

# Određivanje širine metastabilne zone boraksa različitim metodama u šaržnom kristalizadoru

---

**Koštroman, Anita**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:532956>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-30**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**ODREĐIVANJE ŠIRINE METASTABILNE ZONE BORAкса  
RAZLIČITIM METODAMA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANITA KOŠTROMAN**

**Matični broj: 196**

**Split, listopad 2018.**



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

**ODREĐIVANJE ŠIRINE METASTABILNE ZONE BORAкса  
RAZLIČITIM METODAMA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANITA KOŠTROMAN**

**Matični broj: 196**

**Split, listopad 2018.**

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

**DETERMINATION OF METASTABLE ZONE WIDTH OF BORAX  
IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER USING DIFFERENT  
TECHNIQUES**

DIPLOMA THESIS

ANITA KOŠTROMAN

Parent number: 196

Split, october 2018

## 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 3. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta od 29.11.2017.  
Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić  
Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Marija Čosić

### ODREĐIVANJE ŠIRINE METASTABILNE ZONE BORAKSA RAZLIČITIM METODAMA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU

Anita Koštroman, 196

**Sažetak:** U ovom radu provedena je kristalizacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata (boraksa) šaržnim postupkom uz kontinuirano hlađenje matične otopine. Cilj rada je bio odrediti širinu metastabilne zone boraksa različitim metodama: vizualnom, potenciometrijskom i turbidimetrijskom, te ispitati mogućnost njihove primjene i njihovu osjetljivost pri provedbi šaržne kristalizacije. Radi što potpunije usporedbe primijenjenih metoda, određivanje navedenog kristalizacijskog parametra, kao i brzine nukleacije, izvodilo se pri pet različitih temperatura zasićenja matične otopine boraksa.

Ispitivanja su se provodila u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena 2.14 dm<sup>3</sup> u kojem se matična otopina hladila brzinom od 6 °C/h. Analizom dobivenih rezultata uviđa se da sve primijenjene metode omogućuju određivanje početka nukleacije boraksa u navedenom procesu. Najosjetljivijom se ipak pokazala turbidimetrijska metoda pogotovo pri nižim temperaturama zasićenja matične otopine. Ta metoda je pokazala izrazitu osjetljivost i visoku reproducibilnost rezultata, a mogućnost njene primjene u pogonskim uvjetima daje joj dodatnu prednost u odnosu na ostale korištene tehnike.

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, nukleacija, vizualna metoda, potenciometrija, turbidimetrija, boraks

**Rad sadrži:** 67 stranica, 35 slika, 4 tablice, 1 prilog, 31 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Marija Čosić - član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić - član/mentor

**Datum obrane:** 26.10.2018.

**Rad je u tiskanom i elektroničnom obliku (pdf format) 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  
Study orientation: Materials

**Scientific area:** Technical sciences  
**Scientific field:** Chemical Engineering  
**Thesis subject was approved** by Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session No. 3 of November 29, 2017.  
**Mentor:** Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.  
**Technical assistance:** Marija Čosić, PhD, Associate prof.

### DETERMINATION OF METASTABLE ZONE WIDTH OF BORAX IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER USING DIFFERENT TECHNIQUES

Anita Koštroman, 196

**Abstract:** In this research the batch cooling crystallization of the disodium tetraborate decahydrate (borax) was performed and analysed. The aim of the work was to determine the metastable zone width of borax by different techniques: visual, potentiometric and turbidimetric with the purpose of examine the possibility of their application and analyse their sensitivity. For the fullest comparison of the applied methods, the experiments were performed at five different saturation temperatures of the borax mother liquor.

All experiments were carried out in the stirred batch cooling crystallizer with the volume of 2.14 dm<sup>3</sup>. In all experiments the mother liquor, that is the saturated solutions were cooled down at constant rate of 6 °C/h. Experimental results have shown that the onset of nucleation, that is the metastable zone width of borax in the process of batch cooling crystallization can be determined by all applied techniques. Turbidimetric method has been shown as the most sensitive, especially at lower saturation temperature of the mother liquor. This method can be considered as very objective and the reproducibility of its the results is extremely high. Possibility of its application in industrial and/or semi-industrial operating conditions gives it an additional advantage over the other applied techniques.

**Keywords:** batch crystallization, nucleation, visual method, potenciometry, turbidimetry, borax

**Thesis contains:** 67 pages, 35 pictures, 4 tables, 1 supplement, 31 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee::**

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Ladislav Vrsalović – PhD, Full prof. | Chair person |
| 2. Marija Čosić – PhD, Associate prof.  | Member       |
| 3. Nenad Kuzmanić – PhD, Full prof      | Supervisor   |

**Defence date:** 26.10.2018.

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

*Rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod vodstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića i uz pomoć izv. prof. dr. sc. Marije Čosić, u razdoblju od 01. ožujka do 19. srpnja 2018. godine.*



*Veliku zahvalnost dugujem mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću i izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić koji su mi pomogli svojim savjetima i znanjem pri izradi ovog diplomskog rada te što su uvijek imali strpljenja i razumijevanja.*

*Također se zahvaljujem i kolegi Brunu Jakši Čizmiću mag. ing. cheming. na pomoći pri izvedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Hvala mojoj Anđeli na razumijevanju i pruženoj velikoj potpori tijekom studiranja. Najveću zahvalu upućujem svojoj Majci i Ocu te bratu bez čije žrtve i nesebične pomoći ja danas ne bih bila ovdje. Njima ujedno i posvećujem ovaj rad.*

# ZADATAK

1. Provesti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborata dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja matičnih otopina zasićenih pri pet različitim temperatura u intervalu od 17 do 35 °C.
2. Primjenom vizualne metode odrediti temperaturu matične otopine boraksa pri kojoj započinje nukleacija u procesu šaržne kristalizacije boraksa.
3. Potencijometrijskom metodom odrediti početak nukleacije, odnosno temperaturu matične otopine boraksa pri kojoj se postiže vrijednost maksimalne apsolutne prezasićenosti u procesu šaržne kristalizacije boraksa.
4. Odrediti temperaturu matične otopine boraksa pri kojoj započinje nukleacija u procesu šaržne kristalizacije boraksa primjenom turbidimetrijske metode.
5. Izvršiti usporedbu dobivenih rezultata te analizirati osjetljivost primijenjenih metoda.
6. Korištenjem rezultata dobivenih navedenim metodama, odrediti mehanizam i brzinu nukleacije za različite uvjete provedbe šaržne kristalizacije boraksa.

## SAŽETAK

### ODREĐIVANJE ŠIRINE METASTABILNE ZONE BORAKSA RAZLIČITIM METODAMA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU

U ovom radu provedena je kristalizacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata (boraksa) šaržnim postupkom uz kontinuirano hlađenje matične otopine. Cilj rada je bio odrediti širinu metastabilne zone boraksa različitim metodama: vizualnom, potenciometrijskom i turbidimetrijskom, te ispitati mogućnost njihove primjene i njihovu osjetljivost pri provedbi šaržne kristalizacije. Radi što potpunije usporedbe primijenjenih metoda, određivanje navedenog kristalizacijskog parametra, kao i brzine nukleacije, izvodilo se pri pet različitih temperatura zasićenja matične otopine boraksa.

Ispitivanja su se provodila u kristalizadoru laboratorijskog mjerila volumena 2.14 dm<sup>3</sup> u kojem se matična otopina hladila brzinom od 6 °C/h. Analizom dobivenih rezultata uvida se da sve primijenjene metode omogućuju određivanje početka nukleacije boraksa u navedenom procesu. Najosjetljivijom se ipak pokazala turbidimetrijska metoda pogotovo pri nižim temperaturama zasićenja matične otopine. Ta metoda je pokazala izrazitu osjetljivost i visoku reproducibilnost rezultata, a mogućnost njene primjene u pogonskim uvjetima daje joj dodatnu prednost u odnosu na ostale korištene tehnike.

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, nukleacija, vizualna metoda, potenciometrija, turbidimetrija, boraks

## SUMMARY

### DETERMINATION OF METASTABLE ZONE WIDTH OF BORAX IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER USING DIFFERENT TECHNIQUES

In this research the batch cooling crystallization of the disodium tetraborate decahydrate (borax) was performed and analysed. The aim of the work was to determine the metastable zone width of borax by different techniques: visual, potentiometric and turbidimetric with the purpose of examine the possibility of their application and analyse their sensitivity. For the fullest comparison of the applied methods, the experiments were performed at five different saturation temperatures of the borax mother liquor.

All experiments were carried out in the stirred batch cooling crystallizer with the volume of 2.14 dm<sup>3</sup>. In all experiments the mother liquor, that is the saturated solutions were cooled down at constant rate of 6 °C/h. Experimental results have shown that the onset of nucleation, that is the metastable zone width of borax in the process of batch cooling crystallization can be determined by all applied techniques. Turbidimetric method has been shown as the most sensitive, especially at lower saturation temperature of the mother liquor. This method can be considered as very objective and the reproducibility of its the results is extremely high. Possibility of its application in industrial and/or semi-industrial operating conditions gives it an additional advantage over the other applied techniques.

**Keywords:** batch crystallization, nucleation, visual method, turbidimetry, potentiometry, borax

# SADRŽAJ

## UVOD

|  |    |
|--|----|
| <b>1. OPĆI DIO</b> .....   | 15 |
| 1.1. Kristalizacija.....   | 2  |
| 1.1.1. Nukleacija.....   | 4  |
| 1.1.2. Teorija širine metastabilne zone.....   | 5  |
| 1.1.3. Prezasićenost matične otopine.....  | 8  |
| 1.1.4. Rast kristala.....  | 9  |
| 1.1.5. Starenje kristala.....  | 11 |
| 1.2. Boraks.....   | 13 |
| 1.3. Osnovne postavke turbidimetrijskih mjerenja.....  | 16 |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....  | 20 |
| 2.1. Metodologija.....   | 21 |
| 2.1.1. Aparatura za provedbu ekperimenta.....  | 21 |
| 2.1.2. Provedba eksperimenta.....  | 25 |
| 2.1.2.1. Provedba šaržne kristalizacije boraksa.....   | 25 |
| 2.1.2.2. Određivanje početka nukleacije vizualnom metodom.....   | 25 |
| 2.1.2.3. Određivanje početka nukleacije potenciometrijskom metodom.....                                      | 26 |
| 2.1.2.4. Određivanje početka nukleacije turbidimetrijskom metodom.....                                       | 30 |
| 2.2. Rezultati rada.....   | 32 |
| 2.2.1. Širine metastabilnih zona boraksa određene vizualnom metodom.....                                     | 32 |
| 2.2.2. Širine metastabilnih zona boraksa određene potenciometrijskom metodom....                             | 34 |
| 2.2.3. Širine metastabilnih zona boraksa određene turbidimetrijskom metodom.....                             | 37 |
| 2.2.4. Usporedba primijenjenih metoda pri određivanju širina metastabilnih zona boraksa.....                 | 44 |
| 2.2.5. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije boraksa uz primjenu različitih eksperimentalnih metoda..... | 47 |
| <b>3. RASPRAVA</b> .....   | 51 |
| <b>4. ZAKLJUČCI</b> .....  | 59 |
| <b>5. LITERATURA</b> .....   | 62 |
| <b>6. PRILOZI</b> .....  | 66 |
| 6.1. Simboli.....  | 67 |

**UVOD**

Kristalizacija je toplinski separacijski proces izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, čvrste ili plinovite faze. To je jedna od najstarijih jediničnih operacija u kemijskom inženjerstvu te ujedino i jedan od najvažnijih načina dobivanja čvrstih tvari visoke čistoće. Sam proces je od iznimne važnosti u kemijskoj, farmaceutskoj i srodnim industrijama, jer se provodi pri relativno niskim temperaturama, što ima za posljedicu minimalne energetske utroške. Cilj kristalizacije je dobivanje produkata određene raspodjele veličina, željene čistoće i oblika, što bitno utječe na kvalitetu produkta i njegovu krajnju primjenu.

Prema općeprihvaćenoj Nielsenovoj teoriji, proces kristalizacije odvija se kroz tri stupnja: nukleaciju, rast kristala te starenje taloga. Da bi započeo proces otopina mora biti prezasićena i upravo ta prezasićenost predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije. S obzirom na način na koji se postiže prezasićenost u sustavu razlikuje se nekoliko načina provedbe kristalizacije, od kojih su najčešći: kristalizacija hlađenjem matične otopine i kristalizacija isparavanjem otapala.

Jedan od bitnijih čimbenika koji utječe na proces kristalizacije je širina metastabilne zone. Ona predstavlja područje prezasićenosti u kojem je vrlo mala vjerojatnost da će doći do spontane nukleacije. Ovisno o njenoj širini dobivaju se kristali odgovarajućeg oblika i veličine, odnosno ona utječe na kinetiku nukleacije, kinetiku rasta kristala te na raspodjelu veličina konačnog kristalnog produkta. Drugim riječima, utjecaj na širinu metastabilne zone direktno se odražava na karakteristike finalnog proizvoda.

U ovom radu provedena je kristalizacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata (boraksa) kontinuiranim hlađenjem. Cilj rada je odrediti širinu metastabilne zone boraksa različitim metodama: općeprihvaćenom vizualnom, potenciometrijskom i turbidimetrijskom metodom te utvrditi mogućnost njihove primjene i osjetljivost pri provedbi šaržne kristalizacije. Radi što potpunije usporedbe primijenjenih metoda, određivanje širine metastabilnih zona, kao i brzine nukleacije, provodit će se pri pet različitih temperatura zasićenja matične otopine boraksa.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. Kristalizacija

Kristalizacija predstavlja jednu od osnovnih jediničnih operacija kemijskog inženjerstva pomoću koje se čvrsta faza izdvaja u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Primjenjuje se u kemijskoj i srodnim industrijama pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje finalnog produkta nekog procesa, ali i kao metoda uporabe vrijednih metala.<sup>1,2</sup>

Da li će doći do izdvajanja čvrste tvari, ovisi o kemijskom potencijalu čvrste faze koji mora biti manji od kemijskog potencijala iste tvari u otopljenom obliku. Kada su potencijali određene čvrste tvari u čvrstom i otopljenom obliku jednaki tada je otopina zasićena. Da bi započeo proces kristalizacije, potrebno je sustav dovesti u stanje prezasićenosti, pri čemu dolazi do izdvajanja čvrste faze. Stupanj prezasićenosti ili odstupanje od ravnotežnog stanja primarni je faktor koji kontrolira nastajanje kristala.

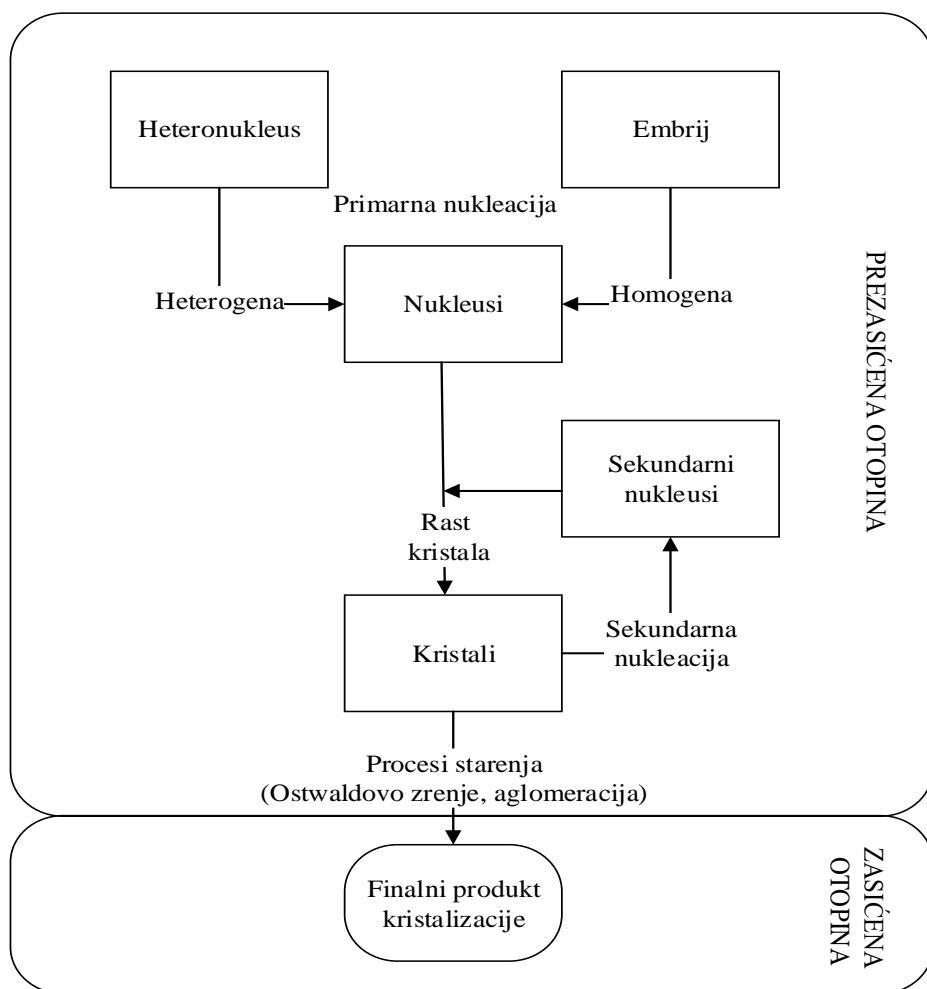
Prezasićenost se može postići sljedećim metodama:

- kristalizacija hlađenjem otopine soli čija topljivost raste porastom temperature,
- kristalizacija isparavanjem otapala,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizacija isoljavanjem tj. dodavanjem drugih tvari koje sadržavaju zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- kristalizaciju dodavanjem manje djelotvornog otapala koje je mješljivo s primarnim otapalom,
- precipitacija odnosno kristalizaciju uz kemijsku reakciju,
- kristalizacija iz talina.

Kristalizacija se u industriji vrlo često provodi šaržnim postupkom. Osnovne prednosti tog postupka su njegova relativna jednostavnost, prilagodljivost te lako održavanje.<sup>3</sup> Posebno je praktična za kemijske sustave izražene viskoznosti i sustave koji sadržavaju toksične tvari. Pomoću eksperimenata u šaržnom kristalizatoru može se dobiti informacija o velikom broju operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu. Sustavi koji su skupi i složeni za izvođenje u kontinuiranom kristalizatoru mogu se predhodno ispitati u šaržnom kristalizatoru uz minimalne investicije i u kratkom vremenu. U

šaržnom kristalizadoru dobivaju se uže raspodjele veličina kristala nego u kontinuiranom, zato ukoliko se želi dobiti monodisperzna raspodjela kristala, šaržni kristalizador je dobar izbor. Od različitih tipova šaržnih kristalizatora, u industriji se najčešće koristi kristalizador s hlađenjem. Laboratorijski šaržni kristalizador uspješno se može koristiti za razvoj kinetičkih modela i da bi se odredio utjecaj procesnih parametara na kinetiku kristalizacije. Podaci dobiveni u laboratorijskom mjerilu pomažu pri izboru kristalizatora za industrijsku primjenu kojim će se dobiti produkt željene kvalitete.

Općenito, proces kristalizacije se zbiva u nekoliko međufaza, a spoznaja o njihovom karakteru razvijala se s razvojem eksperimentalnih tehnika pogodnim za njihovo izučavanje. Tako je von Wienmarn, proučavajući topljivost teško topljivih anorganskih spojeva, došao do zaključka da u procesu taloženja postoje dva stupnja: stvaranje nukleusa iz iona ili molekula u otopini te rast nastalih nukleusa. Danas je općenito prihvaćena Nielsenova shema taložnih procesa (*slika 1*).<sup>4,5</sup> Prema toj shemi kristalizacija započinje nukleacijom koja se može zbivati na česticama nečistoća koje se nalaze u otopini (heterogena nukleacija) ili stvaranje embrija (homogena nukleacija). Proces se nastavlja rastom stvorenih nukleusa i nastajanjem kristala te završava starenjem taloga. Teorijski to starenje taloga rezultira kristalom koji je u ravnoteži s otopinom, no ako se taloženje prati u nekom konačnom vremenu, sedimentacija je posljednja faza procesa.



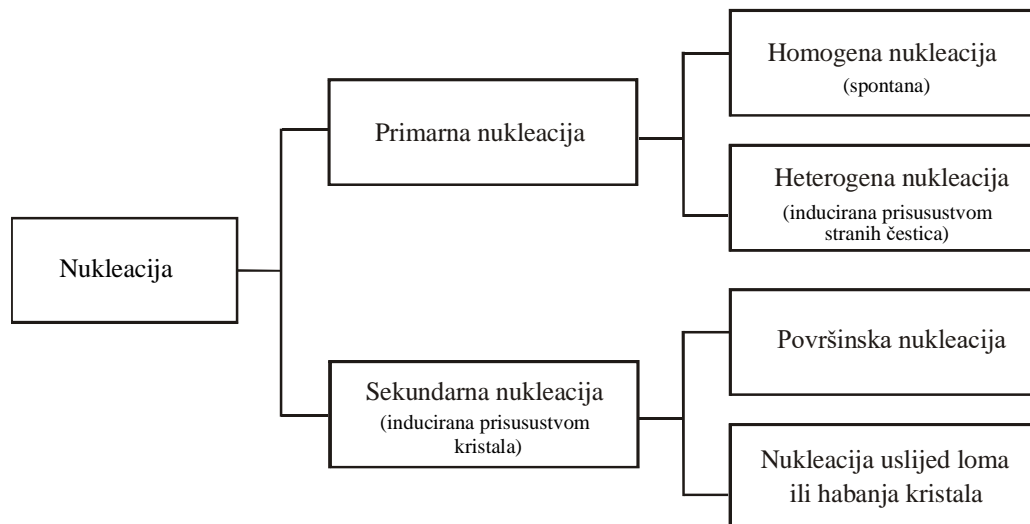
*Slika 1.* Nielsenova shema mehanizma kristalizacije.

### 1.1.1. Nukleacija

Nukleacija je prvi i energetski najnestabilniji stupanj procesa izdvajanja čvrste faze iz prezasićene otopine. Prezasićena otopina predstavlja nestabilan sustav te da bi takav sustav prešao u ravnotežno stanje potrebno je da dođe do formiranja i izdvajanja klastera koji nakon što postignu kritičnu veličinu prelaze u čvrste jedinice tzv. nukleuse.

S obzirom na mehanizam nukleacija se dijeli na primarnu i sekundarnu (*slika 2*).<sup>6,7</sup> Primarna nukleacija može biti homogena ili heterogena. Ukoliko dolazi do spontane pojave kristala u prezasićenoj ultračistoj otopini tada je riječ o homogenoj nukleaciji, dok se nukleacija smatra heterogenom ako je pojava kristala katalizirana prisutnim

krutim nečistoćama. U slučaju industrijske kristalizacije uglavnom je u pitanju heterogena nukleacija, koja se zbiva na krutim nečistoćama u otopini. Sekundarna nukleacija uvjetovana je prisutnošću kristala (cjepiva) koji se unose u reaktor.



*Slika 2.* Osnovni mehanizmi nukleacije.

### 1.1.2. Teorija širine metastabilne zone

Metastabilna zona je područje prezasićenosti u kojem je veoma mala vjerojatnost da će doći do spontane nukleacije. Na *slici 3* dat je shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito za komponente s pozitivnim temperaturnim koeficijentom topljivosti. Postojanje metastabilne zone rezultat je specifičnih karakteristika procesa nukleacije i odnosi se na dio faznog dijagrama u kojemu je prezasićenost, pri određenoj temperaturi, toliko niska da neće doći do pojave nukleusa.<sup>8-11</sup>

Zona metastabilnosti tj. njezina širina važan je parametar koji utječe na svojstva produkta dobivenog kristalizacijom (oblik, veličina i raspodjela kristala). Ukoliko je širina metastabilne zone mala, proces se teško može kontrolirati. S druge strane, ako je

širina prevelika kao rezultat imamo veoma raznoliku raspodjelu veličine dobivenih kristala što je također prihvatljivo. Najvažniji parametri koji utječu na širinu metastabilne zone su <sup>12,13</sup>:

- temperatura,
- mehanički utjecaji,
- brzina hlađenja,
- toplinsko tretiranje otopine,
- prisutnost nečistoća i topljivih dodataka u otopini.

Širina metastabilne zone označava se kao  $\Delta c_{max}$  tj. maksimalna postignuta prezasićenost ili  $\Delta T_{max}$ , tj. maksimalno postignuto pothlađenje. Ukoliko se širina metastabilne zone izrazi kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{max}$ , tada predstavlja razliku temperatura na granici topljivosti i granici taloženja:

$$\Delta T_{max} = T_z - T^* \quad (3)$$

gdje je  $T_z$  temperatura zasićenja otopine, a  $T^*$  temperatura nukleacije pri kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi.

Širina metastabilne zone izražena koncentracijom naziva se maksimalno postignuta prezasićenost,  $\Delta c_{max}$ :

$$\Delta c_{max} = c_z - c^* \quad (4)$$

gdje je  $c_z$  koncentracija otopine zasićene pri temperaturi  $T_z$ , a  $c^*$  koncentracija matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije  $T^*$  tj. ravnotežna topljivost.

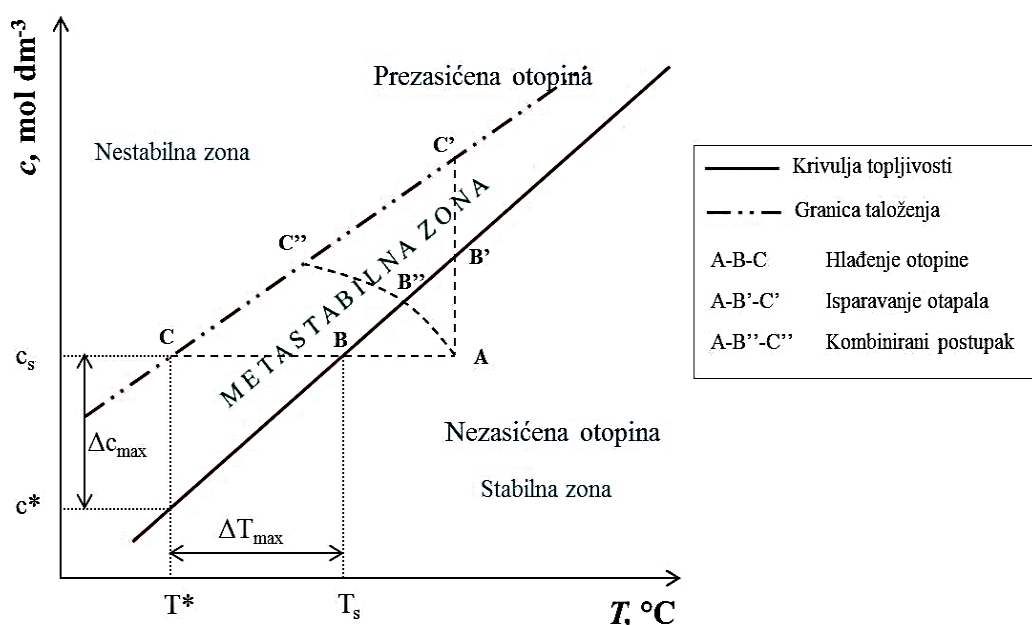
Međuovisnost maksimalno postignutog pothlađenja,  $\Delta T_{max}$  i maksimalno postignute prezasićenosti  $\Delta c_{max}$ , prikazuje se sljedećim izrazom:

$$\Delta c_{max} = \int_{T^*}^{T_z} \left( \frac{dc^*}{dT} \right) dT \quad (5)$$

U navedenom temperaturnom intervalu  $dc^*/dT$  može se smatrat konstantnim zbog toga što su vrijednosti maksimalno postignute prezasićenosti, odnosno pothlađenosti uglavnom veoma male. U tom slučaju predhodni izraz poprima novi oblik:

$$\Delta c_{max} = \left(\frac{dc^*}{dT}\right) \Delta T_{max} \quad (6)$$

Na slici 3 desno od krivulje topljivosti nalazi se nezasićena otopina te to područje predstavlja stabilnu zonu. Zbog nezasićenosti otopine nisu zadovoljeni osnovni uvjeti za nastanak kristala. Uvjeti temperature i koncentracije pri kojima dolazi do nastajanja prvih vidljivih nukleusa nastupaju kada se dostigne granica taloženja. U području lijevo od granice taloženja dolazi do nekontrolirane i spontane nukleacije te se zbog toga naziva nestabilnom zonom.



**Slika 3.** Shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito.

Na istoj slici su isto tako prikazane tri različite metode procesa kristalizacije s obzirom na način postizanja prezasićenosti:

- kristalizacija hlađenjem,
- kristalizacija isparavanjem,
- kombinirani postupak hlađenja i isparavanja.

Kristalizacija hlađenjem provodi se u sustavima kod kojih topljivost uvelike ovisi o temperaturi te je prikazana linijom ABC. Kod sustava s malom temperaturnom

ovisnošću kristalizacija se provodi isparavanjem određene količine otapala te je prikazana linijom  $AB'C'$ . Kristalizacija kombiniranim postupkom hlađenja i isparavanja koristi se u sustavima čija topljivost ne ovisi ni o temperaturi ni o koncentraciji i prikazana je linijom  $AB''C''$ . Provodi se na način da smanjenjem tlaka isparava otapalo pri čemu istodobno dolazi do hlađenja otopine.

### 1.1.3. Prezasićenost matične otopine

Da bi došlo do kristalizacije iz čvrste, kapljevite ili plinovite faze potrebno je dovesti sustav u prezasićeno stanje. To neravnotežno stanje je pokretačka sila procesa i osnovni uvjet za nastajanje te rast nastalih kristala. Razlikujemo apsolutnu i relativnu prezasićenost.<sup>14</sup> Apsolutna prezasićenost otopine definira se kao:

$$\Delta c = c - c^* \quad (7)$$

gdje je  $c$  koncentracija kristalizirajuće soli u prezasićenoj otopini,  $c^*$  ravnotežna topljivost, tj. topljivost soli pri istoj temperaturi.

Relativna prezasićenost otopine definira se kao omjer apsolutne prezasićenosti i njoj pripadajuće ravnotežne topljivosti, te se može prikazati kao:

$$\sigma = \frac{(c-c^*)}{c^*} \quad (8)$$

Ukoliko se u omjer postave koncentracija prezasićene otopine i ravnotežna topljivost govori se o stupnju zasićene otopine, te se prikazuje kao:

$$S_z = \frac{c}{c^*} \quad (9)$$

Uvrštavanjem izraza (8) u izraz (9) dobije se konačni izraz za relativnu prezasićenost:

$$\sigma = S_z - 1 \quad (10)$$

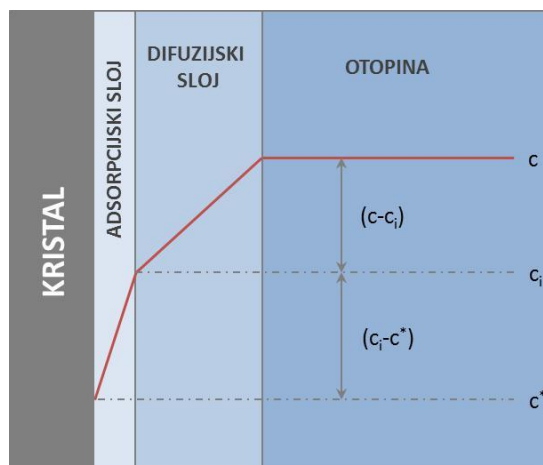
Postoji više načina postizanja prezasićenosti te se na osnovu toga razlikuje:

- kristalizacija hlađenjem,

- kristalizacija isparavanjem otapala,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizacija isoljavanjem tj. dodavanje drugih tvari koje sadržavaju zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- kristalizacija uz kemijsku reakciju,
- kristalizacija iz talina.

#### 1.1.4. Rast kristala

Do rasta kristala dolazi nakon formiranja nukleusa, pod utjecajem pokretačke sile procesa kristalizacije - prezasićenosti. Prema difuzijsko-integracijskoj teoriji,<sup>4,15,16</sup> rast kristala odvija se kroz dva stupnja: difuziju i integraciju. Rast se odvija dok se u sustavu ponovno ne uspostavi ravnotežno stanje. U prvom stupnju dolazi do prijenosa molekula ili iona na površinu kristala, nakon čega slijedi ugradnja (integracija) molekula ili iona otopljne tvari iz mase otopine u kristalnu rešetku kroz adsorpcijski sloj. Mehanizam rasta kristala prikazan je na slici 4.



**Slika 4.** Mehanizam rasta kristala.



Prvi stupanj rasta kristala tj prijenos molekula ili iona iz mase otopine, kroz difuzijski sloj opisuje se na sljedeći način:

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

gdje  $k_d$  predstavlja koeficijent prijelaza tvari,  $A_c$  površinu kristala, a  $(c - c_i)$  pokretačku silu procesa tj. razliku koncentracija na granici difuzijskog sloja i na granici adsorpcijskog sloja.

Drugi stupanj rasta kristala tj. ugradnja molekula ili ona u kristalnu rešetku prikazuje se sljedećim izrazom:

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

gdje  $k_r$  predstavlja konstantu brzine površinske reakcije, a pokretačka sila je razlika koncentracija na granici adsorpcijskog sloja i koncentracije otopine uz površinu kristala.

Pošto je koncentraciju na granici difuzijskog,  $c_i$ , vrlo teško odrediti pretpostavlja se stacionaran prijenos tvari kako bi se njena vrijednost mogla eliminirati. Također se smatra da se svi ioni/molekule, koji su došli do granice faza, ugrađuju u kristalnu rešetku.

Ukupni prijenos tvari kod rasta kristala zapravo je zbroj prethodna dva izraza, s tim da je sad prisutna ukupna pokretačka sila:

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

gdje je  $K_G$  koeficijent ukupnog rasta kristala,  $\left(\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}\right)$ .

U praksi se vrlo često za rast kristala koristi empirijski izraz za tzv. ukupnu linearnu brzinu rasta kristala:

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

tj.:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{GC} \Delta c^g \quad (15)$$

gdje je:

$\Delta c$  - apsolutna prezasićenost izražena pomoću masenih udjela,

$g$  - red ukupnog rasta kristala, ukazuje koji je proces dominantan prilikom rasta kristala,

$K_{GC}$  - konstanta brzine rasta koja ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu,

$L$  - linearna dimenzija kristala.

U slučaju da je linearna brzina rasta neovisna o veličini kristala te ukoliko je prezasićenost u sustavu konstantna, pri tom temperatura zasićenja ne utječe na brzinu rasta kristala, izraz za  $G$  se pojednostavljuje:

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (16)$$

Brzinu linearnog rasta kristala,  $G$ , moguće je eksperimentalno odrediti promjenom karakteristične dimenzije kristala s vremenom.

### 1.1.5. Starenje kristala

Završetkom procesa rasta kristala, sustav nastoji prijeći u stabilnije stanje koje karakterizira niža Gibbsova energija.<sup>17,18</sup> Zbog toga dolazi do niza fizikalno-kemijskih promjena kristala koji su u kontaktu s matičnom otopinom. Upravo te promjene opisuju se pojmom starenje taloga. Starenje kristala ili taloga uključuje procese flokulacije, Ostwaldovog zrenja i transformacije kristala u stabilnije oblike.

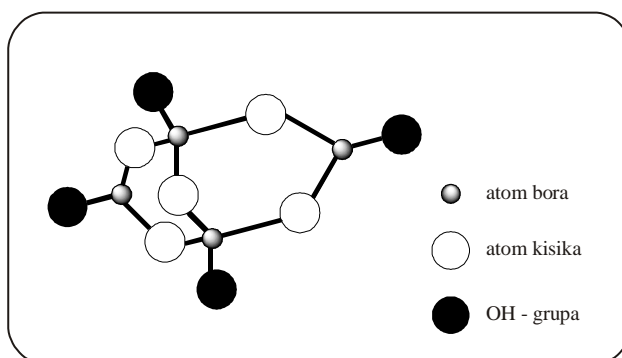
- *Flokulacija* se sastoji od procesa agregacije, koagulacije i aglomeracije. U otopini dolazi do međusobnog sudaranja kristala, stvaraju se veće jedinice ili se raspadaju. Sudar je uspješan ako broj čestica u sustavu s vremenom opada. Pri tome dolazi i do smanjenja međufazne površine, što ima za posljedicu i smanjenje slobodne Gibbsove energije.
- *Ostwaldovo zrenje*. Otopina se približava stanju ravnoteže ukoliko se produkt sastoji od kristala približno jednake veličine. Ako je produkt polidisperzan, rastu krupniji kristali na račun sitnijih. Na taj način dolazi do smanjenja međufazne površine, a samim time i slobodne Gibbsove energije sustava.<sup>19</sup>

- *Transformacija kristala u stabilnije oblike* se odvija kako bi oblici prešli u termodinamički stabilniju modifikaciju.

## 1.2. Boraks

Boraks (hidratizirani natrijev tetraborat;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ ) je kompleksan natrijev borat kojeg je moguće pronaći u prirodi i to u koritima isparenih jezera (tzv. playa jezera).<sup>20</sup> Ta jezera obično nastaju u bezvodnim područjima, akumulacijom kišnice tijekom kišnih perioda ili su posljedica slijevanja voda s obližnjih planina. Koncentracija bora je tu tako velika da dolazi do formiranja kristala boraksa ili drugih minerala bora.

Boraks spada u klasu karbonata, odnosno podklasu borata. Boraks kristalizira u velikim monoklinskim prozirnim kristalima koji mogu biti bezbojni ili slabo plavkasti, odnosno zelenkasti. Na suhom zraku gubi vodu i postaje mutan. Pri temperaturi  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  gubi osam molekula vode, a pri  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  gubi svu vodu. Dolazi do povezivanja iona  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  u beskonačni lanac  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , gdje je osnovna struktura sastavljena od  $\text{BO}_3^-$  i  $\text{BO}_4^-$  grupa ostala sačuvana<sup>21</sup> (slika 5).



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

Naziv boraks potječe od arapske riječi „*buraq*“ što znači - bijel. Također je poznat pod nazivom *tincal*, po sanskrtskoj riječi koja se koristi za pojam - mineral. Njegova uporaba datira još iz faraonskih vremena. Naime, stari Egipćani koriste ga pri mumificiranju, dok se u starom Rimu koristi kod izrade stakla. Međutim prva komercijalna nalazišta i komercijalna uporaba boraksa započinje u VIII. stoljeću. On se tada iz tibetanskih presušanih jezera transportirao karavanskim putevima, poznatim kao Put svile, do arapskih zlatara i srebrenara. U X. stoljeću “otkrivaju” ga Kinezi i koriste za keramičke glazure. Njegova primjena u keramičkoj industriji i danas je veoma značajna. Upotrebljava se da bi se postigao što bolji spoj glazure i glinenog materijala, a

ujedno povećala trajnost i sjaj opeka. U posljednje vrijeme, zahvaljujući svojim toplinskim svojstvima, dodaje se opekama kako bi se umanjio trošak energije tijekom njihove proizvodnje.

Boraks ima veoma široku primjenu kako u domaćinstvu tako i u industriji.<sup>22,23</sup> Koristi se kao dodatak u deterdžentima, herbicidima, fungicidima, dezinfekcijskim sredstvima, dok se u industrijskoj proizvodnji kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše vrenje, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova u cilju zaštite metala od korozije itd. Posebnu veliku ulogu boraks ima u staklarskoj industriji. Naime borati modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski otpornijim. Ta njegova svojstva koriste se i u proizvodnji ultra tankih LCD ekrana, vatrostalnog stakla i staklene vune.

Osnovne fizikalne karakteristike boraksa prikazane su u *tablici 1*.

**Tablica 1.** Fizikalne karakteristike boraksa.

|                                 |                             |
|---------------------------------|-----------------------------|
| <b><i>Oblik</i></b>             | Kristaličan                 |
| <b><i>Boja / sjaj</i></b>       | Proziran do bijel/staklast  |
| <b><i>Prozirnost</i></b>        | Potpuno proziran do zamućen |
| <b><i>Kristalni sustav</i></b>  | Monoklinski                 |
| <b><i>Talište</i></b>           | 75 °C                       |
| <b><i>Vrelište</i></b>          | 320 °C                      |
| <b><i>Relativna gustoća</i></b> | 1,7                         |
| <b><i>Tvrdoća</i></b>           | 2 - 2,5                     |
| <b><i>Topljivost</i></b>        | 49,8                        |
| <b><i>Ploha cijepanja</i></b>   | Izvrсна u jednom smjeru     |
| <b><i>Okus</i></b>              | Slatko-lužnati              |
| <b><i>Miris</i></b>             | Bez mirisa                  |

U SAD-u boraks je danas predmet opsežnih znanstvenih istraživanja koja su vezana uz sigurnu i dugotrajnu zaštitu drva. Drvo je u SAD-u jedan od bitnijih građevnih

materijala, ali je sklono biološkim atacima. Štete koje prouzrokuju Formosan termiti na američkim kućama procjenjuje se na više od jedne milijarde dolara godišnje. I u ovom slučaju primjena boraksa je od velike važnosti.

Sjedinjene Američke Države danas su najveći proizvođači borata, zahvaljujući prvenstveno velikim prirodnim nalazištima u Kaliforniji (Trona, Boron, Dolina smrti). One podmiruju čak 43% svih svjetskih potreba za tim mineralom. Velika prirodna nalazišta borata, osim u SAD-u, nalaze se u Andama, Turskoj i Tibetu (*slika 6*).



*Slika 6.* Kristal boraksa i boraks u prahu

### 1.3. Osnovne postavke turbidimetrijskih mjerenja

Turbidimetrija, uz polarimetriju i refraktometriju, pripada nespektroskopskim instrumentnim metodama analize. Prvenstveno se koristi za određivanje koncentracije čestica suspendiranih u određenoj otopini. Prisutnost tih čestica u suspenziji uzrokuje elastično raspršenje elektromagnetskog zračenja, tako da metoda onda mjeri ili smanjenje intenziteta prolaznog zračenja ili intenzitet raspršenog zračenja zbog sudara sa česticama.<sup>24,25</sup>

Teorija rasipanja elektromagnetskog zračenja na mikroskopskim česticama je veoma složena i pojava značajno ovisi o odnosu valnih duljina svjetlosti i veličinama nazočnih čestica. Ako su dimenzije čestica veće od veličine valne duljine upadnog zračenja doći će do refleksije, a ako su istog reda veličine ili manje - zračenje će se raspršivati. Empirijski je utvrđeno da je optimalna veličina čestica ona kod koje dolazi do raspršivanja od 100 do 1000 nm, što odgovara veličini koloidnih čestica. Raspršenje elektromagnetskog zračenja na suspendiranim česticama poznato je pod nazivom Tyndallov efekt. Međutim, raspršenje zračenja može biti i Rayleighovog, Debyeovog ili Mieovog tipa što je ovisno o veličini čestica.

Kod turbidimetrijskih mjerenja pravocrtno usmjereno zračenje polazi od izvora kroz otopinu uzorka do detektora, a mjeri se smanjenje intenziteta prolaznog zračenja. Turbidimetrijski se određuje zamućenje otopine ili koncentracija čvrstih čestica u sustavima u kojima reakcijom nastaje talog koji se teško filtrira zbog izuzetno malih dimenzija čestica ili zbog njegove želatinozne prirode. U turbidimetriji se mjeri prijenos (transmitancija) primarnog zračenja:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (17)$$

gdje je  $I_0$  jačina (intenzitet) ulaznog zračenja nakon prolaska kroz slijepu probu, a  $I$  intenzitet zračenja nakon prolaska kroz uzorak.

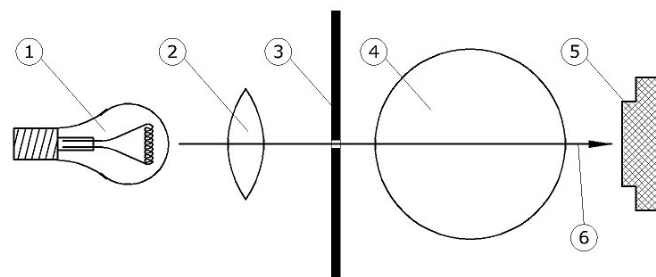
Propušteno zračenje je proporcionalno koncentraciji suspendirane tvari prema izrazu koji je analogan Lambert - Beerovom zakonu:

$$S = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot b \cdot c \quad (18)$$

gdje  $S$  predstavlja zamućenje,  $k$  konstanta proporcionalnosti, odnosno koeficijent zamućenja,  $b$  je dužina puta kroz uzorak, dok je  $c$  koncentracija otopine.

Na turbidimetrijsko određivanje koncentracije suspendirane tvari utječu sljedeći faktori: omjer indeksa loma čestica i okolnog medija, koncentracija čestica, oblik i raspodjela veličina čestica, kao i valna duljina ulaznog zračenja. S obzirom na to da sve čestice nisu sferične, vrijednosti zamućenja ovise i o orijentaciji čestica u suspenziji. Ispravno bi bilo da se prije samog mjerenja eksperimentalno utvrdi valna duljina optimalna za mjerenje rasipanja elektromagnetskog zračenja.

Mjerni instrumenti koji se koriste za turbidimetrijska mjerenja su veoma slični spektrometrima za ultraljubičasto područje (spektrofotometri). Izvori zračenja su obično živin luk s filtrima za odabir samo jedne valne duljine ili volframova svjetiljka u kombinaciji s monokromatorima ili filtrima. Kako bi se smanjila apsorpcija elektromagnetskog zračenja na česticama, nužno je korištenje monokromatskog svjetla. Detektori ovih mjernih uređaja također su fotoćelije (*slika 7*).



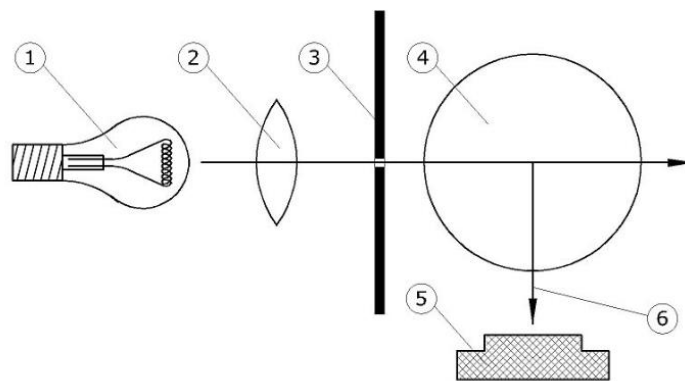
**Slika 7.** Shematski prikaz turbidimetra

(1. izvor svjetla, 2. optička leća, 3. otvor u objektivu, 4. kiveta, 5. fotometar s filtrima - fotomultiplikator, 6. direktna zraka svjetlosti).



Svjetlost prolazi kroz filter stvarajući svjetlost poznate valne duljine koja prolazi kroz kivetu s ispitivanom suspenzijom. Intenzitet svjetla koji pravocrtno prolazi kroz kivetu mjeri se s fotoelektričnom ćelijom. Važno je napomenuti da ovisnost intenziteta propuštene svjetlosti o koncentraciji čestica vrlo često nije linearna, zbog čega je nužno izraditi baždarne krivulje. Baždarenje se obično provodi suspenzijama formazina poznate koncentracije.

Za razliku od turbidimetrijske metode, kod nefelometrijskih metoda se mjeri intenzitet elastično raspršenog zračenja na česticama najčešće pod kutem od  $90^{\circ}$ , na smjer početne (inicijalne) zrake svjetlosti. Intenzitet raspršenog zračenja proporcionalan je zamućenju otopine. Instrumenti za nefelometrijska mjerenja imaju vrlo stabilan izvor zračenja. Kivete su obično okruglog oblika gdje zračenje dolazi kroz dno, a raspršenost se mjeri kroz stijenku cilindra. Detektori uređaja su fotoćelije tj. fotomultiplikatorske cijevi. Princip rada nefelometrijskog turbidimetra prikazan je na slici 8.



**Slika 8.** Shematski prikaz nefelometrijskog turbidimetra

(1. izvor svjetla, 2. optička leća, 3. otvor u objektivu, 4. okrugla kiveta, 5. fotometar s filtrima - fotomultiplikator, 6. zraka raspršenog svjetla pod kutom od  $90^{\circ}$ ).

Nefelometrijske metode su osjetljivije od turbidimetrijskih. U slučaju kada je u otopini koncentracija čestica izrazito niska. Dakle, ovakva mjerenja su pogodna za analizu otopina slabijeg zamućenja.

Jedinice u kojima se izražava zamućenje otopine su *NTU* (eng. Nephelometric turbidity units), i *FTU* (eng. Formazine turbidity units) ukoliko su mjerenja nefelometrijska, a *FAU* (eng. Formazine attenuation units) ako se mjeri smanjenje intenziteta u prolaznom zračenju (turbidimetrijski). Vrijednost 1 *NTU*-a odgovara ekvivalentu od 1 mg/cm<sup>3</sup> suspendiranog SiO<sub>2</sub> u čistoj vodi. Rezultati nefelometrijskih i turbidimetrijskih mjerenja ne mogu se direktno uspoređivati kada se određuje zamućenje otopina.

Navedene instrumentne metode najveću primjenu imaju u ispitivanju kakvoće vode. Standardi za vodne ekosustave zahtijevaju nefelometrijska određivanja, tj. rezultate u *NTU* jedinicama. Maksimalno dopušteno zamućenje pitke vode u Hrvatskoj iznosi 4 *NTU* jedinice, dok u SAD-u ono iznosi 1 *NTU* jedinicu (*slika 9*).



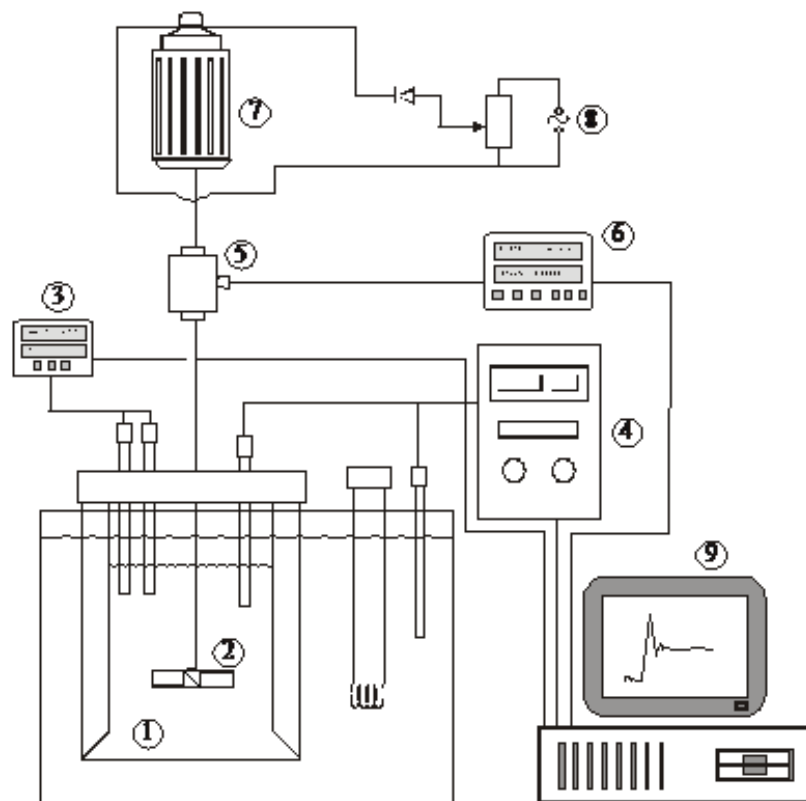
**Slika 9.** Uzorci vode zamućenja 5, 50 i 500 *NTU*  
(s lijeva na desno).<sup>26</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Metodologija

### 2.1.1. Aparatura za provedbu ekperimenta

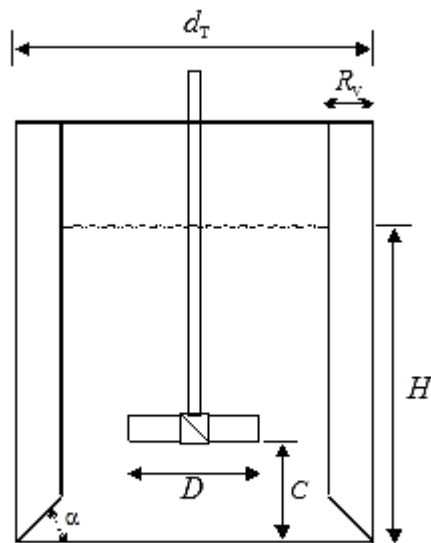
Aparatura za provedbu šaržne kristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja prikazana je na slici 10.



**Slika 10.** Aparatura za provedbu šaržne kristalizacije hlađenjem

(1. kristalizator, 2. miješalo, 3. sustav za mjerenje koncentracije ili turbidimetar, 4. uređaj za termostatiranje, 5. osjetilo zakretnog momenta, 6. mjerilo zakretnog momenta, 7. elektromotor, 8. sustav za reguliranje brzine vrtnje miješala, 9. računalo).

Proces kristalizacije provodio se u staklenom kristalizatoru ravnog dna volumena 2,14 dm<sup>3</sup>. Kristalizator se cijelim volumenom nalazio u termostatskoj kupelji izrađenoj od prozirnog pleksiglasa što je omogućavalo vizualno praćenje stanja matične otopine unutar šaržnog kristalizatora tijekom trajanja procesa. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora prikazane su na *slici 11*.



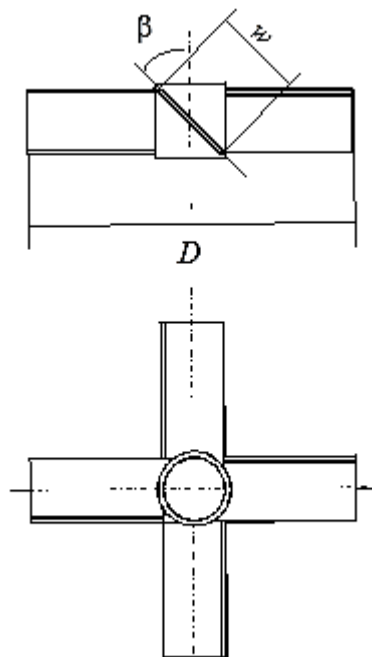
**Slika 11.** Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora.

Visina stupca matične otopine u kristalizatoru bila je istovjetna promjeru kristalizatora ( $H = T$ ), dok je promjer korištenog turbinskog miješala bio jednak trećini promjera kristalizatora ( $D = d_T/3$ ). Miješalo se nalazilo u reaktoru na poziciji  $c = D$ . U kristalizatoru su bila ugrađena četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_v = d_T/10$ ), pod kutom od 90° u odnosu na stijenke kristalizatora. Dna razbijala su izrađena pod kutom od 45° kako bi se onemogućilo stvaranje “mrtvih zona” tj. nakupljanje kristala u donjem dijelu reaktorske posude. Za reguliranje brzine hlađenja reakcijskog sustava i kontinuirano mjerenje temperature kupelji i kristalizatora koristio se programabilni termostat tipa *Huber CC3* čija je točnost iznosila  $\pm 0.01$  °C.

Miješanje u kristalizatoru regulirano je miješalicom tipa *Lightnin Labmaster*,

opremljenom osjetilom i mjerilom zakretnog momenta. Uređaj je omogućavao precizno podešavanje brzine vrtnje miješala, kao i kontinuirano praćenje utroška snage miješanja.

U radu je korišteno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  koje je razvijalo aksijalan tok kapljevine unutar reaktorske posude. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog miješala prikazane su na *slici 12* i u *tablici 2*.



**Slika 12.** Aksijalno turbinsko miješalo sa četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  (tzv. *PTD* miješalo).

**Tablica 2.** Geometrijske karakteristike primijenjenog *PTD* miješala.

|   |  |
|---|--|
| <b><i>Tip miješala</i></b>  | Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama |
| <b><i>Engleski naziv</i></b>  | Pitched blade turbine                    |
| <b><i>Kratica korištena u radu</i></b>  | PTD                                      |
| <b><i>Tok kapljevine u reaktoru</i></b>   | Radijalno-aksijalan                      |
| <b><i>Širina lopatica miješala, <math>w</math></i></b>                                | 0.19 D                                   |
| <b><i>Nagib lopatica miješala u odnosu na horizontalnu os, <math>\beta</math></i></b> | 45°                                      |
| <b><i>Promjer miješala</i></b>  | 0.065 m                                  |
| <b><i>Broj lopatica miješala</i></b>  | 4  |

## **2.1.2. Provedba eksperimenta**

### **2.1.2.1. Provedba šaržne kristalizacije boraksa**

Prije provedbe šaržne kristalizacije potrebno je pripremiti zasićenu otopinu boraksa. Zasićena otopina pripremljena je otapanjem boraksa tehničke čistoće u ultračistoj vodi ( $\kappa = 0.054 \mu\text{S/cm}$ ). Masa dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti boraksa pri zadanoj temperaturi. Otopina se miješa pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od 300 okr./min do ustaljenja vodljivosti otopine. Tako pripremljena zasićena otopina se filtrira kroz sloj dijatomejske zemlje postavljene na Büchnerov lijevak. Tijekom filtriranja filtrat se zagijavao nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja kako bi se izbjeglo pothlađivanje otopine, odnosno moguća pojava nukleacije. Proces kristalizacije se provodio pri brzini vrtnje miješala ( $N = 300 \text{ okr./min}$ ), koja je osiguravala stanje potpune suspenzije u reaktorskoj posudi, te uz brzinu hlađenja matične otopine od  $6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ .

Prije samog početka procesa kristalizacije, zasićena otopina dinatrijevog tetraborata dekahidrata se termostatirala do ustaljenja temperature zasićenja i potencijala  $Na$  ion-selektivne elektrode. Tijekom procesa računalo je kontinuirano bilježilo temperaturu otopine, potencijal ion selektivne elektrode ili vrijednosti mutnoće otopine. U ovom radu ispitivanja su provedena s otopinama boraksa zasićenim pri pet različitih temperatura i to u intervalu od  $17$  do  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Po završetku procesa kristalizacije, dobiveni kristali su odvojeni od matične otopine filtracijom kroz sinter-lijevak te isprani acetonom zasićenim boraksom. Dobiveni kristali sušeni su 24 sata pri sobnoj temperaturi nakon čega su podvrgnuti granulometrijskoj analizi prosijavanjem. Granulometrijska analiza je provedena sitima tipa *Fisher Scientific*, otvora očica od  $45\text{-}300 \mu\text{m}$  uz uporabu tresilice tipa *Retsch AS 200*. Prosijavanje je vršeno u trajanju od 20 minuta pri amplitudi trešnje od  $3 \text{ mm}$ .

### **2.1.2.2. Određivanje početka nukleacije vizualnom metodom**

Određivanje početka nukleacije tj. širine metastabilne zone vizualnom metodom temelji se na promatranju matične otopine boraksa tijekom procesa kontinuiranog hlađenja, te



se određuje temperatura pri kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi. Stanje otopine se promatralo od temperature zasićenja do temperature početka nukleacije. Razlika tih dviju temperatura predstavlja širinu metastabilne zone, iskazane kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{\max}$ :

$$\Delta T_{\max} = T_z - T^* \quad (19)$$

S obzirom na to da je temperatura, ali i koncentracija matične otopine kontinuirano praćena u procesu, moguće je za temperaturu pri kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi odrediti i koncentraciju matične otopine u tom trenutku, kao što je to već naglašeno u općem dijelu rada:

$$\Delta c_{\max} = c_z - c^* \quad (20)$$

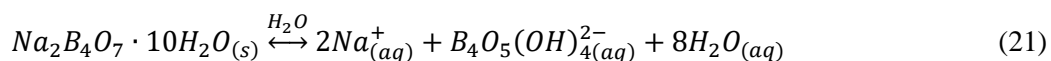
Kod vizualne metode bitno je da se u pozadini reaktorskog sustava nalazi tamna podloga i da je reaktor adekvatno osvijetljen, kako bi se oku promatraća omogućilo što bolje uočavanje prvih nukleusa.

### **2.1.2.3. Određivanje početka nukleacije potenciometrijskom metodom**

Potenciometrijskom metodom praćena je koncentracija matične otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije uporabom polimerne *Na* ion-selektivne elektrode priključene na milivoltmetar *Metrohm*. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda.

S obzirom da ion-selektivna elektroda ne daje direktno vrijednosti koncentracije, nužno je izraditi baždarnu krivulju koja će prikazati odnos potencijala i koncentracije pri različitim temperaturama.

U prethodno pripremljenim standardnim otopinama boraksa provedeno je baždarenje ion-selektivne elektrode.<sup>27</sup> Otapanjem soli dinatrijevog tetraborata dekahidrata p.a. čistoće u ultračistoj vodi pripremljene su standardne otopine pri čemu se otapanje boraksa može prikazati formulom:

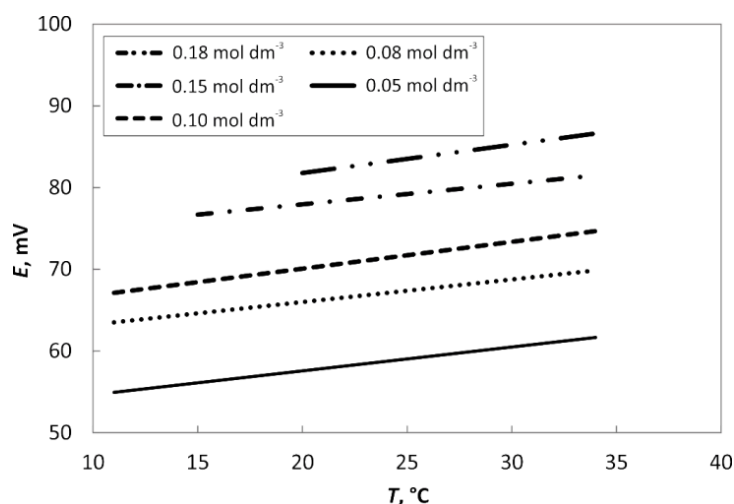


S obzirom na to da je koncentracija  $Na$ -iona određena ion selektivnom elektrodom, iz stehiometrijskog odnosa izračunata je koncentracija boraksa:

$$c(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{c(Na^+)}{2} \quad (22)$$

Mjerenjem se određuje razlika potencijala  $Na$ -ISE i referentne elektrode pri čemu je potencijal referentne stalan, a potencijal  $Na$ -ISE se mijenja uslijed promjene koncentracije natrijevih iona u otopini.

Tijekom samog procesa kristalizacije kontinuirano su praćene vrijednosti potencijala  $Na$ -ISE i temperature otopine iz kojih je kasnije određena koncentracija otopine pomoću baždarnih krivulja (*slika 13*).

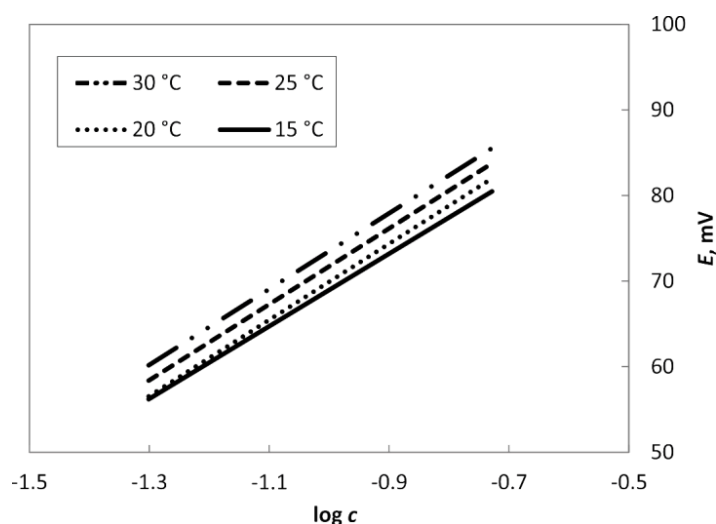


**Slika 13.** Odnos potencijala i temperature za standardne otopine pri brzini hlađenja od 6 °C/h.

Pomoću dobivenih podataka izrađene su baždarne krivulje za sve ispitivane temperature, pri čemu baždarna krivulja pokazuje da je ovisnost potencijala o koncentraciji  $Na$ -iona u otopini pri konstantnoj temperaturi linearna, što se slaže s Nernstovim izrazom:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log c \quad (23)$$

gdje je  $E$  izmjereni potencijal,  $E^0$  standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, a  $z$  naboj iona. *Slika 14* prikazuje baždarne krivulje za neke od temperatura u ispitivanom području, dok su u *Tablici 3* prikazani primjeri jednadžbi baždarnih pravaca koje daju ovisnost potencijala o koncentraciji  $Na$ -iona pri različitim temperaturama.

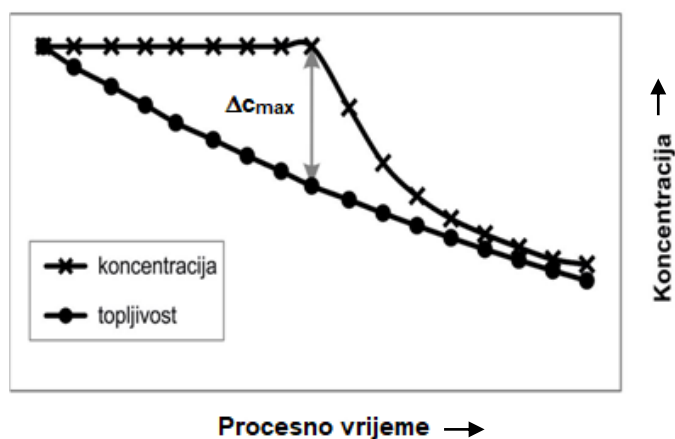


*Slika 14.* Baždarne krivulje za neke od temperatura u ispitivanom području.

*Tablica 3.* Primjeri jednadžbi baždarnih krivulja u ovisnosti o temperaturi.

| Temperatura/°C | Jednadžba baždarene krivulje |
|----------------|------------------------------|
| $T = 30$       | $E = 44.25 \log c + 117.75$  |
| $T = 29$       | $E = 43.95 \log c + 117.34$  |
| $T = 28$       | $E = 44.21 \log c + 117.15$  |
| $T = 27$       | $E = 44.00 \log c + 116.46$  |
| $T = 26$       | $E = 44.34 \log c + 116.39$  |
| $T = 25$       | $E = 44.30 \log c + 116.01$  |

Maksimalna vrijednost apsolutne prezasićenosti matične otopine boraksa  $\Delta c_{\max}$ , odnosno početak nukleacije određen je korištenjem eksperimentalnih vrijednosti, koje se odnose na promjenu koncentracije otopine tijekom kristalizacije hlađenjem i podataka koje se odnose na topljivost ispitivane soli (*slika 15*).

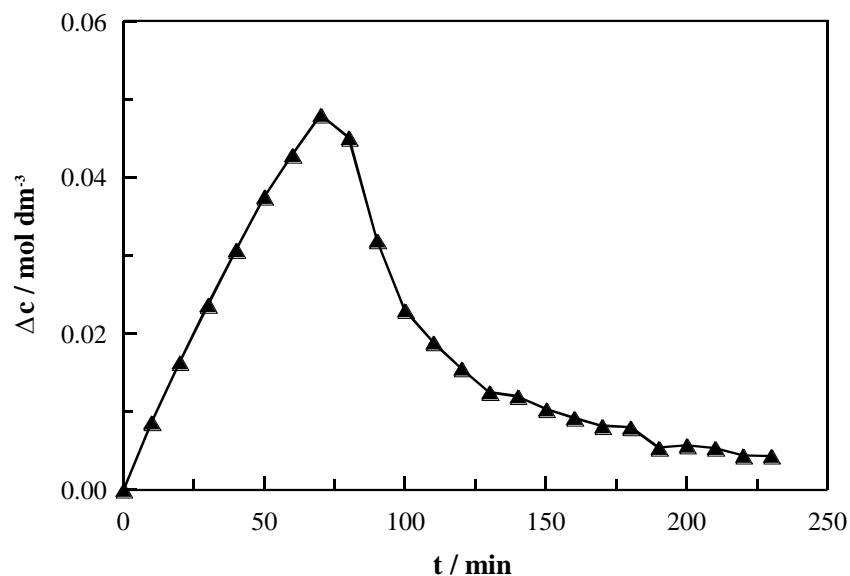


**Slika 15.** Ovisnost koncentracije otopine boraksa o procesnom vremenu kod šaržne kristalizacije hlađenjem.

Na temelju eksperimentalno određenih promjena koncentracije otopine tijekom procesa kristalizacije hlađenjem određena je apsolutna prezasićenost  $\Delta c$  matične otopine boraksa pomoću izraza:

$$\Delta c = c - c^* \quad (24)$$

Konzentraciju matične otopine boraksa u određenom vremenu predstavlja član  $c$ , dok je  $c^*$  ravnotežna topljivost te soli pri istoj temperaturi pri kojoj je određena vrijednost  $c$ . Ako se razlika tih dviju koncentracija stavi u odnos s procesnim vremenom dobije se krivulja promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem. Na toj krivulji vrh predstavlja maksimalnu vrijednost apsolutne prezasićenosti matične otopine boraksa  $\Delta c_{\max}$ , odnosno širinu metastabilne zone (*slika 16*).



**Slika 16.** Vremenska promjena apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem.

#### 2.1.2.4. Određivanje početka nukleacije turbidimetrijskom metodom

U ovom radu za turbidimetrijsko određivanje početka nukleacije boraksa korišten je nefelometrijski turbidimetar tipa *Multi 3630 IDS-WTW* (slika 17).



**Slika 17.** Multi 3630 IDS - WTW digitalno mjerilo.

Riječ je o je bežičnom uređaju, koji je zbog svoje konstrukcije i vodootpornosti pogodan za rad u laboratorijskim i u terenskim uvjetima.

Na mjerni instrument je bio priključen turbidimetrijski senzor, tipa *VisoTurb 900-P* prikazan na *slici 18*. Senzor se nalazi u titanskom kućištu što ga čini otpornim na moguća mehanička oštećenja, kao i na korozijska djelovanja. Pogodan je za mjerenja u površinskim vodama, tijekom ispitivanja pumpi kao i za in-situ mjerenja u različitim laboratorijskim i pogonskim primjenama.



**Slika 18.** *VisoTurb 900-P* turbidimetrijski senzor za *Multi 3630 IDS* mjerilo.

Prilikom mjerenja zamućenosti otopine potrebno je izbjegavati mjehuriće zraka u ispitivanom sustavu te pripaziti na poziciju senzora u reaktoru. Senzor vertikalno uronjen u suspenziju, mora biti udaljen minimalno 6 cm od dna reaktorske posude. Najmanja dubina uranjanja senzora u suspenziju je 2 cm, dok isti mora biti udaljen od stijenke reaktora bar 2 cm. Turbidimetar kontinuirano bilježi vrijednosti mutnoće u *NTU* jedinicama. Nagli porast vrijednosti tih jedinica ukazuje da je u sustavu došlo do formiranja prvih nukleusa čija nazočnost uzrokuje i povećano zamućenje matične otopine boraksa.

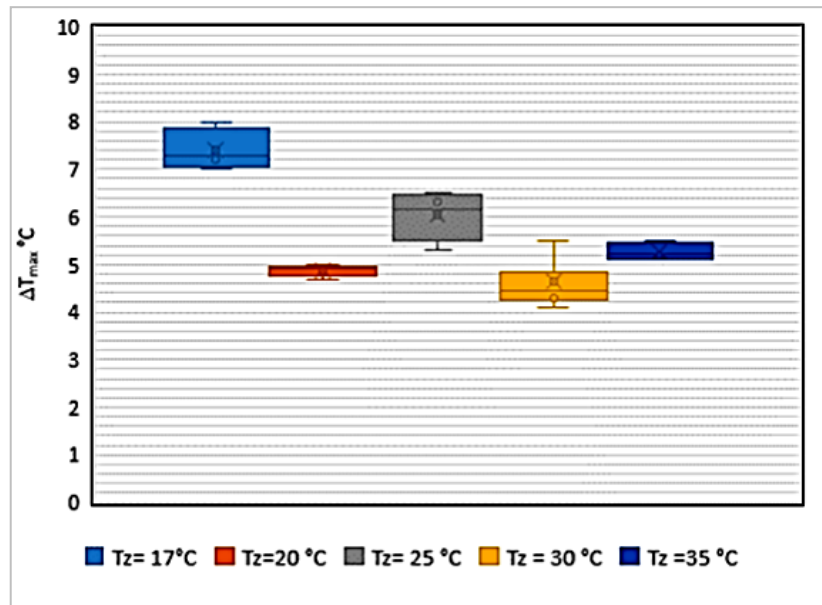
## **2.2. Rezultati rada**

### **2.2.1. Širine metastabilnih zona boraksa određene vizualnom metodom**

U prvom dijelu rada početak nukleacije tj. širina metastabilna zone otopine boraksa zasićene pri određenoj temperaturi određivana je općeprihvaćenom vizualnom metodom. Profiltrirana matična otopina hladila se konstantnom brzinom od 6 °C/h, od temperature zasićenja do temperature na kojoj su se u reakcijskom sustavu pojavili prvi vidljivi nukleusi. Tijekom procesa otopina je miješana uz uporabu *PTD* miješala čija je brzina vrtnje iznosila 300 okr./min. Eksperimenti su izvršeni pri pet različitih temperatura zasićenja matične otopine boraksa i to u području od 17 do 35 °C. Vizualna metoda detaljno je opisana u *poglavlju 2.1.2.2.*

Mjerenja su ponavljana najmanje pet puta te je kao konačan rezultat korištena srednja vrijednost tih mjerenja.

Na *slici 19* prikazana je ovisnost širine metastabilne zone o temperaturi zasićenja matične otopine boraksa, određena vizualnom metodom.



**Slika 19.** Vizualnom metodom određena ovisnost širine metastabilne zone boraksa, iskazane kao  $\Delta T_{\max}$ , o temperaturi zasićenja matične otopine ( $b = 6 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ ).



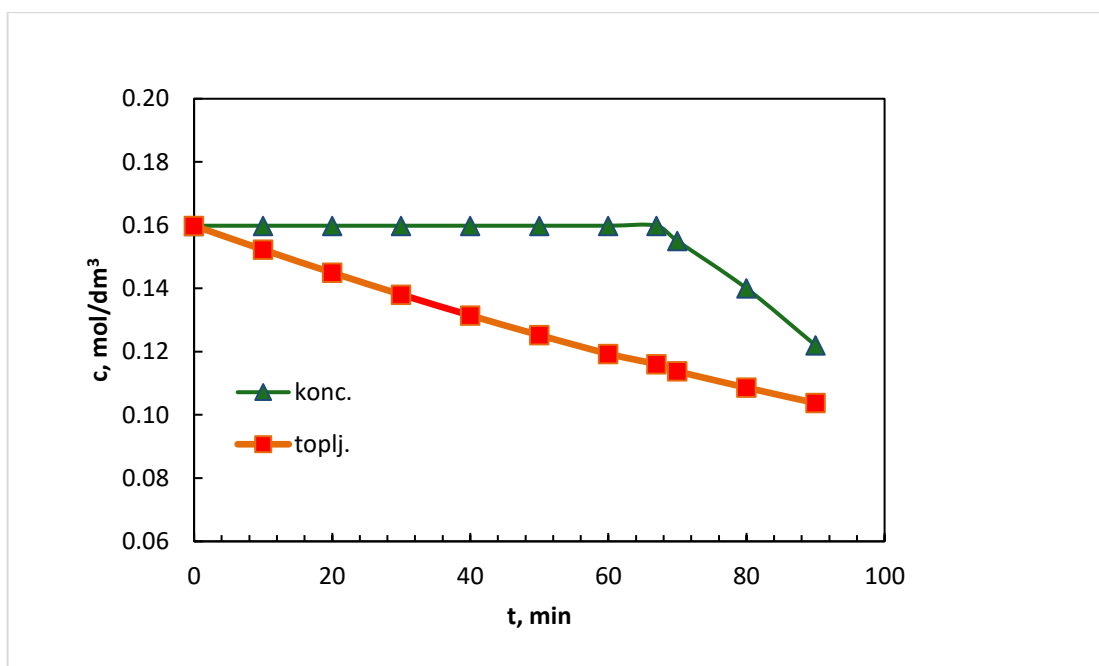
### 2.2.2. Širine metastabilnih zona boraksa određene potenciometrijskom metodom

Potenciometrijskom metodom određivana je koncentracija boraksa u matičnoj otopini, korištenjem polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode (*Na*-ISE), uz referentnu *Ag/AgCl* elektrodu. Profiltrirana zasićena otopina boraksa hladila se konstantnom brzinom od 6 °C/h. Tijekom procesa otopina je miješana uz uporabu *PTD* miješala čija je brzina vrtnje iznosila 300 okr./min. I u ovom dijelu radu temperature zasićenja matične otopine boraksa su bile 17, 20, 25, 30 i 35°C.

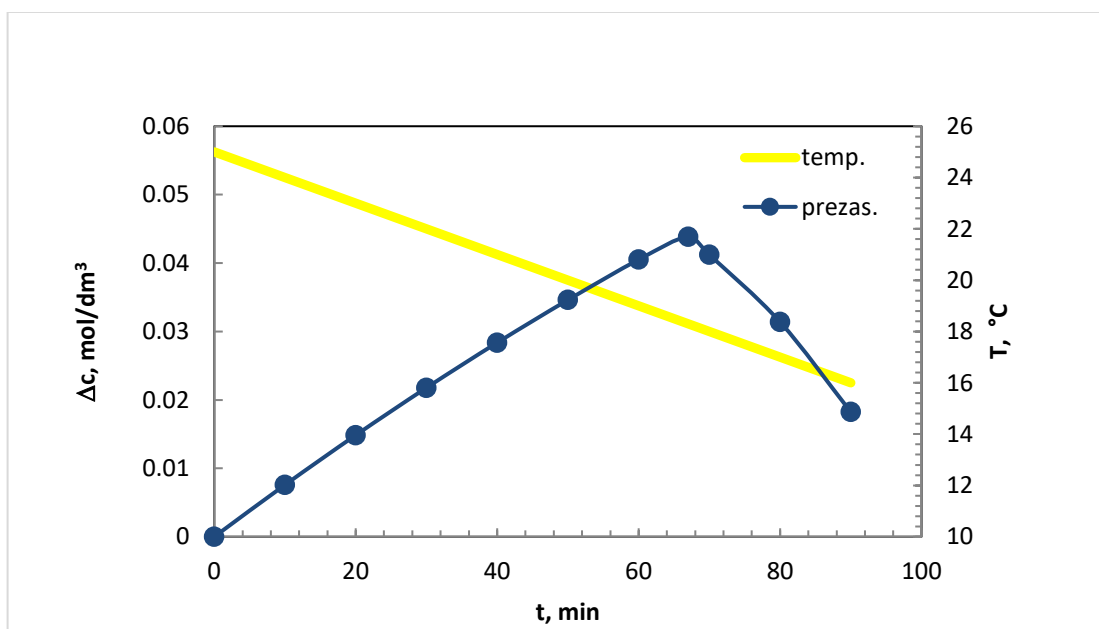
Početak nukleacije, odnosno maksimalna vrijednost apsolutne prezasićenosti matične otopine boraksa  $\Delta c_{\max}$ , određena je korištenjem eksperimentalnih vrijednosti koje se odnose na promjenu koncentracije otopine tijekom kristalizacije hlađenjem i podataka koje se odnose na topljivost ispitivane soli (*slika 15*). Stavljanjem tih dviju koncentracija u odnos s procesnim vremenom dobiva se krivulja promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem (*slika 16*). Primijenjena potenciometrijska metoda detaljno je opisana u *poglavljju 2.1.2.3*.

Na *slikama 20* i *21* prikazani su primjeri promjene koncentracije matične otopine boraksa zasićene na 25 °C, odnosno promjene apsolutne prezasićenosti tijekom provedbe procesa kristalizacije, dok su na *slici 22* prikazane širine metastabilnih zona dobivene pri različitim temperaturama zasićenja, određene potenciometrijskom metodom.

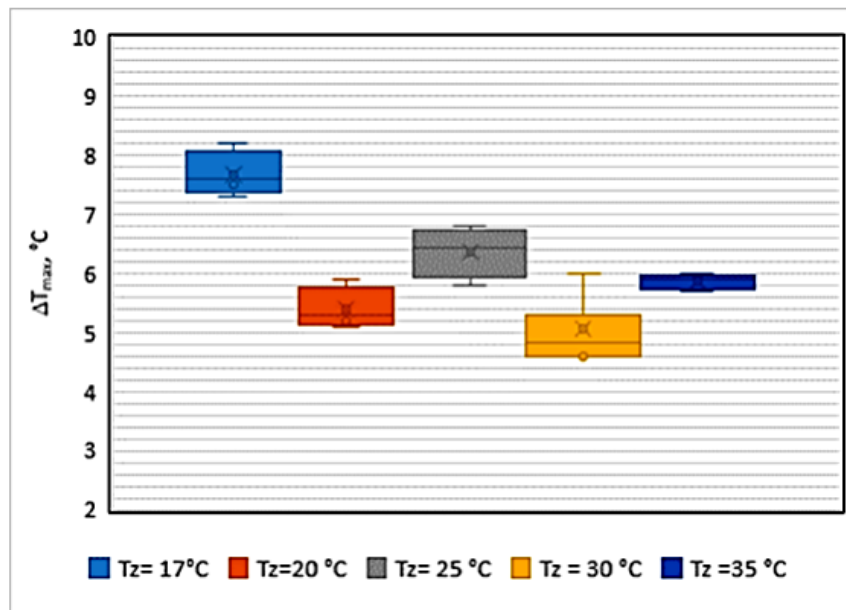
Mjerenja su ponavljana najmanje pet puta, a u rezultatima rada prikazano je ono mjerenje koje je bilo najbliže srednjoj vrijednosti izvršenih mjerenja.



**Slika 20.** Promjena koncentracije otopine i promjena topljivosti boraksa tijekom provedbe šaržne kristalizacije hlađenjem ( $T_z = 25 \text{ °C}$  ;  $b = 6 \text{ °C/h}$ ).



**Slika 21.** Promjena apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem ( $T_z = 25 \text{ °C}$  ;  $b = 6 \text{ °C/h}$ ).



**Slika 22.** Potenciometrijskom metodom određena ovisnost širine metastabilne zone boraksa, iskazane kao  $\Delta T_{\max}$ , o temperaturi zasićenja matične otopine ( $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).

### **2.2.3. Širine metastabilnih zona boraksa određene turbidimetrijskom metodom**

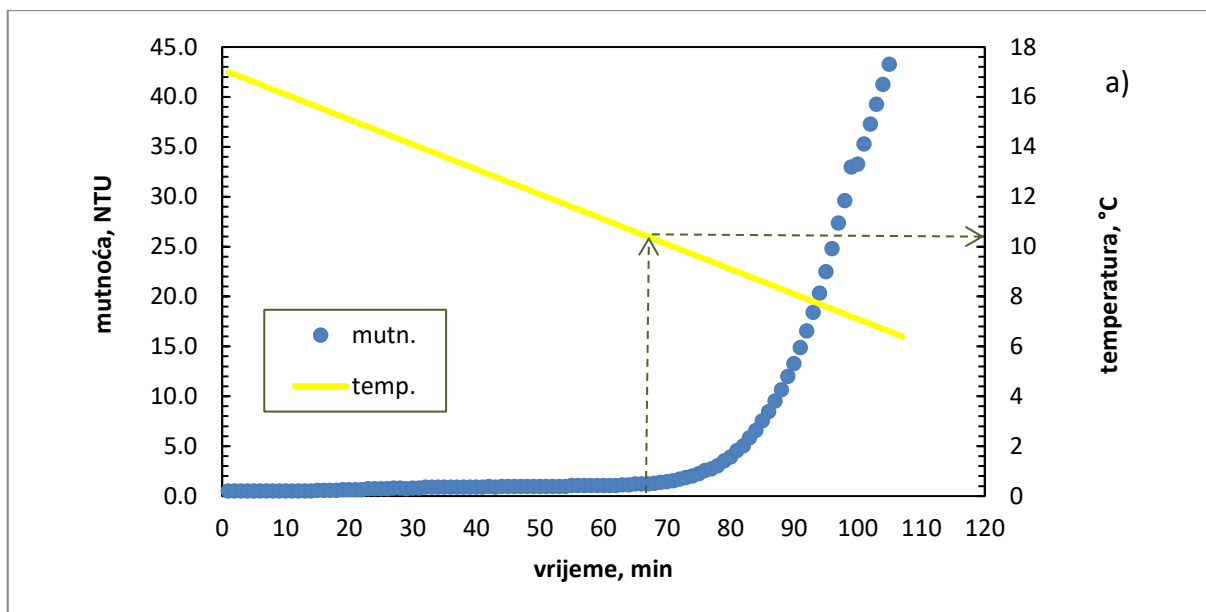
Za određivanje širine metastabilne zone boraksa u procesu šaržne kristalizacije postupkom hlađenja, provođena su i turbidimetrijska mjerenja. Za ta mjerenja korišten je uređaj tipa *Multi 3630 IDS-WTW* s turbidimetrijskim senzorom *VisoTurb 900-P* koji su prikazani na *slikama 18 i 19*, a čije su karakteristike i princip rada detaljno opisani u *poglavlju 2.1.2.4*.

Zasićena otopina boraksa hlađena je od temperature zasićenja, konstantnom brzinom od 6 °C/h. Kao i kod prethodnih metoda, temperature zasićenja matične otopine bile su u intervalu od 17 do 35 °C. Tijekom procesa otopina je miješana uz uporabu *PTD* miješala brzinom vrtnje od 300 okr./min.

Za početak nukleacije uzeta je vrijednost temperature tj. procesno vrijeme nakon kojeg započinje intenzivno zamućenje matične otopine, što se reflektira u naglom porastu vrijednosti *NTU* jedinica.

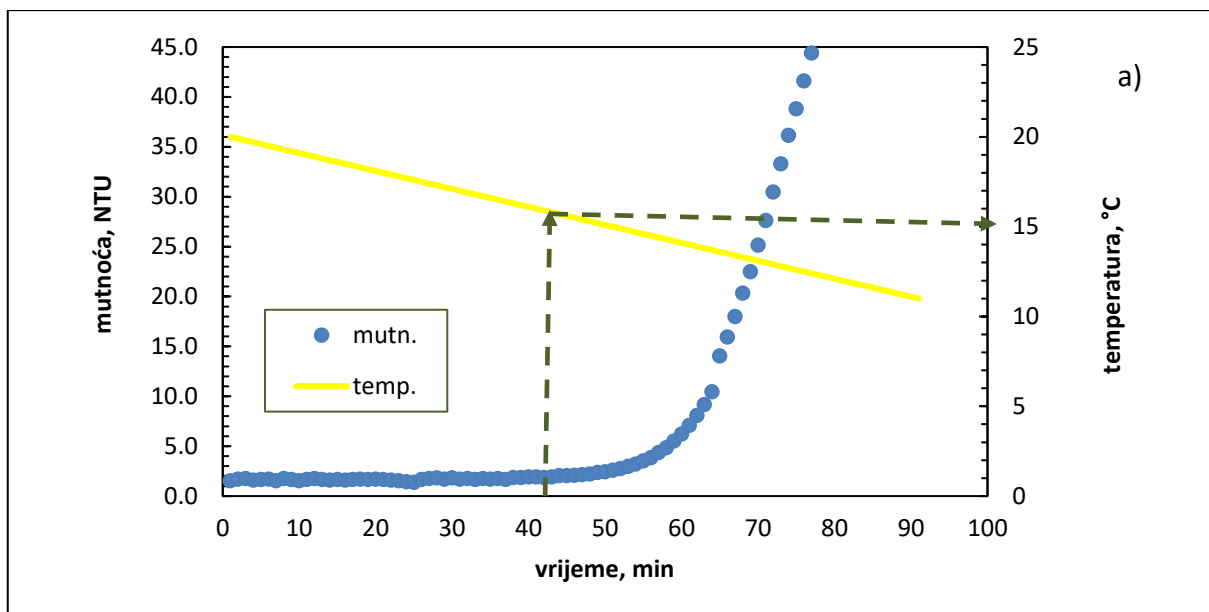
Mjerenja ovom metodom ponovljena su najmanje pet puta te je kao konačan rezultat uzeta srednja vrijednost tih mjerenja.

Na *slikama 23 - 27* predočene su promjene vrijednosti mutnoće matične otopine boraksa tijekom procesnog vremena, dok su vrijednosti širina metastabilnih zona boraksa pri različitim temperaturama zasićenja matičnih otopina, određenih turbidimetrijskom metodom prikazane na *slici 28*.



| <i>Device</i>  | <i>Duration/<br/>min</i> | <i>Date/Time</i> | <i>Value</i> | <i>Units</i> | <i>Mode</i> | <i>Temperature/°C</i> |
|----------------|--------------------------|------------------|--------------|--------------|-------------|-----------------------|
| Multi 3620 IDS | 1                        | 19.6.2018 13:01  | 1,0          | NTU          | TRB         | 10,9                  |
| Multi 3620 IDS | 2                        | 19.6.2018 13:02  | 1,1          | NTU          | TRB         | 10,8                  |
| Multi 3620 IDS | 3                        | 19.6.2018 13:03  | 1,1          | NTU          | TRB         | 10,7                  |
| Multi 3620 IDS | 4                        | 19.6.2018 13:04  | 1,2          | NTU          | TRB         | 10,6                  |
| Multi 3620 IDS | 5                        | 19.6.2018 13:05  | 1,2          | NTU          | TRB         | 10,5                  |
| Multi 3620 IDS | 6                        | 19.6.2018 13:06  | 1,2          | NTU          | TRB         | 10,4                  |
| Multi 3620 IDS | 7                        | 19.6.2018 13:07  | 1,3          | NTU          | TRB         | 10,3                  |
| Multi 3620 IDS | 8                        | 19.6.2018 13:08  | 1,4          | NTU          | TRB         | 10,2                  |
| Multi 3620 IDS | 9                        | 19.6.2018 13:09  | 1,4          | NTU          | TRB         | 10,1                  |
| Multi 3620 IDS | 10                       | 19.6.2018 13:10  | 1,5          | NTU          | TRB         | 10                    |
| Multi 3620 IDS | 11                       | 19.6.2018 13:11  | 1,7          | NTU          | TRB         | 9,9                   |
| Multi 3620 IDS | 12                       | 19.6.2018 13:12  | 1,8          | NTU          | TRB         | 9,8                   |
| Multi 3620 IDS | 13                       | 19.6.2018 13:13  | 2,0          | NTU          | TRB         | 9,7                   |
| Multi 3620 IDS | 14                       | 19.6.2018 13:14  | 2,2          | NTU          | TRB         | 9,6                   |
| Multi 3620 IDS | 15                       | 19.6.2018 13:15  | 2,6          | NTU          | TRB         | 9,5                   |
| Multi 3620 IDS | 16                       | 19.6.2018 13:16  | 2,7          | NTU          | TRB         | 9,4                   |
| Multi 3620 IDS | 17                       | 19.6.2018 13:17  | 3,0          | NTU          | TRB         | 9,3                   |
| Multi 3620 IDS | 18                       | 19.6.2018 13:18  | 3,5          | NTU          | TRB         | 9,2                   |

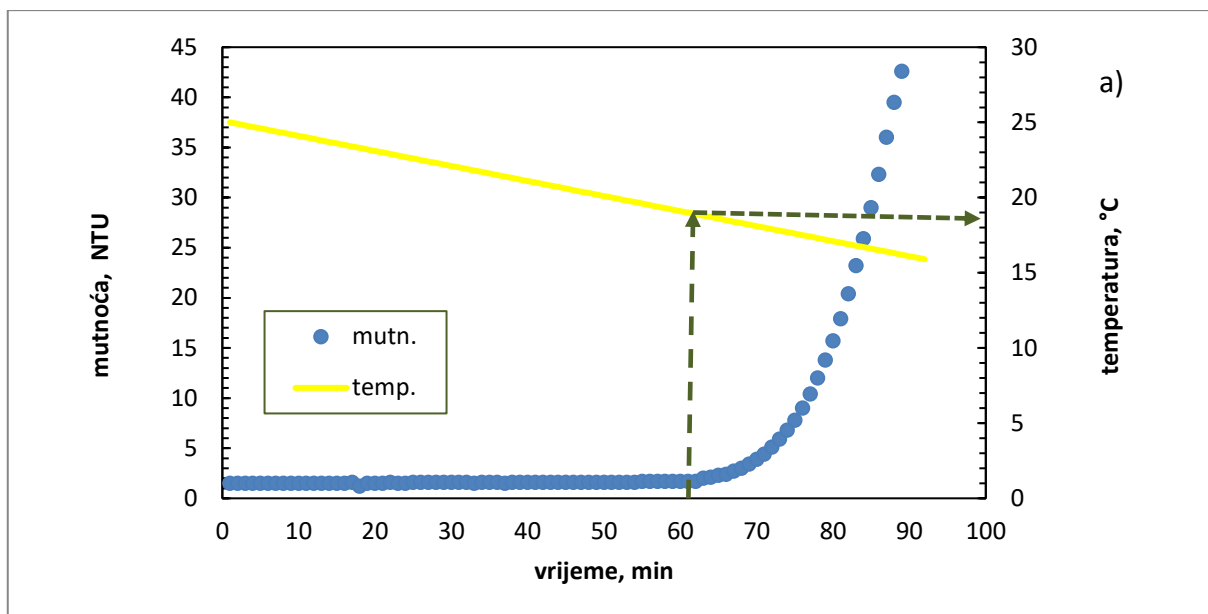
**Slika 23.** Grafički (a) i tablični (b) prikaz promjena vrijednosti mutnoće matične otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije ( $T_z = 17 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).



b)

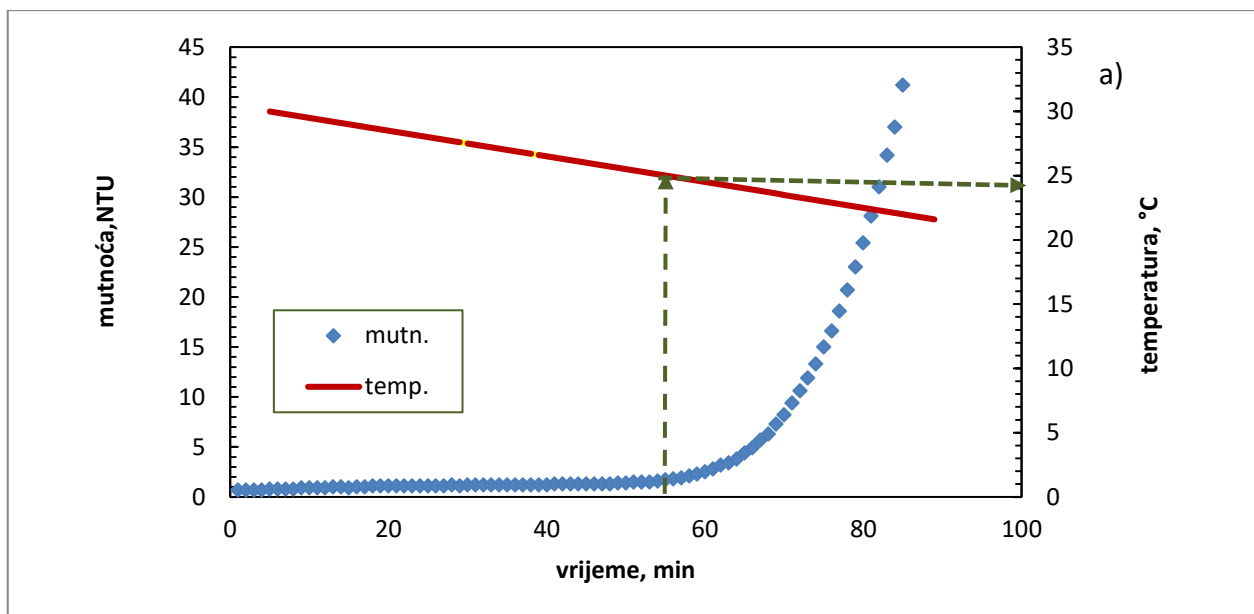
| <i>Device</i>  | <i>Duration/<br/>min</i> | <i>Date/Time</i>  | <i>Value</i> | <i>Units</i> | <i>Mode</i> | <i>Temperature/°C</i> |
|----------------|--------------------------|-------------------|--------------|--------------|-------------|-----------------------|
| Multi 3620 IDS | 1                        | 19.07.2018. 13:1  | 1,9          | NTU          | TRB         | 16,3                  |
| Multi 3620 IDS | 2                        | 19.07.2018. 13:11 | 1,9          | NTU          | TRB         | 16,2                  |
| Multi 3620 IDS | 3                        | 19.07.2018. 13:12 | 1,9          | NTU          | TRB         | 16,1                  |
| Multi 3620 IDS | 4                        | 19.07.2018. 13:13 | 1,9          | NTU          | TRB         | 16                    |
| Multi 3620 IDS | 5                        | 19.07.2018. 13:14 | 1,9          | NTU          | TRB         | 15,9                  |
| Multi 3620 IDS | 6                        | 19.07.2018. 13:15 | 1,9          | NTU          | TRB         | 15,8                  |
| Multi 3620 IDS | 7                        | 19.07.2018. 13:16 | 2,0          | NTU          | TRB         | 15,7                  |
| Multi 3620 IDS | 8                        | 19.07.2018. 13:17 | 2,0          | NTU          | TRB         | 15,6                  |
| Multi 3620 IDS | 9                        | 19.07.2018. 13:18 | 2,1          | NTU          | TRB         | 15,5                  |
| Multi 3620 IDS | 10                       | 19.07.2018. 13:19 | 2,1          | NTU          | TRB         | 15,4                  |
| Multi 3620 IDS | 11                       | 19.07.2018. 13:20 | 2,2          | NTU          | TRB         | 15,3                  |
| Multi 3620 IDS | 12                       | 19.07.2018. 13:21 | 2,4          | NTU          | TRB         | 15,2                  |
| Multi 3620 IDS | 13                       | 19.07.2018. 13:22 | 2,4          | NTU          | TRB         | 15,1                  |
| Multi 3620 IDS | 14                       | 19.07.2018. 13:23 | 2,5          | NTU          | TRB         | 15                    |
| Multi 3620 IDS | 15                       | 19.07.2018. 13:24 | 2,7          | NTU          | TRB         | 14,9                  |
| Multi 3620 IDS | 16                       | 19.07.2018. 13:25 | 2,8          | NTU          | TRB         | 14,8                  |
| Multi 3620 IDS | 17                       | 19.07.2018. 13:26 | 2,9          | NTU          | TRB         | 14,7                  |
| Multi 3620 IDS | 18                       | 19.07.2018. 13:27 | 3,0          | NTU          | TRB         | 14,6                  |

**Slika 24.** Grafički (a) i tablični (b) prikaz promjena vrijednosti mutnoće matične otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije ( $T_z = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).



| <i>Device</i>  | <i>Duration/<br/>min</i> | <i>Date/Time</i>    | <i>Value</i> | <i>Units</i> | <i>Mode</i> | <i>Temperature/°C</i> |
|----------------|--------------------------|---------------------|--------------|--------------|-------------|-----------------------|
| Multi 3620 IDS | 1                        | 22.05.2018 11:48:56 | 1,7          | NTU          | TRB         | 19,4                  |
| Multi 3620 IDS | 2                        | 22.05.2018 11:49:56 | 1,7          | NTU          | TRB         | 19,3                  |
| Multi 3620 IDS | 3                        | 22.05.2018 11:50:56 | 1,7          | NTU          | TRB         | 19,2                  |
| Multi 3620 IDS | 4                        | 22.05.2018 11:51:56 | 1,7          | NTU          | TRB         | 19,1                  |
| Multi 3620 IDS | 5                        | 22.05.2018 11:52:56 | 1,7          | NTU          | TRB         | 19                    |
| Multi 3620 IDS | 6                        | 22.05.2018 11:53:56 | 1,7          | NTU          | TRB         | 18,9                  |
| Multi 3620 IDS | 7                        | 22.05.2018 11:54:56 | 2            | NTU          | TRB         | 18,8                  |
| Multi 3620 IDS | 8                        | 22.05.2018 11:55:56 | 2,1          | NTU          | TRB         | 18,7                  |
| Multi 3620 IDS | 9                        | 22.05.2018 11:56:56 | 2,3          | NTU          | TRB         | 18,6                  |
| Multi 3620 IDS | 10                       | 22.05.2018 11:57:56 | 2,4          | NTU          | TRB         | 18,5                  |
| Multi 3620 IDS | 11                       | 22.05.2018 11:58:56 | 2,7          | NTU          | TRB         | 18,4                  |
| Multi 3620 IDS | 12                       | 22.05.2018 11:59:56 | 3            | NTU          | TRB         | 18,3                  |
| Multi 3620 IDS | 13                       | 22.05.2018 12:00:56 | 3,4          | NTU          | TRB         | 18,2                  |
| Multi 3620 IDS | 14                       | 22.05.2018 12:01:56 | 3,9          | NTU          | TRB         | 18,1                  |
| Multi 3620 IDS | 15                       | 22.05.2018 12:02:56 | 4,4          | NTU          | TRB         | 18                    |
| Multi 3620 IDS | 16                       | 22.05.2018 12:03:56 | 5,1          | NTU          | TRB         | 17,9                  |
| Multi 3620 IDS | 17                       | 22.05.2018 12:04:56 | 5,9          | NTU          | TRB         | 17,8                  |
| Multi 3620 IDS | 18                       | 22.05.2018 12:05:56 | 6,8          | NTU          | TRB         | 17,7                  |

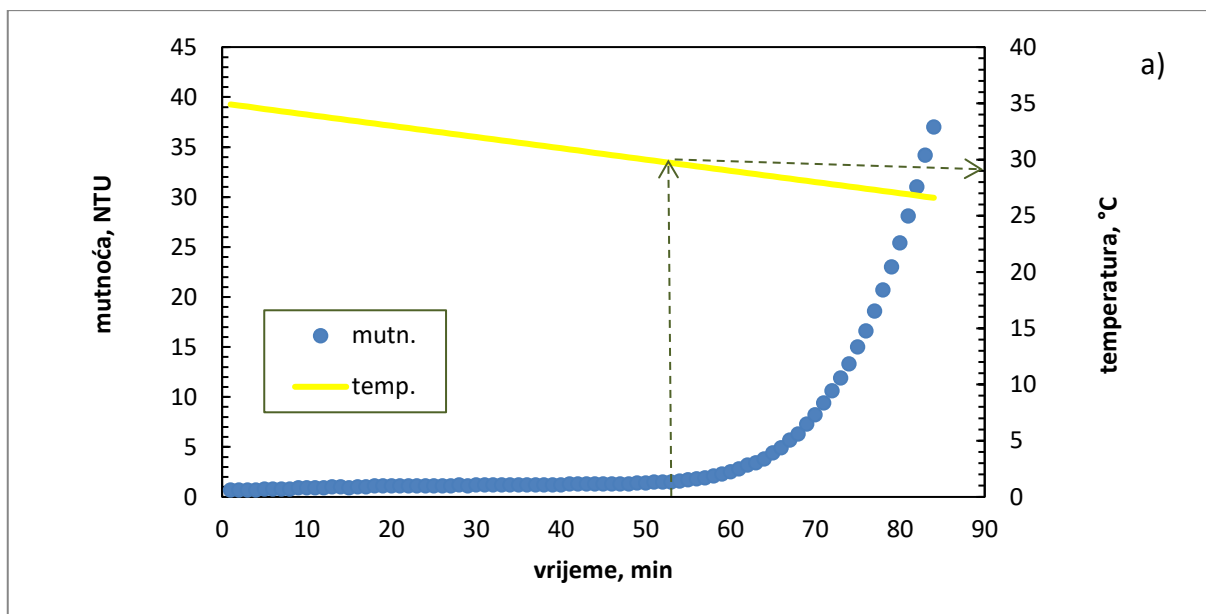
**Slika 25.** Grafički (a) i tablični (b) prikazi promjena vrijednosti mutnoće matične otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije ( $T_z = 25 \text{ °C}$  ;  $b = 6 \text{ °C/h}$ ).



| <i>Device</i>  | <i>Duration/<br/>min</i> | <i>Date/Time</i>    | <i>Value</i> | <i>Units</i> | <i>Mode</i> | <i>Temperature/°C</i> |
|----------------|--------------------------|---------------------|--------------|--------------|-------------|-----------------------|
| Multi 3620 IDS | 1                        | 21.05.2018 12:47:07 | 1,3          | NTU          | TRB         | 25,3                  |
| Multi 3620 IDS | 2                        | 21.05.2018 12:48:07 | 1,4          | NTU          | TRB         | 25,2                  |
| Multi 3620 IDS | 3                        | 21.05.2018 12:49:07 | 1,4          | NTU          | TRB         | 25,1                  |
| Multi 3620 IDS | 4                        | 21.05.2018 12:50:07 | 1,5          | NTU          | TRB         | 25                    |
| Multi 3620 IDS | 5                        | 21.05.2018 12:51:07 | 1,5          | NTU          | TRB         | 24,9                  |
| Multi 3620 IDS | 6                        | 21.05.2018 12:52:07 | 1,5          | NTU          | TRB         | 24,8                  |
| Multi 3620 IDS | 7                        | 21.05.2018 12:53:07 | 1,6          | NTU          | TRB         | 24,7                  |
| Multi 3620 IDS | 8                        | 21.05.2018 12:54:07 | 1,7          | NTU          | TRB         | 24,6                  |
| Multi 3620 IDS | 9                        | 21.05.2018 12:55:07 | 1,8          | NTU          | TRB         | 24,5                  |
| Multi 3620 IDS | 10                       | 21.05.2018 12:56:07 | 1,9          | NTU          | TRB         | 24,4                  |
| Multi 3620 IDS | 11                       | 21.05.2018 12:57:07 | 2,1          | NTU          | TRB         | 24,3                  |
| Multi 3620 IDS | 12                       | 21.05.2018 12:58:07 | 2,3          | NTU          | TRB         | 24,2                  |
| Multi 3620 IDS | 13                       | 21.05.2018 12:59:07 | 2,5          | NTU          | TRB         | 24,1                  |
| Multi 3620 IDS | 14                       | 21.05.2018 13:00:07 | 2,8          | NTU          | TRB         | 24                    |
| Multi 3620 IDS | 15                       | 21.05.2018 13:01:07 | 3,2          | NTU          | TRB         | 23,9                  |
| Multi 3620 IDS | 16                       | 21.05.2018 13:02:07 | 3,4          | NTU          | TRB         | 23,8                  |
| Multi 3620 IDS | 17                       | 21.05.2018 13:03:07 | 3,8          | NTU          | TRB         | 23,7                  |
| Multi 3620 IDS | 18                       | 21.05.2018 13:04:07 | 4,4          | NTU          | TRB         | 23,6                  |

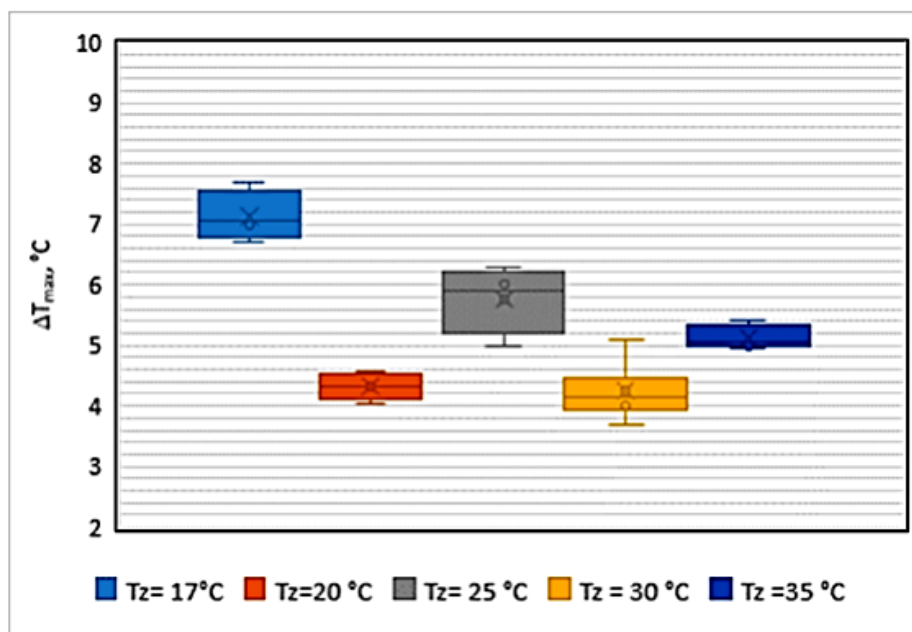
**Slika 26.** Grafički (a) i tablični (b) prikaz promjena vrijednosti mutnoće matične otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije ( $T_z = 30 \text{ °C}$  ;  $b = 6 \text{ °C/h}$ ).





| <i>Device</i>  | <i>Duration/<br/>min</i> | <i>Date/Time</i>    | <i>Value</i> | <i>Units</i> | <i>Mode</i> | <i>Temperature/°C</i> |
|----------------|--------------------------|---------------------|--------------|--------------|-------------|-----------------------|
| Multi 3620 IDS | 1                        | 21.05.2018 12:47:07 | 1,3          | NTU          | TRB         | 30,2                  |
| Multi 3620 IDS | 2                        | 21.05.2018 12:48:07 | 1,4          | NTU          | TRB         | 30,1                  |
| Multi 3620 IDS | 3                        | 21.05.2018 12:49:07 | 1,4          | NTU          | TRB         | 30                    |
| Multi 3620 IDS | 4                        | 21.05.2018 12:50:07 | 1,5          | NTU          | TRB         | 29,9                  |
| Multi 3620 IDS | 5                        | 21.05.2018 12:51:07 | 1,5          | NTU          | TRB         | 29,8                  |
| Multi 3620 IDS | 6                        | 21.05.2018 12:52:07 | 1,5          | NTU          | TRB         | 29,7                  |
| Multi 3620 IDS | 7                        | 21.05.2018 12:53:07 | 1,6          | NTU          | TRB         | 29,6                  |
| Multi 3620 IDS | 8                        | 21.05.2018 12:54:07 | 1,7          | NTU          | TRB         | 29,5                  |
| Multi 3620 IDS | 9                        | 21.05.2018 12:55:07 | 1,8          | NTU          | TRB         | 29,4                  |
| Multi 3620 IDS | 10                       | 21.05.2018 12:56:07 | 1,9          | NTU          | TRB         | 29,3                  |
| Multi 3620 IDS | 11                       | 21.05.2018 12:57:07 | 2,1          | NTU          | TRB         | 29,2                  |
| Multi 3620 IDS | 12                       | 21.05.2018 12:58:07 | 2,3          | NTU          | TRB         | 29,1                  |
| Multi 3620 IDS | 13                       | 21.05.2018 12:59:07 | 2,5          | NTU          | TRB         | 29                    |
| Multi 3620 IDS | 14                       | 21.05.2018 13:00:07 | 2,8          | NTU          | TRB         | 28,9                  |
| Multi 3620 IDS | 15                       | 21.05.2018 13:01:07 | 3,2          | NTU          | TRB         | 28,8                  |
| Multi 3620 IDS | 16                       | 21.05.2018 13:02:07 | 3,4          | NTU          | TRB         | 28,7                  |
| Multi 3620 IDS | 17                       | 21.05.2018 13:03:07 | 3,8          | NTU          | TRB         | 28,6                  |
| Multi 3620 IDS | 18                       | 21.05.2018 13:04:07 | 4,4          | NTU          | TRB         | 28,5                  |

**Slika 27.** Grafički (a) i tablični (b) prikaz promjena vrijednosti mutnoće matične otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije ( $T_z = 35 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).



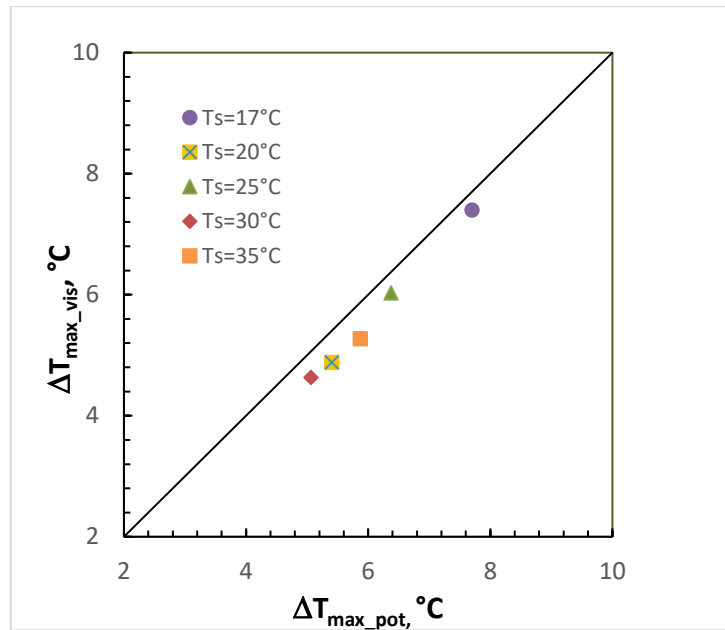
*Slika 28.* Turbidimetrijskom metodom određena ovisnost širine metastabilne zone boraksa, iskazane kao  $\Delta T_{\max}$ , o temperaturi zasićenja matične otopine ( $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).

#### **2.2.4. Usporedba primijenjenih metoda pri određivanju širina metastabilnih zona boraksa**

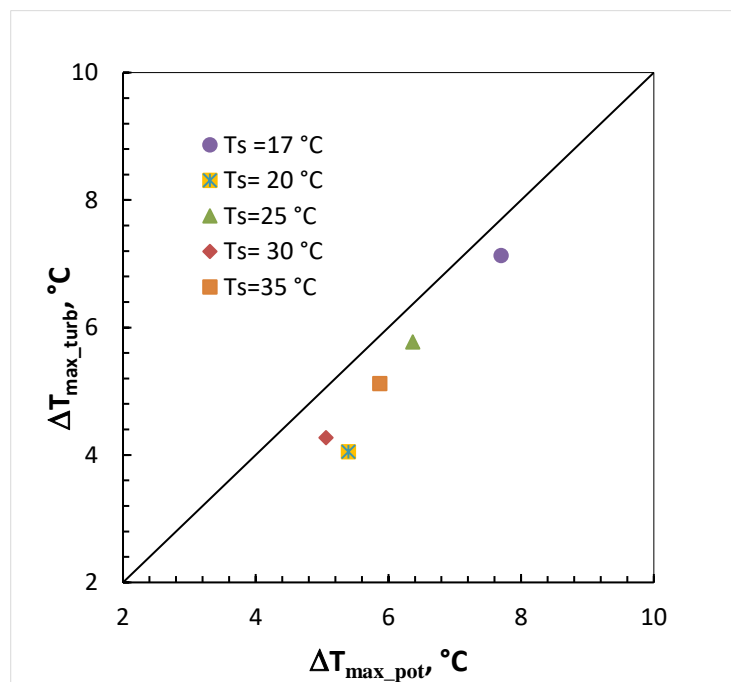
U ovom dijelu rada izvršena je usporedba rezultata dobivenih vizualnom, potenciometrijskom i turbidimetrijskom metodom, a koji se odnose na početak nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa kontroliranim hlađenjem. Principi primijenjenih metoda detaljno su opisani u *poglavlju 2.1.2.*

Mjerenja su izvršena pri pet različitih temperatura zasićenja matične otopine boraksa u području od 17 do 35 °C, dok se hlađenje sustava provodilo kontinuiranom brzinom od 6 °C/h.

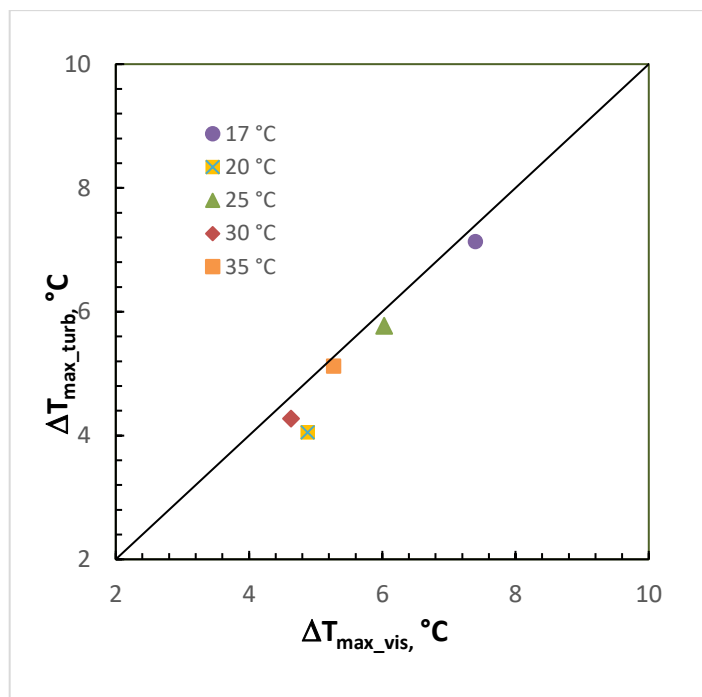
Usporedbe širina metastabilnih zona određenih predhodno navedenim metodama, prikazane su na *slikama 29 – 32.*



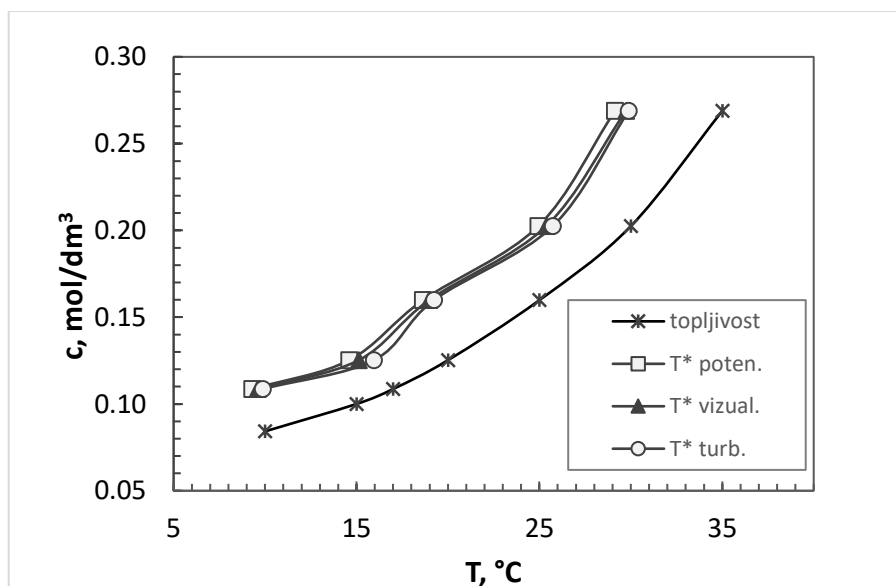
**Slika 29.** Usporedba širina metastabilnih zona boraksa određenih vizualnom i potenciometrijskom metodom ( $b = 6 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ ).



**Slika 30.** Usporedba širina metastabilnih zona boraksa određenih turbidimetrijskom i potenciometrijskom metodom ( $b = 6 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ ).



**Slika 31.** Usporedba širina metastabilnih zona boraksa određenih turbidimetrijskom i vizualnom metodom ( $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).



**Slika 32.** Usporedba širina metastabilnih zona boraksa određenih različitim metodama ( $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).

## 2.2.5. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije boraksa uz primjenu različitih eksperimentalnih metoda

U kristalizacijskom procesu ukupna brzina nukleacije,  $B_{uk}$ , predstavlja sumu brzina četiriju različitih mehanizama nukleacije<sup>28-31</sup>:

$$B_{uk} = B_{prim} + B_{sek} = B_{hom} + B_{het} + B_{pov} + B_{lom} \quad (25)$$

gdje je  $B_{prim}$  brzina primarne nukleacije,  $B_{sek}$  brzina sekundarne nukleacije,  $B_{hom}$  brzina homogene nukleacije,  $B_{het}$  brzina heterogene nukleacije,  $B_{pov}$  brzina površinske nukleacije, a  $B_{lom}$  brzina nukleacije uzrokovana lomom ili habanjem kristala. U određenom području prezasićenosti otopine, samo jedan od navedenih nukleacijskih mehanizama je dominantan. Za određivanje tog dominantnog mehanizma u ispitivanom sustavu korišten je Mersmannov nukleacijski kriterij koji predstavlja odnos bezdimenzijske topljivosti,  $c^*/c_c$ , i njoj pripadajuće bezdimenzijske širine metastabilne zone,  $\Delta c_{max}/c_c$ . U izrazima na koordinatama  $c^*$  predstavlja topljivost soli, dok  $c_c$  množinsku gustoću kristala.

Na slikama 33 – 35 prikazani su Mersmannovi kriteriji s označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmom za kristalizacijske procese u kojima se širina metastabilne zone boraksa određivala vizualnom, potenciometrijskom i turbidimetrijskom metodom. S obzirom na to da je utvrđeno kako se nukleacija u ovom radu odvija isključivo primarnim heterogenim mehanizmom, brzina nukleacije računata je izrazom kojeg također predlaže Mersmamann:

$$B_{het} = 0,965 \varphi_{het} \frac{D_{AB}}{d_m^5} \left( \frac{\Delta c_{max}}{c_c} \right)^{\frac{7}{3}} \sqrt{f_{het} \ln \frac{c_c}{c^*}} e^{\left\{ -1,19 \frac{(\ln \frac{c_c}{c^*})^3}{(v \ln S)^2} \right\}} \quad (26)$$

U izrazu 23  $\varphi_{he}$  predstavlja faktor heterogenosti (čija vrijednost za većinu anorganskih soli iznosi  $10^{-11}$ ),  $D_{AB}$  koeficijent difuzije,  $c^*$ , topljivosti soli,  $c_c$ , množinsku gustoću kristala te faktor korekcije,  $f_{het}$ , čija je vrijednost u ovom radu iznosila 0,1.

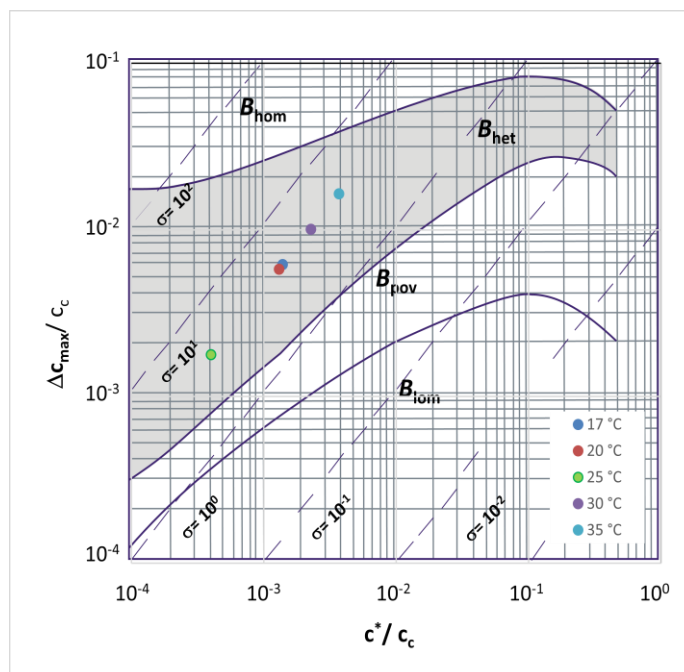
Koeficijent difuzije  $D_{AB}$  za ispitivani sustav izračunat je pomoću Einstanovog izraza i iznosio je  $4,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ :

$$D_{AB} = \frac{kT}{4\pi\mu_L d_m} \quad (27)$$

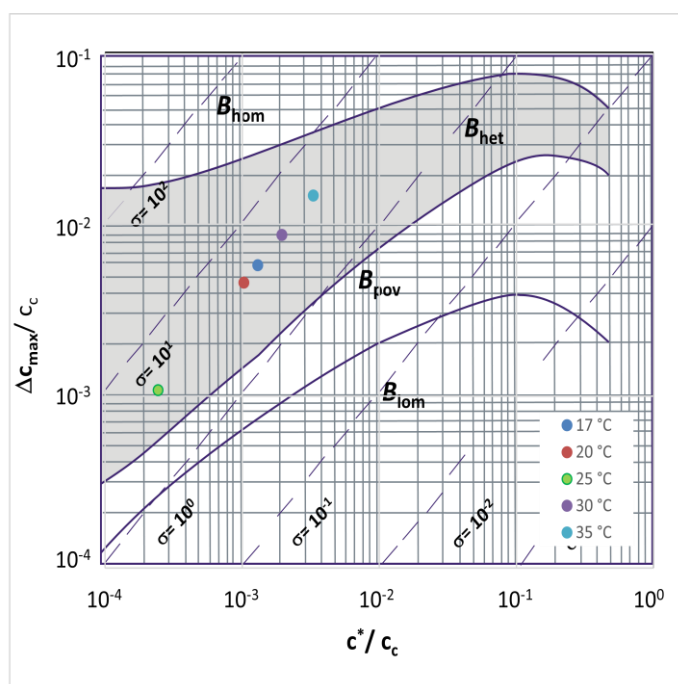
U izrazu (27)  $k$  predstavlja Boltzmanovu konstantu,  $\mu_L$  dinamičku viskoznost zasićene otopine, dok je  $d_m$  promjer molekule izračunat prema izrazu:

$$d_m = \left( \frac{1}{C_c N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (28)$$

gdje član  $N_A$  predstavlja Avogadrovu konstantu.

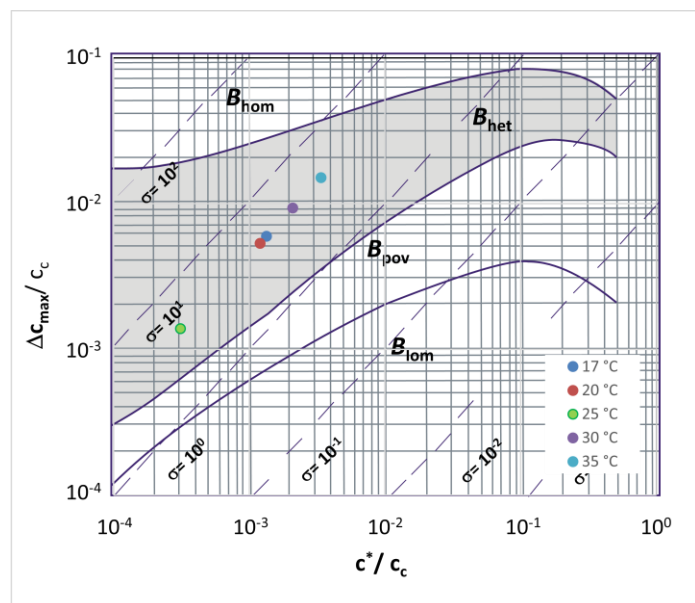


*Slika 33.* Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije boraksa pri uporabi vizualne metode.



*Slika 34.* Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije boraksa pri uporabi potenciometrijske metode.





**Slika 35.** Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije boraksa pri uporabi turbidimetrijske metode.

**Tablica 4.** Vrijednosti brzina heterogene nukleacije boraksa određenih uz uporabu različitih eksperimentalnih metoda.

| $T_z, ^\circ\text{C}$ | <i>Brzina nukleacije, br./m<sup>3</sup> s</i> |                                 |                                |
|-----------------------|---|---------------------------------|--------------------------------|
|                       | <i>Vizualna metoda</i>                        | <i>Potenciometrijska metoda</i> | <i>Turbidimetrijska metoda</i> |
| 17                    | $1,07 \cdot 10^{15}$                          | $1,07 \cdot 10^{15}$            | $1,07 \cdot 10^{15}$           |
| 20                    | $9,05 \cdot 10^{14}$                          | $7,45 \cdot 10^{14}$            | $5,18 \cdot 10^{14}$           |
| 25                    | $2,78 \cdot 10^{15}$                          | $2,52 \cdot 10^{15}$            | $2,33 \cdot 10^{15}$           |
| 30                    | $3,05 \cdot 10^{15}$                          | $2,54 \cdot 10^{15}$            | $2,14 \cdot 10^{15}$           |
| 35                    | $9,12 \cdot 10^{15}$                          | $7,40 \cdot 10^{15}$            | $6,99 \cdot 10^{15}$           |

### **3. RASPRAVA**

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ ) je kompleksna hidratizirana boratna sol trgovačkog naziva boraks, koja ima veoma široku primjenu kako u domaćinstvima tako i u industriji. Neophodan je sastojak deterdženata, herbicida, fungicida, dezinfekcijskih sredstava itd. Također se koristi kao pufer u raznim u industrijskim procesima, disperzijsko sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše vrenje te kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova u cilju zaštite metala od korozije. U industriji stakla njegova je uloga posebno bitna jer modificira strukturu stakla čineći ga mehanički, termički i kemijski otpornijim. Za komercijalnu primjenu boraks se obično dobiva postupkom šaržne kristalizacije rude tinkala ili kontinuiranim postupkom kristalizacije u vakuum kristalizatorima iz rude kernita.

Kristalizacija je inače jedna od najstarijih jediničnih operacija u procesnom kemijskom inženjerstvu, pomoću koje se čvrsta faza izdvaja u kristalnom obliku iz kapljevite, plinske ili amorfne čvrste faze. Primjenjuje se u kemijskoj i srodnim industrijama za pročišćavanje finalnih produkata određenih procesa, pri proizvodnji kemikalija ili kao metoda uporabe vrijednih metala. Pokretačka sila tog procesa je prezasićenost matične otopine. Mogućnost provođenja pri niskim temperaturama, produkti visoke čistoće te minimalna energetska potrošnja predstavljaju najveće prednosti procesa kristalizacije. Šaržni kristalizator se vrlo često primjenjuje u laboratorijskoj i industrijskoj praksi zbog svoje jednostavne opreme, lakog održavanja te mogućnosti prilagodbe različitim procesnim zahtjevima. Ujedino omogućuje i sagledavanje utjecaja velikog broja operacijskih varijabli na kvalitetu finalnog produkta u relativno kratkom vremenu.

Prema Nielsenovoj teoriji kristalizacija započinje formiranjem klastera tj. nukleusa u prezasićenoj otopini. Prilikom izdvajanja čvrste faze iz otopine prvi i energetski najproblematičniji stupanj je upravo nukleacija. Nukleusi se mogu formirati spontano ili inducirano (uz prisutnost stranih čestica), pa se taj proces dijeli na primarnu i sekundarnu nukleaciju. Ukoliko dolazi do spontane pojave kristala u prezasićenoj ultračistoj otopini tada se govori o homogenoj nukleaciji, dok se nukleacija smatra heterogenom ukoliko je pojava kristala uzrokovana prisutnim krutim nečistoćama. Sekundarna nukleacija uvjetovana je nazočnošću kristala koji mogu biti namjerno dodani u sustav (tzv. cjepiva) ili mogu nastati uslijed mehaničkih djelovanja unutar kristalizatora. Nakon nastajanja nukleusa slijedi njihov rast, koji se zbiva ugradnjom otopljenih molekula ili iona iz prezasićene otopine u kristalnu rešetku što uzrokuje znatne koncentracijske promjene sustavu. Na treću fazu procesa kristalizacije

tj. starenje kristala utječe niz fizikalno-kemijskih promjena koje dovode do smanjenja slobodne energije sustava.

Za odvijanje procesa kristalizacije posebno je bitno metastabilno područje prezasićenosti tj. područje u kojem je veoma mala vjerojatnost da će doći do spontane nukleacije. Ono se na faznom dijagramu za sustav čvrsto/kapljevito nalazi između krivulje topljivosti i granice taloženja. Nukleacija u biti, započinje tek kada se postignu određeni temperaturni i koncentracijski uvjeti definirani granicom taloženja (*slika 3*). Širina metastabilne zone je procesni parametar koji direktno utječe na kinetiku i brzinu nukleacije te na rast kristala i raspodjelu veličina konačnog produkta. Brojni čimbenici kao što su: temperatura zasićene otopine, brzina hlađenja, termička povijest otopine, mehanički utjecaji i sl. mogu utjecati na njenu širinu, a samim time i na svojstva finalnog produkta.

Ekperimenti u ovom radu provodili su se u staklenom šaržnom kristalizatoru volumena  $2.14 \text{ dm}^3$ . Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora prikazane su na *slici 12*, a provedba kristalizacije detaljno je opisana u *poglavlju 2.1.1*. Matična otopina hlađena je konstantnom brzinom od  $6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ .

Cilj rada bio je odrediti širinu metastabilne zone boraksa s tri različite metode: vizualnom, potenciometrijskom i turbidimetrijskom. Slijedno tome, nametnula se potreba određivanja i mehanizma te brzine nukleacije boraksa pri korištenju svake od metoda, kao i usporedba njihovih osjetljivosti. Radi što potpunije usporedbe primijenjenih metoda, određivanje navedenog kristalizacijskog parametra, provodilo se pri pet različitih temperatura zasićenja matične otopine boraksa ( $17, 20, 25, 30$  i  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ali uvijek uz konstantnu brzinu hlađenja od  $6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ .

U prvom dijelu rada temperatura početka nukleacije je određivana općeprihvaćenom vizualnom metodom. Profiltrirana zasićena otopina boraksa hladila se konstantnom brzinom od temperature zasićenja do temperature na kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi. Rezultati dobiveni ovom metodom prikazani su na *slici 19*, kao odnos širine metastabilne zone, iskazane razlikom temperatura zasićenja matične otopine i one pri kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi, o temperaturi zasićenja matične otopine boraksa. Iz prikazanih rezultata uočava se da širina metastabilne zone značajno ovisi o temperaturi zasićenja otopine. Naime, povećanjem temperature zasićenja uočava se suženje metastabilnog područja. To suženje ima evidentno nepravilan trend, kojeg je

teorijski teško, gotovo nemoguće objasniti. Kao što je poznato iz teorije, širina metastabilne zone se reflektira na brzinu, odnosno kinetiku nukleacije što će poslije i biti predmetom ispitivanja ovog rada. Vizualna metoda može se smatrati izrazito subjektivnom, jer različite osobe imaju različitu osjetljivost oka. Stoga se može preporučiti da mjerenja izvodi isključivo jedna osoba te da se, zbog smanjene objektivnosti metode, ona ponavljaju što veći broj puta. Također je mjerenja potrebno uraditi u zatamnjenoj prostoriji, uz crni zaslon oko kristalizatora i odgovarajuću reflektorsku rasvjetu reaktora kako bi se promatraču omogućilo što bolje uočavanje prvih nukleusa.

Uz vizualnu metodu, za određivanje širine metastabilne zone korištena je i potenciometrijska metoda. Koncentracija boraksa u otopini određivana je korištenjem polimerne natrij ion-selektivne elektrode (*Na*-ISE) priključene na milivoltmetar tipa *Metrohm*, uz referentnu *Ag/AgCl* elektrodu. S početkom izdvajanja čvrste faze iz matične otopine tj. pojavom nukleacije, u matičnoj otopini se zbivaju bitne koncentracijske promjene. One su direktan odraz intenziteta izdvajanja čvrste faze iz otopine. U ovom radu pomoću apsolutne prezasićenosti otopine su praćene te koncentracijske promjene tijekom procesa kristalizacije. Naime, apsolutna prezasićenost predstavlja razliku koncentracija soli u prezasićenoj otopini i koncentracije koja odgovara ravnotežnoj topljivosti soli pri temperaturi matične otopine. Potenciometrijska metoda omogućava praćenje njene vrijednosti tijekom cijelog separacijskog procesa. Princip metode i način mjerenja koncentracije matične otopine boraksa tijekom procesa detaljno je opisan u *poglavlju 2.1.2.3*.

Na *slici 20* prikazan je primjer promjene koncentracije otopine boraksa zasićene na 25°C, kao i promjena topljivosti te soli tijekom provedbe procesa kristalizacije hlađenjem. Iz tog grafa određena je vrijednost apsolutne prezasićenosti kao razlika koncentracije zasićene otopine i topljivosti u određenom procesnom vremenu. Vremenska promjena tako određene apsolutne prezasićenosti prikazana je na *slici 21*.

Za sve ispitivane eksperimentalne uvjete oblik krivulje  $\Delta c - t$  bio je istovjetan. Iz *slike 21* može se uočiti da s početkom kontinuiranog hlađenja vrijednost apsolutne prezasićenosti otopine linearno raste. Nakon određenog procesnog vremena krivulja postiže svoj vrh tj. maksimum. Vrh krivulje predstavlja maksimalnu vrijednost apsolutne prezasićenosti matične otopine boraksa  $\Delta c_{\max}$ , odnosno početak nukleacije.

Ova vrijednost definira širinu metastabilne zone izraženu množinskom koncentracijom. Nakon maksimuma dolazi do pada vrijednosti apsolutne prezasićenosti. Linearni rast prezasićenosti otopine isključivo je funkcija brzine hlađenja matične otopine i topljivosti kristalizirajuće soli i zato je za sve ispitivane temperature zasićenja bio identičan. Međutim, maksimalna vrijednost apsolutne prezasićenosti poprimila je niže vrijednosti s povećanjem temperature zasićenja matične otopine. Nakon maksimalno postignute prezasićenosti slijedio je dio krivulje gdje je izraženo smanjenje apsolutne prezasićenosti, a što je direktno vezano uz rast nastalih nukleusa, tj. kristala.

Na *slici 22* prikazane su širine metastabilnih zona određene pri pet različitim temperatura zasićenja matične otopine, a koje su dobivene potenciometrijskom metodom. I uz uporabu ove metode uočeno je da se metastabilno područje sužava s povećanjem temperature zasićenja. Nepravilan trend suženja širine metastabilne zone i ovdje je nazočan.

Uz vizualnu i potenciometrijsku metodu, kontinuirano su se provodila i turbidimetrijska mjerenja. Naime, početkom izdvajanja čvrste faze iz matične otopine, tj. pojavom nukleacije, u matičnoj otopini se zbivaju bitne koncentracijske promjene. Upravo početak nukleacije uzrokuje pojavu zamućenja matične otopine. Daljnjim hlađenjem sustava zamućenje otopine postaje intenzivnije jer dolazi do stvaranja novih nukleusa, ali i rasta kristala. Ta pojava zamućenja matične otopine otvara mogućnost primjene i turbidimetrijske metode za određivanje maksimalnog stupnja prezasićenosti sustava tj. širine metastabilne zone. Turbidimetrijska mjerenja u ovom radu provedena su sa turbidimetrom tipa *Multi 3630 IDS-WTW* i turbidimetrijskim senzorom *VisoTurb 900-P*, čiji je princip rada i način mjerenja detaljno opisan u *poglavlju 2.1.2.4*.

Na *slikama 23 – 27* su grafički (a) i tablično (b) prikazane promjene zamućenja matičnih otopina boraksa zasićenih u temperaturnom intervalu 17 – 35 °C. Vrijednosti zamućenja prikazane su u *NTU* jedinicama. Na istim slikama strelicama su prikazane i temperature pri kojima je došlo do početka nukleacije. Kao početak nukleacije uzeta je vrijednost temperature, odnosno procesno vrijeme nakon kojeg započinje intenzivan porast vrijednosti *NTU* jedinica. Tablični prikaz predočen je u radu kako bi se što bolje uočio taj numerički porast *NTU* jedinica.

Usporedba maksimalno postignutih pothlađenja matične otopine boraksa,  $\Delta T_{\max}$ , određena turbidimetrijskom metodom prikazana je na *slici 28*. I ovdje se uočava suženje širine metastabilne zone s povećanjem temperature zasićenja.

Nakon određivanja početka nukleacije boraksa iz matičnih otopina zasićenih u temperaturnom intervalu  $17 - 35$  °C, izvršena je usporedba rezultata dobivenih korištenim metodama (*slike 29 - 33*). Važno je napomenuti da su pri svim mjerenjima zasićene otopine boraksa hladene istom, konstantnom brzinom od  $6$  °C/h.

Prvo se pristupilo uspoređivanju vizualne i potenciometrijske metode (*slika 29*). Iz navedenog grafa uočljivo je da širine metastabilne zone nisu iste za analizirane metode. Da su vrijednosti širina metastabilnih zona istovjetne, eksperimentalno određeni simboli bili bi pozicionirani na dijagonali grafa u kojem se vrši usporedba. U ovom slučaju metastabilno područje određeno potenciometrijskom metodom je šire za sve ispitivane temperature zasićenja u odnosu na ono koje je određeno vizualnom metodom.

Pri usporedbi turbidimetrijske i potenciometrijske metode (*slika 30*) uočava se sličan trend kao i kod prethodne usporedbe. I ovdje su širine metastabilnih zona šire ukoliko su određivane potenciometrijskom metodom. Stoga se pristupilo i analizi vizualne i turbidimetrijske metode. U ovom slučaju (*slika 31*), metastabilno područje je šire ukoliko se određuje vizualnom metodom tj. turbidimetrijska metoda ranije je detektirala početak nukleacije u sustavu.

Na temelju izvedenih usporedbi može se zaključiti da se potenciometrijska metoda pokazala najmanje osjetljivom. Ona definitivno ima spor odziv tj. sporo reagira na promjenu koncentracije  $Na$ -iona u matičnoj otopini, što se reflektira na širinu metastabilnog područja.

Najosjetljivijom metodom pokazala se turbidimetrijska metoda i to osobito pri nižim temperaturama zasićenja ( $T_z < 25$ °C).

Analizirajući odstupanja od srednje vrijednosti  $\Delta T_{\max}$  za ove metode (*slika 19, 22 i 28*), uočljivo je da su odstupanja najmanja kod vizualne metode. Međutim i za ostale dvije metode ta odstupanja tj. reproducibilnost rezultata je sasvim zadovoljavajuća. Vizualna metoda, premda najjednostavnija za izvedbu, ima evidentnih nedostataka kao što su: subjektivnost metode, ograničenje na isključivo jednu osobu koja provodi mjerenje te posebno potrebna konstrukcija reaktorske posude i termostatskog uređaja. U koliko

reaktor i termostat nisu prozirni, metoda je apsolutno neprimjenjiva. Ona može biti korisna u laboratorijskim uvjetima, ali ne i u pogonskim. U svakom slučaju, prednost pri određivanju početka nukleacije u šaržnom postupku kristalizacije bi se trebala dati turbidimetrijskoj metodi. *Slika 32* na kojoj su prikazane širine metastabilnih zona određene primijenjenim metodama, dodatno potvrđuje ovaj zaključak.

Odziv ispitivanih metoda reflektira se potom i na definiranje brzine, odnosno kinetiku nukleacije. Da bi se odredila numerička vrijednost brzine nukleacije, izražene kao broj nukleusa nastalih u jedinici volumena i vremena,  $B$  (br./m<sup>3</sup> s), neophodno je definirati mehanizam kojim se ovaj proces odvija. Postoje četiri različita nukleacijska mehanizma, odnosno vrste nukleacije koje se definiraju kao homogena, heterogena, površinska i nukleacija uslijed loma kristala. U određenom području prezasićenosti otopine matične otopine samo je jedan od navedenih mehanizama dominantan. Da bi se za provedene procese kristalizacije boraksa, odredio dominantan nukleacijski mehanizam, korišten je tzv. Mersmannov nukleacijski kriterij. Taj kriterij predstavljen je dijagramom u kojem su u odnos postavljene bezdimenzijska topljivost  $c^*/c_c$  i njoj pripadajuća bezdimenzijska širina metastabilne zone,  $\Delta c_{max}/c_c$ . Na *slikama 33 – 35* prikazan je Mersmannov dijagram te su na njemu označene pripadajuće vrijednosti, određene različitim metodama. Uočljivo je da sve eksperimentalne tehnike potvrđuju da se nukleacija boraksa u šaržnom reaktoru odvijala heterogenim primarnim mehanizmom. Ovakav rezultat bio je i očekivan, jer se primarna homogena nukleacija zbiva samo u idealno čistim otopinama, što je vrlo teško postići čak i u laboratorijskim uvjetima. Vjerojatnost sekundarne nukleacije, odnosno površinske i nukleacije uslijed loma kristala, također se mogla isključiti s obzirom da se proces provodio bez dodatka cjepiva. Po određenju dominantnog mehanizma nukleacije izračunate su brzine primarne heterogene nukleacije za sve korištene eksperimentalne tehnike. Numeričke vrijednosti brzina nukleacije predočene su u *tablici 4*. Iz prikazanih vrijednosti je evidentno kako su brzine nukleacije direktno proporcionalne širinama metastabilnih zona.

Izračunati broj nastalih nukleusa u jediničnom vremenu i prostoru je najveći ukoliko se koristi potenciometrijska metoda. Odnos broja nastalih nukleusa i razine prezasićenosti može se značajno odraziti na karakteristike kristala finalnog produkta. U slučaju kada veliki broj nukleusa započinje svoj rast pri visokom iznosu prezasićenosti, rast može biti nepravilan, uz moguće inkluzije matične otopine u kristalnu rešetku. Povišena



prezasićenost trošit će se na rast velikog broja nukleusa što će rezultirati kristalnim produktom malih veličina. U isto vrijeme, nastajanje prevelikog broja nukleusa može dovesti i do aglomeracije. S druge strane, smanjen broj nukleusa nastalih pri nižem iznosu prezasićenosti osigurat će sporiji rast kristala, rezultirajući kristalima pravilnijeg oblika. Upravo ova činjenica ukazuje na važnost pouzdanog određivanja širine metastabilne zone.

## **4. ZAKLJUČCI**

Temeljem provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na određivanje širine metastabilne zone boraksa različitim metodama u šaržnom kristalizatoru, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Sve tri korištene metode: vizualna, potenciometrijska i turbidimetrijska, omogućuju određivanje početka nukleacije boraksa u procesu njegove šaržne kristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja. Međutim, osjetljivost navedenih metoda je različita, što se odražava na širinu metastabilnog područja matične otopine, a potom i na izračunate vrijednosti brzina, odnosno kinetiku nukleacije.
- Vizualnu metodu karakterizira jednostavnost određivanja početka nukleacije. Njezin osnovni nedostatak je subjektivnost metode, te posebno potrebna transparentna izvedba reaktorske posude i temostatskog uređaja. Ukoliko reaktor i termostat nisu prozirni, metoda je apsolutno neprimjenjiva. Ona može biti korisna u laboratorijskim uvjetima, ali ne i za poluindustrijska i industrijska postrojenja.
- Potenciometrijska metoda omogućava praćenje promjene apsolutne prezasićenosti matične otopine tijekom cijelog procesa kristalizacije. U ovom slučaju početak nukleacije predstavlja maksimalno postignutu prezasićenost otopine,  $\Delta c_{\max}$ . Nedostatci ove metode su nemogućnost direktnog određivanja koncentracije tj. korištenje baždarnih krivulja pri svim ispitivanim temperaturama provedbe procesa, te posebno spor odziv na koncentracijske promjene koje se zbivaju u matičnoj otopini.
- Turbidimetrijska mjerenja omogućavaju kontinuirano praćenje mutnoće matične otopine u procesu šaržne kristalizacije. Kao početak nukleacije potrebno je uzeti temperaturu tj. procesno vrijeme nakon kojeg započinje nagli porast numeričkih vrijednosti  $NTU$  jedinica.
- Sve korištene eksperimentalne tehnike potvrđuju da se nukleacija boraksa odvija istim heterogenim primarnim mehanizmom. Međutim, različite metode daju i različite vrijednosti  $\Delta T_{\max}$ , a time i različite brzine nukleacije, što se odražava i na predviđanja karakteristika finalnog produkta procesa kristalizacije.

- Usporedbom rezultata dobivenih korištenim metodama može se zaključiti da se najosjetljivijom pokazala turbidimetrijska metoda pogotovo pri nižim temperaturama zasićenja matične otopine. Ova metoda pokazuje prilično veliku osjetljivost, a reproducibilnost rezultata je izrazito visoka. Mogućnost njene primjene u pogonskim uvjetima daje joj dodatnu prednost u odnosu na ostale primijenjene tehnike pri određivanju širine metastabile zone u procesu šaržne kristalizacije.

## **5. LITERATURA**

1. *J. Garside*, Industrial Crystallization from Solution, Chem. Eng. Sci. **40** (1) (1985) 3.
2. *W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott*, Unit Operations of Chemical Engineering, Mc-Graw-Hill, New York, 2001, str. 902-941.
3. *M. Giuliatti Et al.*, Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique., Braz. J. Chem. Eng. [[online](#)]. **18** (2001) 1-6.
4. *D. Kralj*, Procesi Taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, Kem. Ind. **45** (1) (1996) 3-26.
5. *A. E. Nielsen*, Precipitation, Croat. Chem. Acta **42** (1970) 319-333.
6. *Lj. Brečević, D. Kralj*, Kinetics and Mechanism of Crystal Growth in Aqueous Systems, u: Interfacial Dynamics, N. Kallay (ed.), Marcel Dekker, New York, 2000., str. 435-474.
7. *J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt*, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2<sup>nd</sup> edition, IChem, 2002, str. 12-172.
8. *J. Ulrich, C. Striege*, Some Aspects of Importance of Metastable Zone Width and Nucleation in Industrial Crystallizers, J. Crystal Growth **237-239** (2002) 2130-2135.
9. *A. Herden, C. Mayer*, About the Metastable Zone Width of Primary and Secondary Nucleation, Chem. Eng. Technol. **24** (12) (2001) 1248-1254.
10. *N. P. Rajesh, C. K. L. Perumal, P. S. Raghavan, P. Ramasamy*, Effect of Urea on Metastable Zone Width, Induction Time and Nucleation Parameters of Ammonium Dihydrogen Orthophosphate, Cryst. Res. Technol. **36** (2001) 55-63.
11. *N. P. Rajesh et al.*, Effect of EDTA on the Metastable Zone Width of ADP, J. Crystal Growth **213** (3-4) (2000) 389-394.
12. *K. Selvaraju, R. Valluvan, S. Kumararman*, Experimental Determination of Metastable Zone Width, Induction Period, Interfacial Energy and Growth of Non-Linear Optical L-Glutamic Acid Hydrochloride Single Crystals, Materials Letters **60** (13-14) (2006) 1565-1569.
13. *D. Jayalakshmi, R. Sankar, R. Jayavel, J. Kumar*, Metastable Zone Width, Induction Period and Interfacial Energy of Bis Thiourea Zinc Acetate (BTZA), J. Crystal Growth **276** (1-2) (2005) 243-246.
14. *M. Löffelmann, A. Mersmann*, How to Measure Supersaturation?, Chem. Eng. Sci. **57** (20) (2002) 4301-4310.

15. *J. W. Mullin*, Crystallization, 4<sup>th</sup>ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86-403.
16. *Lj. Brečević, D. Kralj*, Kinetics and Mechanism of Crystal Growth in Aqueous Systems, u: Interfacial Dynamics, N. Kallay (ed.), Marcel Dekker, New York, 2000., str. 435-474.
17. *C. H. Bamford, C. F. H. Tipper*, Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 22, Reactions in the Solid State, Elsevier, Amsterdam, 1980.
18. *P. T. Cardew, R. J. Davey, A. J. Ruddick*, Kinetics of polymorphic solid-state transformations, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **80** (1984) 659-668.
19. *R. J. Davey et al.*, The IV-III polymorphic phase transition in ammonium nitrate: a unique example of solvent, J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991) 176-185.
20. URL: [http://nevada-outback.gems.com/mineral\\_information/Borax\\_mineral\\_info.htm](http://nevada-outback.gems.com/mineral_information/Borax_mineral_info.htm) (13.10.2018.).
21. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991, str. 875.
22. *George H. Hildebrand*, Borax Pioneer: Francis Marion Smith, Howell-North Books., San Diego, str. 267 (1982).
23. *J. Y. Elbeyli*, Utilization of Industrial Borax Waste (BW) for Portland Cement Production, Turkis J. Eng. Env. Sci. **28** (2004) 281-287.
24. *R. Riesen*, Industrial Crystallization Processes, Mettler-Toledo, (2006).
25. *Z. Vlahović*, Primjena turbidimetrije za određivanje početka nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa, Kemijsko tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Završni rad, Split, 2018, str. 10-13.
26. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nefelometar> (11.09.2018.)
27. *A. Kačunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, 2016, str. 66-68.
28. *K. J. Kim, A. Mersmann*, Estimation of Metastable Zone Widthin Different Nucleation Processes, Chem. Eng. Sci. **56** (7) (2001) 2315-2324.
29. *A. Schubert, A. Mersman*, Determination of Heterogeneous Nucleation Rates, Trans. Inst. Chem. Eng. **A74** (1) (1996) 816-821.
30. *H. Schubert, A. Mersmann*, How Agglomeration Processes Affect Experimentally Determined Nucleation Rates, u *B. S. Gupta, S. Ibrahim*,

Mixing and Crystallization, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, str. 105-112.

31. A. Mersmann, Supersaturation and Nucleation, Trans IChemE **74 (Part A)** (1996) 812-820.



## **6. PRILOZI**

## 6.1. Simboli

|                   |   |   |
|-------------------|---|---|
| $b$               | - | brzina hlađenja otopine, ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )                          |
| $C$               | - | udaljenost miješala od dna kristalizatora, (m)                                    |
| $c$               | - | koncentracija otopine, ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )                               |
| $c_c$             | - | množinska gustoća kristala, ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )                          |
| $c^*$             | - | ravnotežna topljivost, ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )                               |
| $c_z$             | - | koncentracija zasićene otopine, ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )                      |
| $D$               | - | promjer miješala, (m)   |
| $d_T$             | - | promjer kristalizatora, (m)   |
| $E$               | - | izmjereni potencijal, (mV)  |
| $E_0$             | - | standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, (mV)                             |
| $H$               | - | visina stupca kapljevine u posudi za miješanje, (m)                               |
| $k_d$             | - | koeficijent prijelaza tvari, (m/s)  |
| $k_r$             | - | konstanta brzine površinske reakcije, (m/s)                                       |
| $k_m$             | - | konstanta vremena homogenizacije, (1/s)   |
| $N$               | - | brzina vrtnje miješala, (okr./min)  |
| $N_a$             | - | Avogadrova konstanta, (1/mol)   |
| $N_{het}$         | - | brzina heterogene nukleacije, (br. nukleusa/ $\text{m}^3 \text{ s}$ )             |
| $R_V$             | - | širina razbijala vira, (m)  |
| $S$               | - | zamućenje, (NTU)  |
| $T$               | - | temperatura, ( $^{\circ}\text{C}$ )   |
| $T_z$             | - | temperatura zasićenja otopine, ( $^{\circ}\text{C}$ )                             |
| $V$               | - | volumen matične otopine, ( $\text{m}^3$ )   |
| $\alpha$          | - | kut između razbijala virova i dna posude za miješanje, ( $^{\circ}$ )             |
| $\Delta c$        | - | apsolutna prezasićenost matične otopine, ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )             |
| $\Delta c_{\max}$ | - | maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine, ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) |
| $\Delta T_{\max}$ | - | širina metastabilne zone, ( $^{\circ}\text{C}$ )                                  |
| $\kappa$          | - | električna provodnost, (S/cm)   |
| $\mu_L$           | - | dinamička viskoznost kapljevine, (Pa s)   |
| $\rho_L$          | - | gustoća kapljevine, ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )                                    |
| $\sigma$          | - | relativna prezasićenost, (/)  |