.
20. *K. S. Suslick, W. B. McNamara, Y. Didenko*, Hot Spot Conditions During Multi-Bubble Cavitation, Sonochemistry and Sonoluminescence **546** (1999) 191-204.
21. *Nalesso, M. J. Bussemaker, R. P. Sear, M. Hodnett, J. Lee*, A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution, Ultrasonics - Sonochemistry **57** (2019) 125–138.
22. *K. S. Suslick, J. R. G. Sander, B.W. Zeiger*, Sonocrystallization and sonofragmentation, Ultrasonics - Sonochemistry **6** (2014) 1908-1915.
23. *H. Kiani, D.W. Sun*, Water crystallization and its importance to freezing of foods, Trends in Food Science & Technology **22** (2011) 407-426.
24. URL: https://www.paragon-sci.com/lauda-proline-rp-890-cooler-c-edition-x.html (4. 1. 2022.).
25. URL: https://www.hielscher.com/hr/up400st-powerful-ultrasonicator.htm (4.1.2022.).
26. URL: https://www.grainger.com/product/BELLINGHAM-STANLEY-Abbe-Refractometer-Brix-36CH40 (4. 1. 2022.).
27. *Z. Vlahović*, Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku rasta kristala boraksa, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
28. URL: https://www.horiba.com/uploads/media/R019-17-075-E.pdf (8. 1. 2022.).
29. URL: https://www.selectscience.net/products/la-300-laser-diffraction-analyzer-for-suspensions/?prodID=107541 (8. 1. 2022.).
30. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, doktorska disertacija, Kemijsko -Tehnološki fakultet, Split, 2010.
31. *K. Mateljak*, Utjecaj pulsnog ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije kod šaržne kristalizacije boraksa, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.