

Utjecaj veličine miješala na granulometrijska svojstva kristala boraksa pri kristalizaciji sa i bez djelovanja ultrazvuka

Crnogorac, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:881283>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ VELIČINE MIJEŠALA NA GRANULOMETRIJSKA
SVOJSTVA KRISTALA BORAKSA PRI KRISTALIZACIJI SA I
BEZ DJELOVANJA ULTRAZVUKA**

DIPLOMSKI RAD

IVANA CRNOGORAC

Matični broj: 312

Split, srpanj 2022.

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

UTJECAJ VELIČINE MIJEŠALA NA GRANULOMETRIJSKA
SVOJSTVA KRISTALA BORAKSA PRI KRISTALIZACIJI SA I
BEZ DJELOVANJA ULTRAZVUKA

DIPLOMSKI RAD

IVANA CRNOGORAC

Matični broj: 312

Split, srpanj 2022.

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

**INFLUENCE OF THE IMPELLER SIZE ON THE
GRANULOMETRIC PROPERTIES OF BORAX CRYSTALS
DURING CRYSTALLIZATION WITH AND WITHOUT
ULTRASOUND IRRADIATION**

DIPLOMA THESIS

IVANA CRNOGORAC

Parent number: 312

Split, July 2022

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. ožujka 2022.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marija Čosić

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Antonija Čelan

UTJECAJ VELIČINE MIJEŠALA NA GRANULOMETRIJSKA SVOJSTVA KRISTALA BORAKSA PRI KRISTALIZACIJI SA I BEZ DJELOVANJA ULTRAZVUKA

Ivana Crnogorac, 312

Sažetak: Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj veličine miješala u kristalizatoru sa i bez ultrazvučnog djelovanja na rast kristala boraksa tijekom šaržne kristalizacije pri kritičnoj brzini vrtnje miješala ($N = N_{IS}$). Kristalizacija se provodila u kristalizatoru laboratorijskog mjerila, hlađenjem matične otopine zasićene pri 30 °C do temperature od 15 °C, brzinom od 6 °C h⁻¹. U radu je korišteno radijalno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice (tzv. SBT miješalo), a kako bi se sagledao utjecaj njegove veličine na granulometrijske karakteristike kristala ispitivanja su se provodila pri tri različita promjera miješala, pri čemu su omjeri promjera miješala i promjera kristalizatora, D/d_T , iznosili 0,43, 0,53 te 0,63. Istovjetna ispitivanja su provedena u kristalizatoru s djelovanjem ultrazvuka amplitude snage od 20 % kao i u kristalizatoru bez ultrazvučnog djelovanja. Tijekom provedbe eksperimenata provodila se granulometrijska analiza rastućih kristala metodom laserske difrakcije te je sagledan utjecaj promjera SBT miješala na vremensku promjenu funkcije gustoće raspodjele kristala u sustavu sa i bez djelovanja ultrazvuka kao i na promjenu srednjeg volumnog promjera kristala te koeficijenta varijacije. Kako bi se dobio uvid o utjecaju hidrodinamičkih uvjeta u kristalizatoru na karakteristike rastućih kristala te detektirala pojava aglomeracije kristala i sekundarne nukleacije sagledavane su fotografije kristala analiziranih optičkim mikroskopom kao i njihova specifična površina. Granulometrijskom analizom konačnog produkta utvrđeno je da se s povećanjem miješala srednja veličina kristala u oba sustava povećava. U sustavima bez ultrazvuka također se povećava udio finijih i grubljih kristala u produktu uslijed povećane sekundarne nukleacije i aglomeracije. U sustavima s ultrazvukom aglomeracija je izbjegnuta, a kristali su bili gotovo dvostruko manji, ali pravilniji. Također je određena i snaga privedena uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Utvrđeno je da se ona u oba sustava neznatno povećavala s veličinom miješala, a u sustavu s ultrazvukom je bila gotovo petnaest puta veća.

Ključne riječi: šaržna kristalizacija, boraks, rast kristala, promjer miješala, ultrazvuk.

Rad sadrži: 64 stranice, 29 slika, 2 tablice, 59 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – predsjednik
2. doc. dr. sc. Ivona Nuić – član
3. izv. prof. dr. sc. Marija Čosić – mentor

Datum obrane: 20. srpnja 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Graduate study of Chemical Technology

Orientation: Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 25. of March 25th 2022

Mentor: Marija Ćosić, PhD, Associate prof.

Technical assistance: Antonija Čelan, PhD, Assistant prof.

INFLUENCE OF THE IMPELLER SIZE ON THE GRANULOMETRIC PROPERTIES OF BORAX CRYSTALS DURING CRYSTALLIZATION WITH AND WITHOUT ULTRASOUND IRRADIATION

Ivana Crnogorac, 312

Abstract: The aim of this study was to examine the influence of impeller size in the crystallizer with and without the ultrasound irradiation on crystal growth of borax during batch crystallization at the critical impeller speed ($N = N_{JS}$). Crystallization is carried out in a laboratory scale crystallizer by cooling the mother liquor saturated at 30 °C to a temperature of 15 °C, at the rate of 6 °C h⁻¹. A radial straight four blade turbine (abbrev. SBT) was used in the work, and the influence of impeller size on the formed crystals properties was examined at impeller to crystallizer diameter ratios, D/d_T , of 0.43, 0.53 and 0.63, respectively. The same examinations were conducted in a crystallizer with an ultrasound irradiation at amplitude of 20 %, as in a silent crystallizer as well. During the experiments, a granulometric analysis of the growing crystals was performed by the laser diffraction method, and influence of the SBT impeller diameter on the changes of volume density crystal size distribution over process time was analysed in the system with and without ultrasound. The changes of the volume mean crystal diameter and its coefficient of variation over process time were also determined. In order to gain insight into the influence of hydrodynamic conditions in the crystallizer on the growing crystals habit and to detect the appearance of crystal agglomeration and secondary nucleation, photographs of crystals analysed with an optical microscope as well as their specific surface area were analysed respectively. The granulometric analysis of the final product revealed that the average crystal size in both systems increased with an increase in impeller size. In the silent systems, the proportion of finer and coarser crystals in the product also increased due to increased secondary nucleation and agglomeration. In the irradiated systems agglomeration was avoided, while the crystals were more than twice as smaller, but of a more regular shape. The power consumption due to stirring and ultrasound irradiation was also determined. In both systems it slightly increased with impeller size, but in the system with ultrasound it was almost fifteen times higher.

Keywords: batch crystallization, borax, crystal growth, impeller diameter, ultrasound.

Thesis contains: 64 pages, 29 figures, 2 tables, 59 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof. – chair person
2. Ivona Nuić, PhD, Assistant prof – member
3. Marija Ćosić, PhD, Associate prof. – supervisor

Defence date: July 20th, 2022

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

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

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na prenesenom znanju i brojnim stručnim savjetima koji su značajno pridonijeli kvaliteti ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se također doc. dr. sc. Antoniji Čelan na pomoći prilikom provedbe eksperimentalnog dijela ovog rada.

Posebno hvala mojoj obitelji, mužu i prijateljima koji su me tijekom svih godina studiranja pratili s velikom ljubavlju i razumijevanjem te bili moj najveći oslonac.

„Sve mogu u Onome koji me jača!”
(Fil 4,13)

ZADATAK

1. Provesti kristalizaciju boraksa u šaržnom kristalizatoru hlađenjem matične otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C hlađenjem do 15 °C, brzinom od 6 °C h⁻¹. Miješanje provoditi primjenom radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješala, pri minimalnoj brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije kristala ($N=N_{JS}$). Kristalizaciju provoditi upotrebom miješala različitih promjera, definiranih omjerom D/d_T , od 0,43, 0,53 te 0,63.
2. U istom kristalizatoru, pri stanju potpune suspenzije kristala, provoditi sonokristalizaciju pri amplitudi snage ultrazvuka od 20 % te istovjetnim uvjetima kristalizacijskog procesa. Sonokristalizaciju također provoditi primjenom SBT miješala triju različitih promjera ($D/d_T = 0,43 - 0,63$).
3. Nakon početka nukleacije, u zadanim vremenskim intervalima, u svim ispitivanim uvjetima izvršiti granulometrijsku analizu suspenzije kristala u matičnoj otopini metodom laserske difrakcije.
4. Na temelju rezultata granulometrijske analize odrediti utjecaj promjera miješala na vremensku promjenu funkcije gustoće raspodjele rastućih kristala, srednji volumni promjer kristala te koeficijent varijacije.
5. Odrediti ukupnu snagu privedenu sustavu uslijedmiješanja i ultrazvučnog djelovanja pri svim primjenjenim promjerima miješala.
6. Odrediti utjecaj promjera miješala na vremensku promjenu specifične površine kristala u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka.
7. Provesti granulometrijsku analizu produkta prosijavanjem te utvrditi utjecaj promjera miješala u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala te na srednji maseni promjer i koeficijent varijacije.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj veličine miješala u kristalizadoru sa i bez ultrazvučnog djelovanja na rast kristala boraksa tijekom šaržne kristalizacije pri kritičnoj brzini vrtnje miješala ($N = N_{JS}$). Kristalizacija se provodila u kristalizadoru laboratorijskog mjerila, hlađenjem matične otopine zasićene pri 30 °C do temperature od 15 °C, brzinom od 6 °C h⁻¹. U radu je korišteno radijalno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice (tzv. SBT miješalo), a kako bi se sagledao utjecaj njegove veličine na granulometrijske karakteristike kristala ispitivanja su se provodila pri tri različita promjera miješala, pri čemu su omjeri promjera miješala i promjera kristalizatora, D/d_T , iznosili 0,43, 0,53 te 0,63. Istovjetna ispitivanja su provedena u kristalizadoru s djelovanjem ultrazvuka amplitude snage od 20 % kao i u kristalizadoru bez ultrazvučnog djelovanja.

Tijekom provedbe eksperimenata provodila se granulometrijska analiza rastućih kristala metodom laserske difrakcije te je sagledan utjecaj promjera SBT miješala na vremensku promjenu funkcije gustoće raspodjele kristala u sustavu sa i bez djelovanja ultrazvuka kao i na promjenu srednjeg volumnog promjera kristala te koeficijenta varijacije. Kako bi se dobio uvid o utjecaju hidrodinamičkih uvjeta u kristalizadoru na karakteristike rastućih kristala te detektirala pojava aglomeracije kristala i sekundarne nukleacije sagledavane su fotografije kristala analiziranih optičkim mikroskopom kao i njihova specifična površina. Granulometrijskom analizom konačnog produkta utvrđeno je da se s povećanjem miješala srednja veličina kristala u oba sustava povećava. U sustavima bez ultrazvuka također se povećava udio finijih i grubljih kristala u produktu uslijed povećane sekundarne nukleacije i aglomeracije. U sustavima s ultrazvukom aglomeracija je izbjegnuta, a kristali su bili gotovo dvostruko manji, ali pravilniji. Također je određena i snaga privedena uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Utvrđeno je da se ona u oba sustava neznatno povećavala s veličinom miješala, a u sustavu s ultrazvukom je bila gotovo petnaest puta veća.

Ključne riječi: šaržna kristalizacija, boraks, rast kristala, promjer miješala, ultrazvuk.

SUMMARY

The aim of this study was to examine the influence of impeller size in the crystallizer with and without the ultrasound irradiation on crystal growth of borax during batch crystallization at the critical impeller speed ($N = N_{JS}$). Crystallization is carried out in a laboratory scale crystallizer by cooling the mother liquor saturated at 30 °C to a temperature of 15 °C, at the rate of 6 °C h⁻¹. A radial straight four blade turbine (abbrev. SBT) was used in the work, and the influence of impeller size on the formed crystals properties was examined at impeller to crystallizer diameter ratios, D/d_T , of 0.43, 0.53 and 0.63, respectively. The same examinations were conducted in a crystallizer with an ultrasound irradiation at amplitude of 20 %, as in a silent crystallizer as well.

During the experiments, a granulometric analysis of the growing crystals was performed by the laser diffraction method, and influence of the SBT impeller diameter on the changes of volume density crystal size distribution over process time was analysed in the system with and without ultrasound. The changes of the volume mean crystal diameter and its coefficient of variation over process time were also determined. In order to gain insight into the influence of hydrodynamic conditions in the crystallizer on the growing crystals habit and to detect the appearance of crystal agglomeration and secondary nucleation, photographs of crystals analysed with an optical microscope as well as their specific surface area were analysed respectively. The granulometric analysis of the final product revealed that the average crystal size in both systems increased with an increase in impeller size. In the silent systems, the proportion of finer and coarser crystals in the product also increased due to increased secondary nucleation and agglomeration. In the irradiated systems agglomeration was avoided, while the crystals were more than twice as smaller, but of a more regular shape. The power consumption due to stirring and ultrasound irradiation was also determined. In in both systems it slightly increased with impeller size, but in the system with ultrasound it was almost fifteen times higher.

Keywords: batch crystallization, borax, crystal growth, impeller diameter, ultrasound.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. KRISTALIZACIJA.....	5
1.1.1. Prezasićenost matične otopine	6
1.1.2. Nukleacija	7
1.1.3. Rast kristala.....	9
1.1.4. Starenje taloga.....	13
1.2. RASPODJELA VELIČINA ČESTICA	14
1.3. BORAKS	18
1.4. ULTRAZVUK	19
1.4.2. Ultrazvučna kavitacija	20
1.4.3. Sonokristalizacija.....	22
1.4.4. Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije	23
1.5. SUSPENDIRANJE	24
2. EKSPERIMENTALNI DIO	27
2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta	28
2.2. Provedba šaržne kristalizacije boraksa s i bez djelovanja ultrazvuka kontroliranim hlađenjem.....	31
2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa.....	31
2.2.2. Određivanje veličine rastućih kristala boraksa tijekom procesa.....	31
2.2.3. Određivanje granulometrijskih karakteristika kristala boraksa po završetku procesa kristalizacije.....	33
2.3. Određivanje utroška snage tijekom kristalizacije boraksa	34
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	35

3.1. Utjecaj promjera miješala na funkciju gustoće raspodjele kristala boraksa tijekom perioda njihovog rasta.....	36
3.2. Utjecaj promjera miješala na srednji volumni promjer kristala boraksa i koeficijenta varijacije tijekom perioda njihovog rasta.....	43
3.3. Utjecaj promjera miješala na specifičnu površinu kristala boraksa tijekom perioda njihovog rasta.....	46
3.4. Određivanje raspodjele veličina kristala boraksa po završetku procesa kristalizacije.....	50
4. ZAKLJUČAK.....	56
5. LITERATURA	59

UVOD

Kristalizacija je jedna od najstarijih i široko primjenjivanih jediničnih operacija u procesnom inženjerstvu koja obuhvaća separaciju čvrste faze iz matične otopine. Izdvajanje čvrste kristalične tvari iz otopine se odigrava kroz dva osnovna procesa, a to su nukleacija i rast kristala. Kristalizacija započinje u prezasićenoj otopini nukleacijom, a nastali nukleusi potom podliježu procesu rasta. Tijekom rasta kristala dolazi do prijenosa iona/molekula iz mase otopine do površine, nakon čega slijedi njihova integracija u kristalnu rešetku. Rast kristala ovisi o prezasićenosti koja je pokretačka sila procesa kristalizacije, ali i o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu te u neposrednoj okolini rastućeg kristala. Hidrodinamička zbivanja u šaržnom kristalizatoru značajno ovise o geometrijskim karakteristikama miješala. Naime, ovisno o tipu miješala, strujanje otopine može biti radijalno ili aksijalno, s druge pak strane, veličina koja opisuje hidrodinamička zbivanja u sustavu je i Reynoldsova značajka. Ona ovisi o brzini vrtnje miješala, kvadratu promjera miješala te gustoći i viskoznosti matične otopine. Dakle, varijacijom neke od navedenih veličina može se utjecati na hidrodinamičke uvjete koji su tijekom šaržne kristalizacije, od iznimne važnosti. Jedan od razloga je to što se proces treba provoditi u uvjetima koji će osigurati stanje potpune suspenzije kristala, pri kojoj je površina kristala potpuno izložena prijenosnim procesima. Nadalje, treba odabrati uvjete koji će osigurati što intenzivniji prijenos tvari, uz minimalan utrošak snage miješanja. Kako u posljednje vrijeme tržište zahtijeva kristale definiranih karakteristika s obzirom na raspodjelu veličina i čistoću, tako se uvode i istražuju novi, različiti načini provedbe kristalizacije. U posljednja dva desetljeća intenzivno se istražuje i primjenjuje djelovanje ultrazvuka u procesu kristalizacije, a provedba kristalizacije uz djelovanje ultrazvuka naziva se sonokristalizacija. Dokazano je da se kod mnogih kristalizirajućih tvari ultrazvučnim djelovanjem na matičnu otopinu može značajno utjecati na nukleaciju, rast kristala te aglomeraciju tijekom procesa koji definiraju granulometrijska svojstva produkta.

U ovom radu će se sagledati utjecaj veličine radijalnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješala, na granulometrijska svojstva kristala borakasa (dinatrijevog tertraborat dekahidrata) u procesu šaržne kristalizacije sa i bez ultrazvučnog djelovanja. Ispitivanja će se za tri zadana promjera miješala provoditi pri brzini vrtnje miješala koja će osigurati stanje potpune suspenzije kristala, tzv. kritičnoj brzini vrtnje. U sustavima s ultrazvučnim djelovanjem amplituda snage ultrazvuka će biti konstantna i iznositi će 20 %.

Boraks je sol koja se u velikim količinama koristi u različitim granama industrije. Da bi se dobili kristali boraksa za različite industrijske potrebe s obzirom na oblik, veličinu i raspodjelu veličina, uz minimalne troškove, potrebno je poznavati utjecaj procesnih uvjeta i na raspodjelu veličina kristala tijekom i na kraju procesa njegove kristalizacije.

1. OPĆI DIO

1.1. KRISTALIZACIJA

Kristalizacija je proces ugradnje atoma ili molekula iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze u kristalnu rešetku, ali također predstavlja najstariju jediničnu operaciju separacije u procesnom inženjerstvu. Mogućnost dobivanja čvrstog proizvoda definiranih karakteristika ogromna je prednost ovog procesa, a činjenica da je kristalizacija jedna od najjeftinijih jediničnih operacija čine ju najkorištenijom operacijom za dobivanje čvrstih proizvoda visoke čistoće^{1,2}.

Da bi kristalizacija započela potrebno je sustav prevesti u stanje neravnoteže, tj. u stanje prezasićenosti. Dakle, prezasićenost predstavlja pokretačku silu kristalizacije, a kako se prezasićenost postiže na različite načine to se direktno odražava na načina provedbe ove operacije, te se razlikuje³:

- kristalizacija hlađenjem matične otopine u kojoj topljivost soli raste s porastom temperature,
- kristalizacija isparavanjem otapala,
- vakuum kristalizacija koja predstavlja kombinaciju dviju već spomenutih postupaka,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizacija izoliranjem, odnosno dodavanjem drugih tvari koje sadržavaju zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- kristalizacija uz kemijsku reakciju, tzv. precipitacija,
- kristalizacija iz talina te
- kristalizacija u gelu.

Navedeni procesi kristalizacije se provode u uređajima koji se nazivaju kristalizatori, a bez obzira na način provedbe, proces se odigrava kroz nekoliko faza: postizanje prezasićenosti otopine, nukleacija i rast kristala⁴.

1.1.1. Prezasićenost matične otopine

Za kontrolu procesa kristalizacije potrebno je poznavanje termodinamičkog stanja matične otopine. Općenito, otopina predstavlja homogenu smjesu dviju ili više komponenata koje su pomiješane u stanju molekulske disperzije. Pri tome je otapalo komponenta zastupljena u većoj količini, dok se ostale komponente nazivaju otopljenim tvarima. Topljivost se definira kao maksimalna količina tvari koja se može otopiti u određenoj količini otapala pri nekoj temperaturi, a otopina dobivena pri takvim uvjetima naziva se zasićenom⁵. Kada je količina tvari otopljene u otopini veća od one koja odgovara topljivosti, takva otopina je prezasićena. Pri procesu kristalizacije vrlo je bitno poznavanje razine prezasićenosti. Osnovni načini izražavanja prezasićenosti su sljedeći^{2,6}:

- a) apsolutna prezasićenost, Δc :

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

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

- b) stupanj zasićenosti otopine, S , koji predstavlja omjer koncentracije otopine zasićene pri T_s i ravnotežne koncentracije:

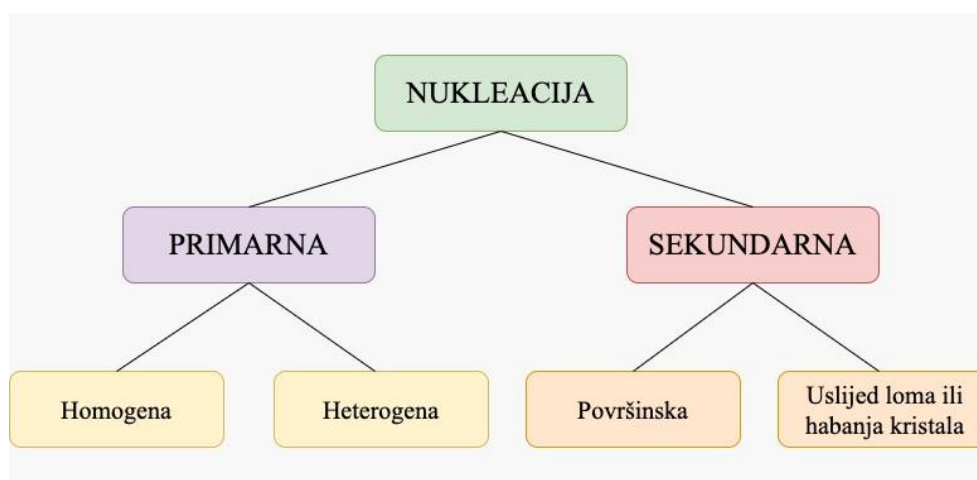
$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2)$$

- c) relativna prezasićenost otopine, σ , koja je definirana omjerom apsolutne prezasićenosti i topljivosti pri istoj temperaturi:

$$\sigma = \frac{(c-c^*)}{c^*} = S - 1 \quad (3)$$

1.1.2. Nukleacija

Nastanak malih kristala unutar prezasićene otopine naziva se nukleacija, a jedinice koje pri tom nastaju nazivaju se nukleusi. Glavna podjela nukleacije je na primarnu i sekundarnu, a osnovni mehanizmi nukleacije prikazani su na Slici 1. Primarna se dijeli na homogenu (pri kojoj se nukleusi stvaraju u ultračistoj otopini) i heterogenu (nukleusi nastaju u otopini u kojoj je prisustvo kontaminirajućih, odnosno stranih čestica induciralo proces nukleacije).^{13,14}



Slika 1. Osnovni mehanizmi nukleacije.

Pri primarnoj homogenoj nukleaciji ioni ili molekule unutar prezasićene otopine neprestano se udružuju čineći veće ili manje nakupine osnovnih molekula. Nastale nakupine su nestabilne i nalaze se u dinamičkoj ravnoteži s ionima odnosno molekulama u otopini te lako disociraju. Rastuća nakupina može doseći tzv. kritičnu veličinu i prerasti u stabilan nukleus koji ima sposobnost spontanog nastavka rasta^{2,6}.

Brzina primarne nukleacije definirana je jednačbom Arrheniusovog tipa:

$$B_n = A \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k \cdot T}\right) \quad (\text{br. m}^{-3} \text{ s}^{-1}) \quad (4)$$

gdje je A faktor čija teorijska vrijednost iznosi oko 10^{27} nukleusa $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$, k je Boltzmanova konstanta ($1.38 \cdot 10^{-32} \text{ J K}^{-1}$), dok je T apsolutna temperatura, a ΔG_c , promjena slobodne Gibbsove energije pri nastajanju sferičnog nukleusa kritične veličine.

Osim što utječe na veličinu kritičnog nukleusa, prezasićenost utječe i na brzinu nukleacije, što se može opisati izrazom:

$$B_n = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (5)$$

gdje je γ napetost površine na granici faza kristal-matična otopina, V_m molekularni volumen, dok je S prezasićenost matične otopine.

Iz *jednadžbe 5* se uočava da brzina primarne homogene nukleacije raste porastom stupnja zasićenosti i temperature te smanjenjem napetosti površine na granici faza kristal-matična otopina.

Heterogena primarna nukleacija je mnogo češći mehanizam nukleacije od homogene. Javlja se na granicama faza čvrsto-kapljevito, najčešće na površinama nečistoća, stjenkama i razbijalima virova kristalizatora i sl. Naime, zbog prisutnosti stranih čestica u prezasićenoj otopini smanjuje se energija aktivacije potrebna za početak nukleacije te se ona ovdje zbiva pri nižem stupnju prezasićenosti⁷⁻¹².

Sekundarna nukleacija se zbiva u prezasićenoj otopini u koju se uvodi kristal odnosno cjepivo (površinska nukleacija) ili nastajanjem sekundarnog nukleusa uslijed loma ili habanja kristala do kojeg dolazi pri sudaru kristala s dijelovima kristalizatora te trenja koje se javlja pri optjecanju. Sekundarna nukleacija općenito se događa pri mnogo nižim prezasićenjima (ili podhlađenjima) nego primarna homogena ili čak heterogena nukleacija^{13,14}.

1.1.3. Rast kristala

Rast kristala niz je procesa kojima se ioni/molekule iz matične otopine ugrađuju u površinu kristala, uzrokujući povećanje njegove veličine. Ovi procesi se mogu sažeti u četiri koraka:

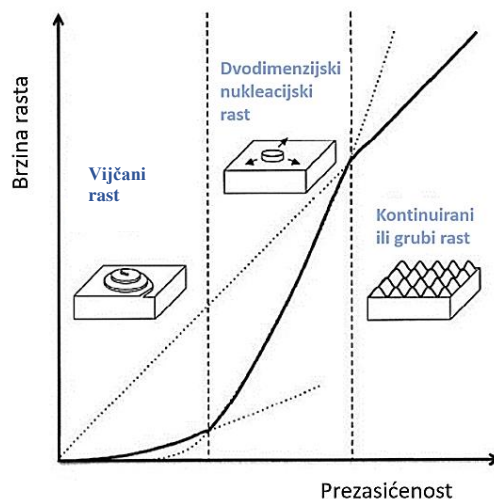
- 1) prijenos iona/molekula atoma iz otopine kroz difuzijski granični sloj, tzv. difuzija,
- 2) adsorpcija iona/molekula na površinu,
- 3) gibanje iona/molekula po površini te
- 4) ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku na rubovima ili pregibima.

Prvi korak predstavlja prijenosni proces, dok su koraci 2-4 površinski procesi (i mogu uključivati još nekoliko podkoraka). Budući da se navedeni koraci obično odigravaju slijedno, najsporiji korak će kontrolirati ukupni proces rasta kristala. Stoga rast kristala može biti kontroliran prijenosom tvari (kada je korak 1 najsporiji) ili površinski kontroliran (kada su koraci 2–4 sporiji)¹⁵.

S obzirom na načine ugradnje iona u kristalnu rešetku rast se može odigravati na nekoliko načina¹¹:

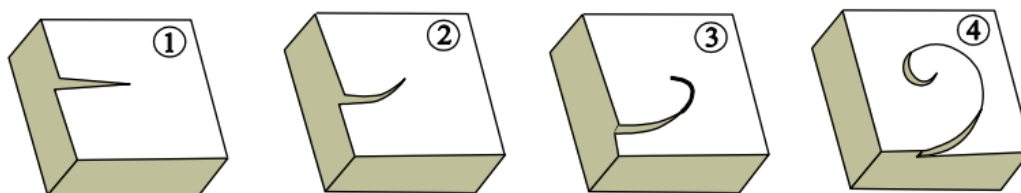
- vijčani rast (engl. *spiral growth*),
- dvodimenzijски nukleacijski rast (engl. *two-dimensional (2D) and nucleation growth*),
- kontinuirani ili hrapavi rast (engl. *continuous or rough growth*),

Koji od navedenih načina rasta kristala će dominirati ovisi o prezasićenosti otopine. Pri niskoj prezasićenosti dominira spiralni rast kristala na glatkoj kristalnoj površini. Nakon postizanja tzv. kritične prezasićenosti (koja inducira nukleaciju) pojavljuje se na površini kristala tzv. dvodimenzijски nukleacijski rast, tj. lateralni rast nukleusa na površini. Daljnim povećanjem prezasićenosti, na hrapavoj površini, prevladava mehanizam hrapavog rasta (Slika 2) zbog kojeg se površina transformira iz glatke u hrapavu.¹⁵



Slika 2. Mehanizmi rasta kristala u ovisnosti o prezasićenosti.

Vijčani rast kristala započinje na površini uslijed postojanja defekata (dislokacija) kristalne rešetke. Naime, plohe kristala rijetko su savršene te svaki kristal sadrži određeni broj dislokacija na površini⁸.

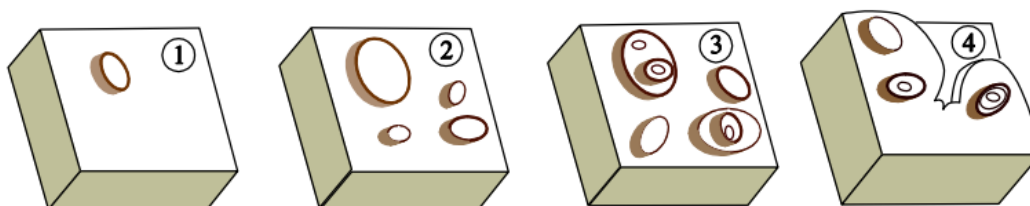


Slika 3. Ilustracija koraka vijčanog rasta kristala uslijed dislokacije¹⁶.

Do ovakvog rasta doći će onda kad dislokacije osiguravaju energetski povoljnije procese za integraciju nove molekule u rešetku¹⁷. Budući da unutarnji dijelovi sloja (stepenice) rastu radijalno većom brzinom od rubnih, rast se odvija rotacijom stepenice na početnoj dislokaciji¹⁶.

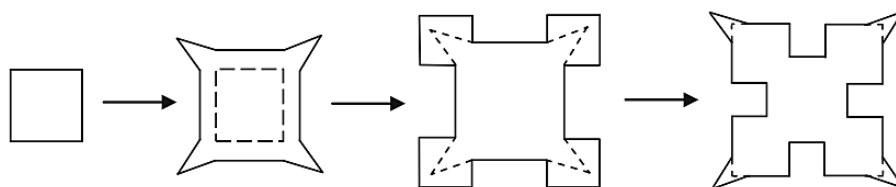
Pri prezasićenosti većoj od potrebene za vijčani rast, zbog snižene slobodne Gibbsove energije, moguć je rast kristala i na ravnoj kristalnoj površini bez dislokacije. Tada se odigrava sponatno „nastajanje i širenje nukleusa” (engl. *birth and spread*), odnosno tzv. *dvodimenzijski nukleacijski rast kristala*. Naime, pri dvodimenzijском nukleacijskom rastu, nastali nukleus raste šireći se sve do rubova kristalne površine te se sloj završi prije

ponovne pojave površinske nukleacije (mononuklearni rast). Međutim s porastom prezasićenosti, brzina površinske nukleacije raste, a kritična veličina nukleusa opada pa dvodimenzijski nukleacijski rast kristala prelazi u mehanizam hrapavog rasta. Tada istodobno nastajaju više nukleusa koji se šire te se slojevi dovršavaju uslijed njihovog srastanja (Slika 4)¹⁶.



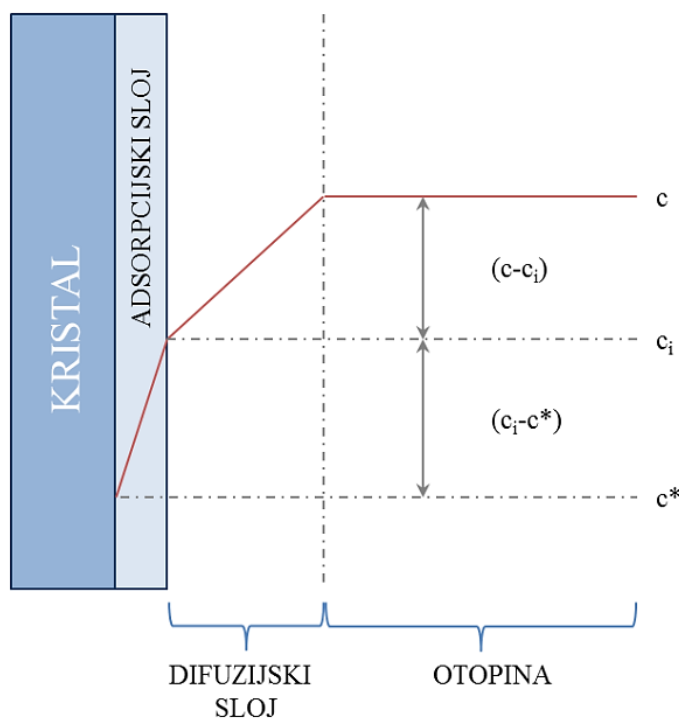
Slika 4. Ilustracija mehanizma dvodimenzijskog nukleacijskog rasta ¹⁶.

Hrapavi rast može se pojaviti ako je okolina (npr. prezasićenost, temperatura, itd.) takva da se adsorpcija i ugradnja iona/molekula na mjestima pregiba i stepenicama odigrava spontano. Kod ovog načina rasta, difuzija je ograničavajući korak, budući da će se svaka molekula otopljene tvari koja dođe na površinu lako ugraditi u kristalnu rešetku. Kada je prezasićenost velika, novi slojevi formirani na rubovima i uglovima kristala, mogu stršiti u otopinu (Slika 5). To rezultira nastajanjem kristala dendritičnih morfologija u kojima nastali kristali nalikuju stablu s mnogo grana, tzv. dendriti¹⁶. Ovakav rast se može odigravati i nakon nukleacije kada je prezasićenost visoka. U tom slučaju kako se rast kristala nastavlja i prezasićenost opada, prostori između krakova dendrita se popunjavaju i na kraju nastaju ravne površine. Na takvim ravnim plohama se tada može odvijati spiralni rast⁸.



Slika 5. Dendritski rast⁸.

Za detaljan opis kinetike rasta kristala danas je najčešće korištena *difuzijsko – integracijska teorija* koja rast kristala sagledava kroz dvije faze. U prvoj fazi dolazi do prijenosa (prijelaza) molekula ili iona otopljene tvari iz mase otopine do površine rastućeg kristala, a u drugoj fazi pristigle molekule ili ioni se ugrađuju u kristalnu rešetku. Ova dva procesa zbivaju se pod utjecajem potpuno različitih pokretačkih sila¹¹.



Slika 6. Shematski prikaz prijenosa tvari prema difuzijsko – integracijskoj teoriji¹⁹.

Prva faza opisuje se izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A c (c - c_i) \quad (\text{prijelaz tvari}) \quad (6)$$

gdje k_d predstavlja koeficijent prijelaza tvari koji je određen difuzivnošću tvari i debljinom difuzijskog graničnog sloja ($k_d = D/\delta$), A_c površinu kristala, dok $(c - c_i)$ predstavlja pokretačku silu prvog koraka (razliku koncentracija otopljene tvari u masi otopine, c , i na granici adsorpcijskog sloja, c_i).

Ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku, obično se opisuje izrazom:

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

gdje je k_r konstanta brzine procesa ugradnje ili integracije, vrijednost i je između 1 i 2, a pokretačka sila je prikazana razlikom koncentracija otopljene tvari adsorpcijskog sloja, c_i , i koncentracije zasićene otopine uz površinu kristala, c^* .

Zbog nemogućnosti određivanja vrijednosti c_i , taj član se eliminira uvođenjem "ukupne" pokretačke sile, $c - c^*$, tako da jednačba za rast kristala poprima oblik:

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

gdje K_G predstavlja koeficijent ukupnog rasta kristala, ($\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}$), dok je g red ukupnog rasta kristala.

1.1.4. Starenje taloga

Nakon završenog procesa rasta kristala slijedi starenje taloga, do kojeg dolazi zbog niza fizikalno-kemijskih promjena kristala u matičnoj otopini što rezultira smanjenjem slobodne Gibbsove energije¹⁹.

Navedene promjene uključuju:

- flokulaciju koja obuhvaća agregaciju, koagulaciju i aglomeraciju,
- Ostwaldovo zrenje (tj. rast krupnijih kristala na račun otapanja sitnijih)
- transformaciju nestabilnih u stabilne kristalne oblike.

1.2. RASPODJELA VELIČINA ČESTICA

Jedno od važnijih fizikalnih svojstava čestica je njihova veličina. Određivanje veličine i raspodjele veličina čestica je bitno pri utvrđivanju ishoda proizvodnog procesa te same kvalitete proizvoda. Različitost u raspodjeli veličina čestica može utjecati na svojstva kao što su brzina kemijske reakcije, brzina otapanja, stabilnost suspenzije, izgled, viskoznost i sl²⁰.

Raspodjela veličina čestica se može odrediti različitim metodama, a najčešće korištene metode granulometrijske analize su metoda prosijavanjem, laserskom difrakcijom te mikroskopiranjem².

- **Granulometrijska analiza prosijavanjem** ili analiza pomoću sita je najbrža i najpogodnija metoda za razdvajanje čestica unutar uskih granica. Pogodna je za određivanje veličina čestica u granicama od 44 μm do 1000 μm . Tijekom prosijavanja, sita se podvrgavaju oscilacijskom djelovanju mehaničke tresilice pri čemu čestice prolaze kroz otvore na situ i zaustavljaju se onda kada je njihov promjer veći od otvora određenog sita. Općenito se smatra da ne postoji točno definirano vrijeme potrebno za potpuno prosijavanje, ali se prihvatilo mišljenje da je optimalno vrijeme prosijavanja ono nakon kojeg se masa uzorka na sitima značajnije ne mijenja²⁰.
- **Mikroskopska metoda određivanja veličine čestica** je pogodna za određivanje veličina čestica manjih od 0,005 mm. Obično se izvodi na optičkom mikroskopu i/ili optičkoj lupi za veće ili elektronskom za finije čestice. Prednost ove metode je što se osim veličine čestice može istodobno utvrditi i oblik analizirane tvari. Uzorci čestica se mogu mjeriti direktno kroz baždareni objektiv ili fotografiranjem uzorka te naknadnim mjerenjem čestica primjenom odgovarajućeg programskog paketa za mjerenje veličina čestica. Određivanje veličine čestica s fotografija manje je zamorno, a rezultati su se pokazali preciznijim²⁰.
- **Određivanje raspodjele veličina čestica metodom laserske difrakcije** oslanja se na činjenicu da će čestice prolazeći kroz lasersku zraku raspršiti svjetlo pod kutom koji je direktno proporcionalan njihovoj veličini. Ova metoda primjenjuje Mie-ovu

teoriju raspršenja koja transformira podatke o svjetlosti u podatke o veličini čestica. Koristeći poluvodičku lasersku diodu, uređaj emitira svjetlost definirane valne duljine te uslijed interakcije laserskog snopa s česticama unutar mjerne ćelije svjetlost se raspršuje i detektira na silicijskoj foto-diodi. Digitalni signali koji odgovaraju intenzitetu raspršenog svijetla koriste se za izračunavanje raspodjele veličina čestica²⁰.

Rezultate granulometrijske analize najčešće se predočava funkcijom gustoće raspodjele ili kumulativnom funkcijom raspodjela te veličinama koje karakteriziraju neko prosječno svojstvo kolektiva čestica:

- **Funkcija gustoće raspodjele, $q_r(x_i)$** , odnosno diferencijalni oblik količinske raspodjele ovisi o srednjoj veličini frakcije, odnosno o intervalu veličina. Funkcija $q_r(x_i)$ predstavlja volumni udio pojedine veličine čestice iz intervala dx , a definirana je kao:

$$q_3(x_i) = \frac{V(x_i)}{V_{uk}} \frac{dV}{dx} \quad (9a)$$

gdje je $V(x_i)$ volumen čestica pojedine klase u ukupnom volumenu, V_{uk} , kojeg zauzimaju čestice, dx je širina veličinskog intervala, odnosno raspon veličina čestica u pojedinoj veličinskoj frakciji.

Tip raspodjele može biti brojčani, volumni ili maseni, a o kojem tipu raspodjele se radi ukazuje indeks r u izrazu 9. Masenu ili volumnu raspodjelu označava broj $r=3$, dok je za brojčanu $r=0$. Kao što se iz izraza (9a) može vidjeti radi se o volumnoj raspodjeli.

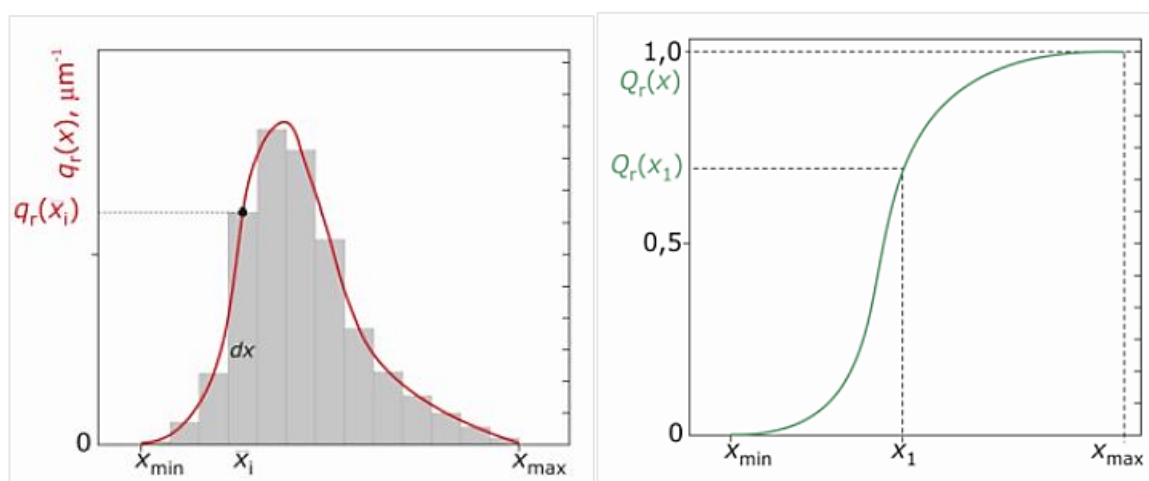
U slučaju masene raspodjele umjesto volumena čestica $V(x_i)$ pojedine klase u ukupnom volumenu, V_{uk} , sagledava se masa čestica $m(x_i)$ pojedine klase u ukupnoj masi čestica, m_{uk} .

$$q_3(x_i) = \frac{m(x_i)}{m_{uk}} \frac{dm}{dx} \quad (9b)$$

- **Kumulativna funkcija raspodjele**, $Q_r(x_i)$, u ovisnosti o veličini čestica (x_i) ili srednjoj veličini frakcije, predstavlja sumu volumnih udjela svih veličinskih frakcija koje su manje od veličine, x_i te se određuje izrazom:

$$Q_r(x_i) = \sum \frac{V(x_i)}{V_{uk}} \quad (10)$$

Vrijednosti $Q_r(x_i)$ nalaze se u području od 0 do 100 %. Matematički to znači, da integracija funkcije $q_3(x_i)$ za sve veličine čestica x_i iznosi 1, odnosno 100 %. Kumulativna funkcija raspodjele, $Q_r(x_i)$, na Slici 7 (desno) predstavlja krivulju u obliku slova S.



Slika 7. Funkcija gustoće raspodjele (lijevo) i kumulativna funkcija (desno).

Na temelju podataka o funkciji gustoće raspodjele i kumulativnoj funkciji raspodjele moguće je odrediti sljedeće veličine:

- **Mod raspodjele** (engl. *mode*) koji predstavlja veličinu čestice koja je najzastupljenija u promatranom kolektivu i predstavlja maksimum funkcije gustoće raspodjele.
- **Medijan raspodjele**, x_{50} , (engl. *median*) predstavlja veličinu čestice od koje je 50 % manjih (odnosno većih) u sustavu, a određuje se iz kumulativne funkcije.
- **Srednji volumni (ili maseni) promjer čestica**, x_{sv} (x_{sm}) (engl. *volume (weight)*)

mean diameter), se definira izrazom:

$$x_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^N \varphi(x_i) \cdot \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_3(x_i)} \quad (11)$$

- **Parametar raspršenosti ili standardna devijacija, σ_a** , ukazuje koliko je prosječno odstupanje od srednjeg volumnog ili masenog promjera čestica, a određuje se prema izrazu:

$$\sigma_{dv} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_{sv})^2 \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_3(x_i)}} \quad (12)$$

- **Koeficijent varijacije (CV)** (engl. *coefficient of variation*), poznat i kao relativna standardna devijacija, predstavlja omjer standardne devijacije i srednjeg promjera čestica, a izražava se u postocima:

$$CV = \frac{\sigma}{x_{sv}(x_{sm})} \times 100 \quad (13)$$

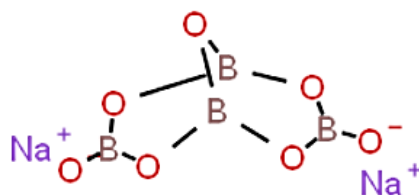
- **Specifična površina** (engl. *specific surface area – S. p. Area*) koja predstavlja ukupni vanjski volumen čestica, može se izračunati iz podataka raspodjele veličina čestica:

$$S.P. = \frac{6}{\psi_{Wa} \cdot \rho} \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{q_3(x)}{x} dx \quad (14)$$

gdje je *S.P.* specifična površina izražena po volumenu kristala ($m^2 m^{-3}$), ρ_c je njihova gustoća dok je ψ_{Wa} Wadellov faktor sferičnosti.

1.3. BORAKS

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), tj. boraks, je mineral i sol borne kiseline koji nastaje isparavanjem slanih jezera ili kao nusprodukt pri vađenju boratnih ruda²¹. Kemijsku strukturu mu karakterizira prisutnost aniona koji se sastoje od BO_3 i BO_4 grupa. Boraks kristalizira tvoreći velike monoklinske prozirne kristale koji mogu biti bezbojni ili slabo plavkasti, odnosno zelenkasti. Zbog prisutnosti vode u strukturi je polupropustan za svjetlost, ali kako voda s vremenom isparava razvija bijelu boju²².



Slika 8. Struktura boraksa²³.

Budući da je boraks sol čija topljivost raste s porastom temperature, danas se proizvodi postupkom šaržne prekrizacije hlađenjem rude tinkala ili kontroliranom vakuum kristalizacijom iz rude kernita²⁴. Također, boraks se izravno taloži u sušnim područjima isparavanjem vode u isprekidanim jezerima zvanima "playa". Ta jezera nastaju samo tijekom kišnih perioda u bezvodnim područjima slijevanjem voda s obližnjih planina. Koncentracija bora u tim jezerima je velika te prilikom njihovog presušivanja tijekom sušnih razdoblja formiraju se kristali boraksa ili drugi minerali bora²⁵. Komercijalno najvažnija prirodna nalazišta boraksa su u Kaliforniji, Turskoj, Čileu, Tibetu i Rumunjskoj²⁶.

Boraks se koristi u proizvodnji optičkog i tvrdog stakla, kao otapalo u metalurgiji za metal-oksidne troske, kao fluks za zavarivanje i lemljenje te kao gnojivo za poljoprivredni uzgoj hrane. Također se koristi i kao dodatak sapunu, sredstvo za čišćenje te kao antiseptik u medicini. Zbog niske topljivosti, boraks se koristi kao omekšivač vodene otopine, za pripremu glazure za keramiku, učvršćivanje fitilja za svijeće, a značajnu primjenu ima i u kozmetici²⁷.

1.4. ULTRAZVUK

Zvučni valovi frekvencija viših od onih koje čovjek čuje nazivaju se ultrazvukom. To je područje longitudinalnih titraja frekvencija od 20 kHz, dok gornja granica ultrazvučne frekvencije nije precizno definirana^{28,29}.

Ultrazvuk visokog intenziteta može se generirati na različite načine: pokretanjem kapljevine, mlazom plina ili pomoću električne energije. U slučaju korištenja električne energije, generator pretvara napon istosmjerne struje u visoke frekvencije od cca. 25 kHz električne energije. Pomoću ultrazvučnih pretvarača električna ili mehanička energija se pretvara u energiju zvuka. Takvi elektroakustični sustavi su uglavnom piezoelektrični ili rijetko magnetostriksijski pretvornici³⁰⁻³².

Piezoelektrični kristali se u promjenjivom električnom polju šire i skupljaju. Tijekom privlačenja polariziranih molekula dolazi do pojave mehaničkih vibracija koje se pojačavaju na pojačalu te se ultrazvučni valovi emitiraju u medij preko sonde. Piezoelektrični materijali imaju i svojstvo deformacije prilikom izloženosti električnom polju, što se naziva obrnuti piezoelektrični efekt. Piezoelektrični efekt se pojavljuje u materijalima koje pronalazimo u prirodi kao što su kvarni kristal, turmalin te natrij kalij tartarat koji se najčešće koriste pri izradi elektromehaničkih pretvarača. Piezoelektrični pretvarači trenutno su najčešće korišteni u sonokristalizaciji³⁰⁻³².

Magnetostriksijski efekt je pojava pri kojoj se pod utjecajem magnetskoga polja mijenja duljina tijela načinjenih od feromagnetičnih materijala. Uzrok magnetostriksije je promjena kristalne rešetke feromagnetičnog materijala pod utjecajem magnetskoga polja jer se njezini dijelovi nastoje postaviti u smjeru djelovanja magnetskoga polja. Pojava magnetostriksije koristi se u tehnici za produkciju ultrazvuka pomoću magnetostriksijskih rezonatora³³.

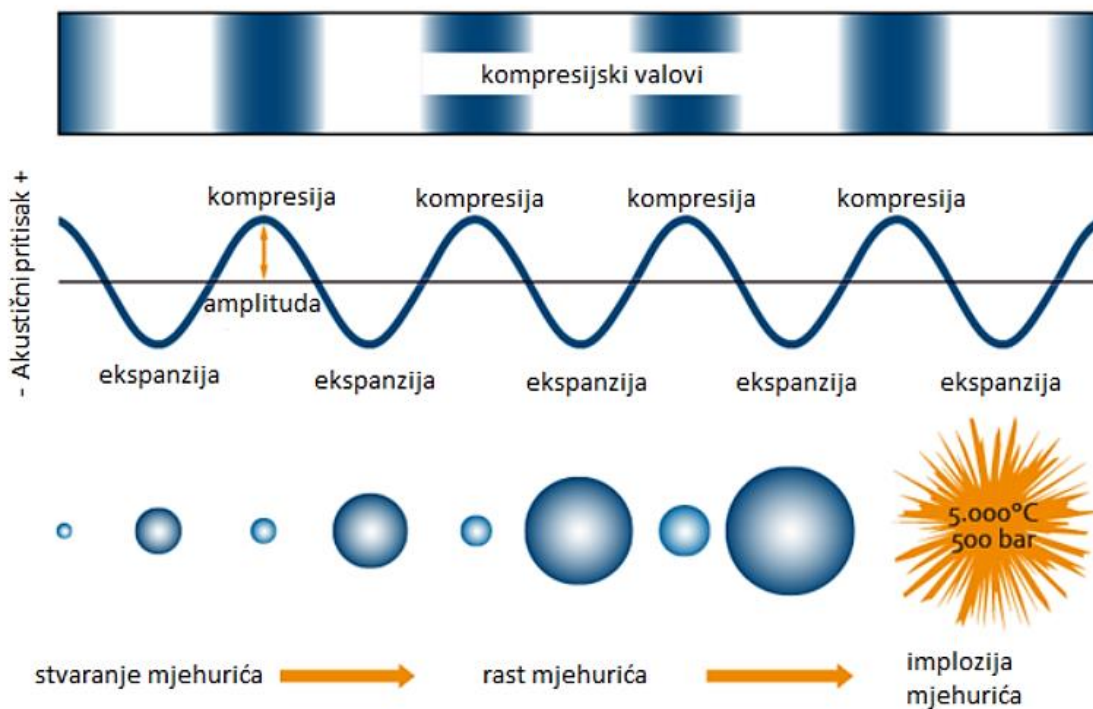
Uspoređujući ova dva najčešće korištena pretvarača, piezoelektrični su 95 % učinkovitiji jer mogu djelovati u cijelom zvučnom području. Takvi pretvarači su mali, lagani i jeftini te osiguravaju bolju elektromagnetsku pretvorbu. Nedostaci ovakvih

pretvarača su manja trajnost budući da se piezoelektrični materijal s vremenom troši, dok stvorena vibracijska energija s vremenom postaje sve slabija³⁴.

1.4.2. Ultrazvučna kavitacija

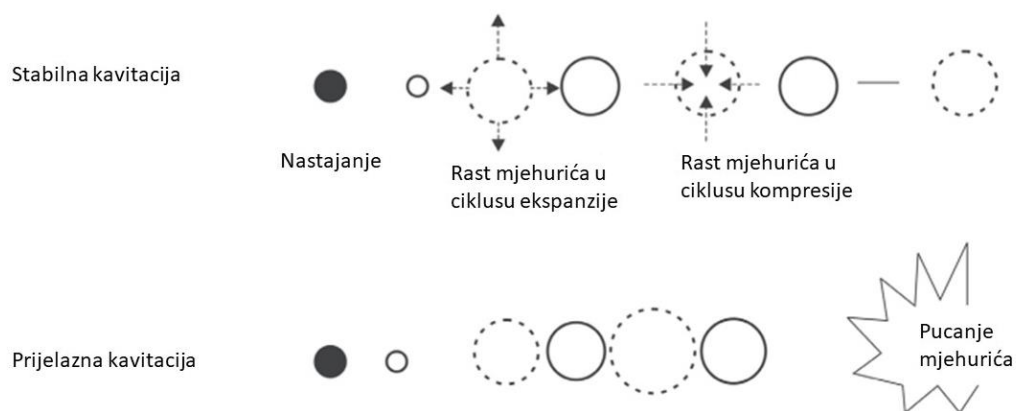
Ultrazvučni valovi se šire kroz bilo koju tvar, bez obzira na agregatno stanje. Kretanje vibrirajućeg tijela (izvor zvuka) prenosi se na molekule medija, od kojih svaka prenosi gibanje susjednoj molekuli prije nego što se vrati u približno prvobitni položaj. Ultrazvučni longitudinalni valovi tijekom svog prolaska kroz kapljevit medij dovode do stvaranja područja promjenjivih tlakova, odnosno područja kompresije i ekspanzije tlaka^{35,36}. Dakle, medij kroz koji se ultrazvuk širi doživljava izmjenične cikluse akustičnog tlaka. U kapljevitini, ciklus ekspanzije proizvodi negativni tlak koji udaljava molekule jedne od drugih. Ako je intenzitet ultrazvuka dovoljno visok, ciklus ekspanzije može stvoriti mjehuriće ili šupljine u kapljevitini. Teorijski negativni tlak potreban za stvaranje šupljine u vodi je reda veličine nekoliko stotina atmosfera. Međutim, eksperimentalno je dokazano da je stvarni potrebni tlak mnogo niži od teorijske vrijednosti zbog prisutnosti nečistoća, otopljenih plinova i čestica u vodi. Proces u kojem dolazi do nastajanja, rasta i implodije mjehurića naziva se "kavitacija" (Slika 9)³⁷⁻³⁹. Naime, mjehurić nakon što nastane, oscilacijski raste uslijed apsorpcije energije dovedene ultrazvukom. U određenom trenutku mjehurić implodira nakon što više ne može učinkovito apsorbirati energiju ultrazvuka. Brza adijabatska kompresija plinova i para unutar mjehurića proizvodi ekstremno visoke temperature i tlakove³⁵.

Tijekom ovog procesa može doći do stvaranja radikala, generiranja udarnih valova i mikromlaznica, nastajanja lokalnih žarišta visokog tlaka (do 200 MPa ili 2000 bara) i temperature (do 6000 K) te mikromiješanja. Ovi učinci kavitacije mogu utjecati na termodinamiku ili kinetiku određenog procesa. Prisutnost udarnih valova i mikromlaznica dovode do intenziviranja miješanja koje može uzrokovati površinsku eroziju, poput udubljenja ili habanja, ili čak lomljenja površine. Unutar kavitirajućeg mjehurića, isparene molekule mogu se podvrgnuti homolitičkom cijepanju, zbog ekstremnih uvjeta visoke temperature (i tlaka)⁴⁰.



Slika 9. Prikaz ultrazvučne kavitacije³⁹.

S obzirom na stabilnost mjehurića razlikuju se stabilna i prijelazna kavitacija pri kojoj dolazi do implozije mjehurića (Slika 10).



Slika 10. Stabilna i prijelazna kavitacija⁴¹.

1.4.3. Sonokristalizacija

Sonokristalizacija je naziv koji se koristi za kristalizaciju uz djelovanje ultrazvuka. Posljednjih godina bilježi povećanu primjenu jer su eksperimentalne tehnike značajno napredovale te je do sada dokazano da ultrazvuk može biti vrlo koristan alat za poboljšanje svojstava konačnog proizvoda^{42,43}.

S obzirom na to da se o mehanizmima djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije još uvijek raspravlja i teško je pronaći objedinjeni zaključak, predloženo je nekoliko mogućih teorija koje ga objašnjavaju, a koje se temelje na prethodno opisanoj ultrazvučnoj kavitaciji.

Prva teorija segregacije (engl. *segregation theory*) objašnjava složeni mehanizmi koji stoje iza primjene ultrazvuka u kristalizaciji. Temelji se na fenomenu difuzije tlaka, odnosno mehaničkim efektom koji je obično uzrokovan visokim gradijentom tlaka. On se može objasniti analizom kapljevine koja sadrži čestice različitih veličina i gustoća. Kapljevine se uzgibava ako se unutar nje izazove razlika tlakova. Pojava gibanja će uzrokovati segregaciju suspendiranih čestica: veće i teže čestice će se kretati s kapljevnom zbog sile inercije, dok će manje i lakše čestice lebdjeti jer njihova sila uzgona nadilazi silu inercije. Slično tome, pri primjeni ultrazvuka, kada u sustavu nastaju kavitirajući mjehurići, budući da su molekule otopljene tvari male, tj. nakupine niske gustoće, kavitirajući mjehurić ih ne odbacuje nego one ostaju blizu površine mjehurića. Molekule se počinju nakupljati na površini mjehurića čime se povećava vjerojatnost njihovog susreta. Kada dostignu kritičnu veličinu, tj. postanu čestice visoke gustoće, odvajaju se s površine rastućeg mjehurića u masu. Na ovaj način mjehurići iniciraju nastanak kritičnog nukleusa pri nižoj prezasićenosti jer je kritična slobodna Gibbsova energija (ΔG_{krit}) potrebna za početak nukleacije reda 10^{-3} J, dok je pri klasičnoj kristalizaciji kritična slobodna Gibbsova energija reda 10^{-20} J⁴³.

Druga teorija je teorija žarišnih točaka (engl. *hot spot theory*) prema kojoj se nukleacija odvija u tzv. vrućim zonama koje nastaju zbog koncentriranja kinetičke energije u mjehuriću koji implodira ili pak zbog naglog hlađenja koje slijedi nakon implozije. Zabilježene temperature u vrućim zonama iznose više od 5000 K u plinskoj fazi, a u

kapljevitoj fazi 2000 K. Brzine hlađenja su reda veličine 10^9 K/s što ima značajnu ulogu u lokaliziranom porastu prezasićenosti matične otopine, a time i na pojavu nukleacije⁴⁴.

Osim dviju opisanih teorija razvijaju se također i druge teorije koje su usredotočene na isparavanje na površini rastućeg mjehurića te na prisutnost električnog naboja na granici faza.

1.4.4. Utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije

Dokazano je da ultrazvuk utječe na veličinu kristala, raspodjelu veličina kristala te morfologiju. Također djelovanje ultrazvuka pri procesu kristalizacije značajno smanjuje vrijeme indukcije jer energija dovedena ultrazvukom pomaže pri savladavanju energetske barijere nukleacije. Primjećuje se ranija pojava nukleacije zbog kavitacije što rezultira stvaranjem mnogo malih kristala te poboljšano mikroskopsko miješanje što ubrzava difuziju ili smanjuje aglomeraciju čestica. Mikroskopsko miješanje smanjuje širinu metastabilne zone što znači da se kristalizacija može dogoditi na nižim razinama prezasićenosti i na višim temperaturama. Povećana je također i brzina rasta kristala jer ultrazvučno zračenje povećava prijenos mase otopljene tvari na površinu kristala. Ultrazvuk također osigurava ujednačenost, tj. homogenizaciju otopine uslijed mikromiješanja. Kod sonokristalizacije svi važniji parametri se mogu precizno kontrolirati te ona omogućuje visoku ponovljivost rezultata^{35,45,46}.

1.5. SUSPENDIRANJE

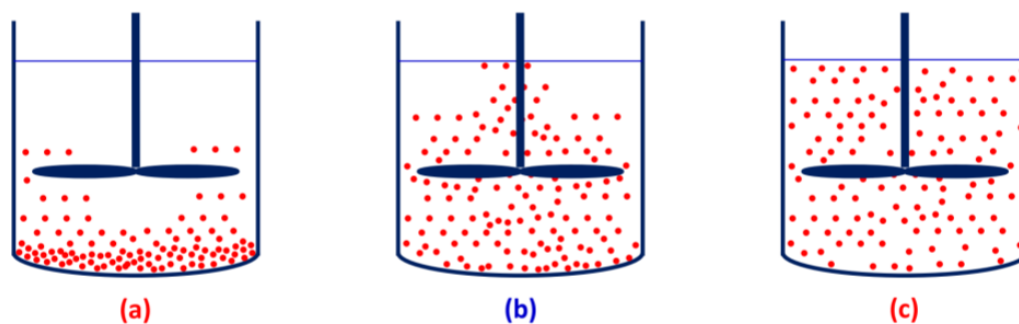
Miješanje u sustavima čvrsto-kapljevito koristi se za dispergiranje aglomerata, zadržavanje čvrstih čestica u suspenziji, miješanje različitih čvrstih čestica i koloida u kapljevini, itd. Cilj miješanja je učinkovito proizvesti homogenu smjesu u smjeru što manje potrošnje vremena i energije⁴⁷. U operacijama kao što je kristalizacija potrebno je suspendirati čvrste čestice u kapljevini relativno niske viskoznosti. To se može postići u posudama s mehaničkim miješanjem gdje se miješalica koristi za sprječavanje taloženja čvrstih tvari i osiguravanje uvjeta za dobar prijenos tvari između čvrste i kapljevite faze i/ili kemijske reakcije. Ako se miješanje zaustavi, čvrste tvari će se taložiti ili isplivati na površinu, ovisno o relativnoj gustoći čvrste i kapljevite faze⁴⁸. Stoga se razlikuju sedimentirajuće čestice (koje imaju veću gustoću od kapljevine) i plutajuće čestice (koje imaju manju gustoću od kapljevine u kojoj trebaju biti suspendirane)¹⁹.

U posudi definiranih karakteristika, povećanjem brzine vrtnje miješala postiže se različita kvaliteta izmiješanosti čvrstih čestica u kontinuiranoj fazi pri čemu se razlikuju stanja djelomične ili nepotpune, potpune i homogene (ujednačene) suspenzije te stanje koje se nalazi između potpune i homogene suspenzije, a naziva se intermedijalna suspenzija (Slika 11)⁴⁹.

- a) *Nepotpuna suspenzija* (Slika 11 a) se može opisati kao stanje pri kojem se sve čvrste čestice gibaju po dnu posude, a samo djelomično su dispergirane unutar kontinuirane faze. Budući da su čestice u stalnom kontaktu s dnom posude, njihova površina nije u potpunosti dostupna za kemijsku reakciju ili prijenos tvari i/ili topline. Ovo stanje suspenzije se može tolerirati samo u slučaju otapanja čvrstih tvari velike topljivosti⁵⁰.
- b) *Potpuna suspenzija* (Slika 11 b) se može opisati kao stanje pri kojem su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude, a plutajuće uklonjene s površine kontinuirane faze te kada se i jedne i druge nalaze u stanju gibanja. Tada ni jedna čestica ne ostaje duže od nekoliko sekunda na dnu posude, odnosno na površini kapljevine⁴⁹. Iako ni u ovom slučaju raspored čestica unutar posude nije jednolik, površina čestica je u potpunosti izložena kontinuiranoj fazi zahvaljujući

neprestanom gibanju te je na raspolaganju za kemijsku reakciju i prijenos tvari i/ili topline na granici faza čvrsto-kapljevito. Brzina vrtnje miješala pri kojem je ostvareno stanje potpune suspenzije označava se kao N_{JS} (engl. *just suspended*)⁵⁰.

- c) *Homogena suspenzija* (Slika 11 c) se može opisati kao stanje u kojem su koncentracija čvrstih čestica i raspodjela veličina tih čestica konstantne u cijelom volumenu suspenzije. Svako daljnje povećavanje brzine ili snage miješanja neće značajno poboljšati raspodjelu čvrstih čestica. Ovakvo stanje suspenzije je poželjno pri provedbi kontinuiranih procesa gdje je ujednačena koncentracija krutih čestica često zahtijevana u ulaznim i izlaznim tokovima materijala. Na primjer, u kristalizaciji, neujednačena koncentracija krutih čestica može dovesti do neprihvatljivo visokih lokalnih razina prezasićenosti i naknadne neujednačenosti u rastu kristala⁵⁰.



Slika 11. Prikaz stanja suspenzije: a) nepotpuna suspenzija, b) potpuna suspenzija i c) homogena suspenzija⁵¹.

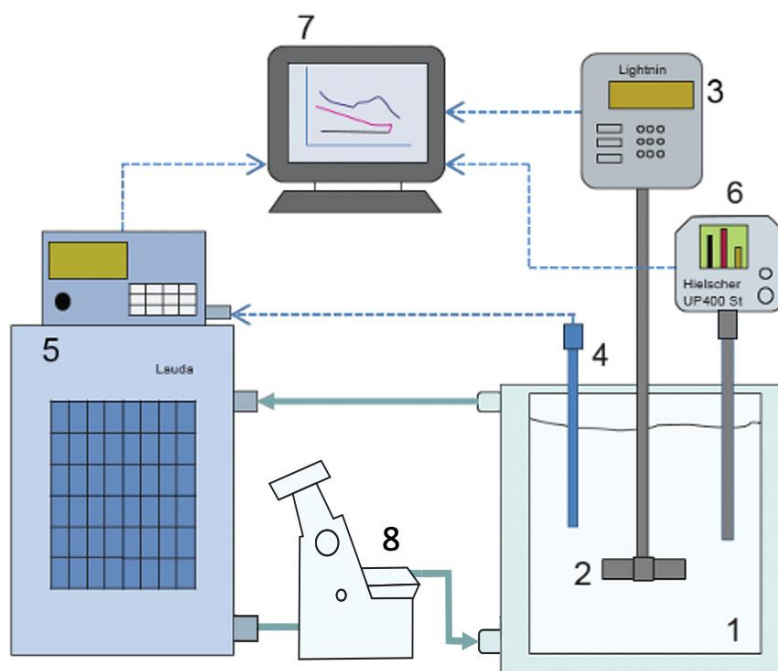
Kao što je već navedeno, minimalna brzina vrtnje miješala pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije čestica, poznata kao N_{JS} , može se odrediti pomoću različitih tehnika i metoda kao što su konduktometrijske, radijacijske i vizualne metode koje moraju biti takve da u što manjoj mjeri ometaju hidrodinamiku sustava te moraju biti brze, reproducibilne i jeftine⁵². Svakako, zbog svoje jednostavnosti i brzine najčešće se primjenjuju vizualne metode, međutim samo pažljivim i iskusnim promatranjem moguće je postići oko 5 % ponovljivosti rezultata za razrijeđenu suspenziju. Nadalje, za korištenje vizualne metode potrebna je prozirna posuda, što je izvedivo za većinu laboratorijskih ispitivanja, ali je

teško izvedivo za posude velikih kapaciteta kada je potrebno koristiti velike količine suspenzije⁴⁹⁻⁵⁵.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Ispitivanje utjecaja promjera miješala na granulometrijska svojstva rastućih kristala boraksa tijekom šaržne kristalizacija sa i bez djelovanja ultrazvuka provodila se u aparaturi prikazanoj na Slici 12.



Slika 12. Aparatura za provedbu eksperimenta.

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

Aparatura se sastoji od staklenog kristalizatora s plaštom unutarnjeg promjera $d_T = 0,15$ m koji omogućava vizualno praćenje stanja suspenzije. Ukupni volumen suspenzije u kristalizatoru je iznosio $2,7$ dm³. Kristalizator je sadržavao četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($\beta/d_T = 1/10$) postavljena pod kutom od 45° kako bi se spriječilo nastajanje zona slabije izmiješanosti. Linearno hlađenje matične otopine provedeno je pomoću termostata *Lauda Proline RP855 C X Edition* s preciznošću mjerenja temperature od $\pm 0,01$ °C. U ovom radu sva ispitivanja su se provodila pri brzini hlađenja matične

otopine od $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$. Miješalica tipa *Lightning Labmaster LIU10F* (Slika 13) osigurala je precizno podešavanje brzine vrtnje miješala te mjerenje zakretnog momenta. Miješanje se provodilo pomoću turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješala (engl. *straight blade turbine*) koje razvija radijalan tok strujanja kapljevine u posudi. Brzine vrtnje miješala u sustavu s i bez ultrazvučnog djelovanja predstavljaju minimalnu brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije kristala veličine $140\text{ }\mu\text{m}$, ($N=N_{IS}$), a određene su u prethodnom radu⁵⁶. Njihove vrijednosti u sustavu sa i bez ultrazvučnog djelovanja prikazane su u Tablici 1.

Kako bi se sagledavao utjecaj promjera miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i u sustavu s djelovanjem ultrazvuka amplitude 20 % na karakteristike rastućih kristala, odabrani su uvjeti miješanja navedeni u Tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti primijenjenih procesnih parametara.

Promjer miješala		Brzina vrtnje miješala $N_{IS}/o. min^{-1}$		Reynoldsova značajka Re_{IS}	
D/m	D/d_T	$A = 0\%$	$A = 20\%$	$A = 0\%$	$A = 20\%$
0,065	0,43	350	324	26979	24975
0,080	0,53	252	197	29425	23003
0,095	0,63	141	123	23217	20253

Omjer širine lopatice, w , i promjera miješala u svim ispitivanjima je bio konstantan i iznosio je 0,2 ($w/D = 0,2$).

Udaljenost SBT miješala od dna posude iznosila je $1/3$ visine stupca kapljevine, a omjer promjera miješala i kristalizatora, D/d_T , iznosio je od 0,43 do 0,63 (Tablica 1).



Slika 13. Miješalica tipa *Lightning Labmaster LIU10F⁵⁷*.

Ultrazvučno djelovanje provodilo se pomoću homogenizatora tipa *Hielscher UP400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz (Slika 14). Korištena je sonda tipa *sonotrode H22L2D*, valjkastog oblika, izrađena od titana, čiji je promjer iznosio 0,022 m, a udaljenost sonde od površine suspenzije iznosila je 0,33 H. U ovom radu dio ispitivanja se provodio uz utjecaj ultrazvuka pri amplitudi od 20 % te pri konstantnoj vrijednosti pulsa od 100 %, odnosno ultrazvuk je neprestano djelovao na matičnu otopinu, a dio se provodio bez djelovanja ultrazvuka ($A = 0$ %).



Slika 14. Ultrazvučni homogenizator *Hielscher UP 400St⁵⁸*.

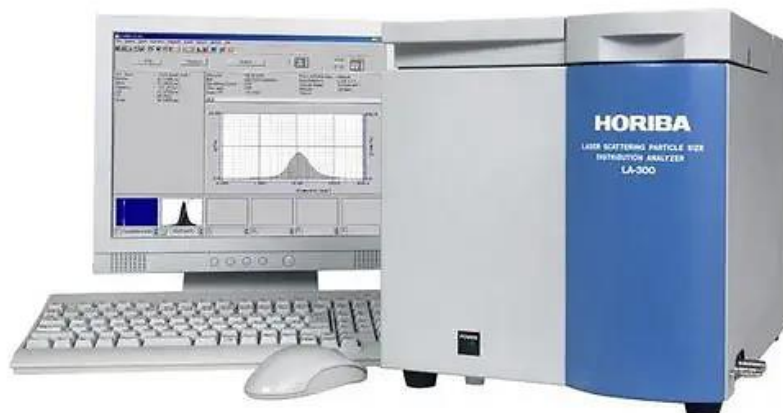
2.2. Provedba šaržne kristalizacije boraksa s i bez djelovanja ultrazvuka kontroliranim hlađenjem

2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa

Zasićena otopina pripremljena je otapanjem kristala boraksa proizvođača *Kemika* u ultračistoj vodi čija je vodljivost iznosila $\kappa = 0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$. Kako bi se osigurala zasićenost otopine, sol je dodana u količini nešto većoj od mase koja odgovara topljivosti boraksa pri temperaturi od 30 °C. Otopina se termostatirala pri navedenoj temperaturi uz miješanje, sve do ustaljenja vodljivosti koja se pratila pomoću konduktometra tipa *WMW LF 325-B*. Zasićena otopina se zatim filtrirala pomoću Büchnerovog lijevka sa sinteriranom pločicom uz stalno zagrijavanje otopine kako bi se izbjeglo njezino pothlađivanje i početak nukleacije. Potom je uvedena u kristalizator gdje je podvrgnuta kontroliranom hlađenju s 30 °C na 15 °C.

2.2.2. Određivanje veličine rastućih kristala boraksa tijekom procesa

Tijekom provedbe eksperimenta, nakon zamućenja matične otopine, odnosno početka nukleacije iz kristalizatora su se uzimali uzorci matične otopine od 5 ml te se veličina kristala određivala pomoću uređaja za određivanje veličina čestica laserskom difrakcijom *Horiba LA 300* (Slika 15). Princip rada ovog uređaja je opisan u poglavlju 1.2. Ovaj uređaj može mjeriti veličine čestica u rasponu od 0,1 do 600 μm .

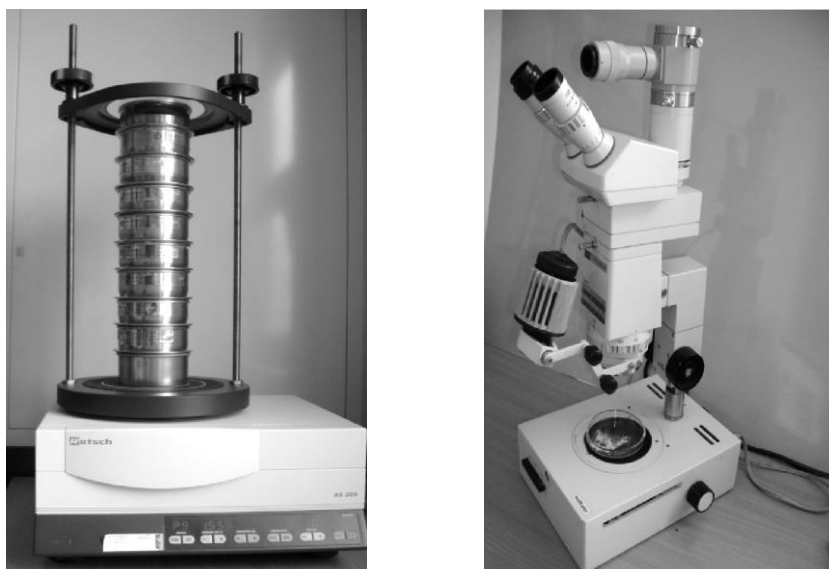


Slika 15. Uređaj *Horiba LA-300*⁵⁹.

U navedeni uređaj se prethodno unese oko 250 mL otopine koja se koristi kao nosač analiziranih čestica do mjerne ćelije (disperzant), pri čemu je potrebno voditi računa da isti ne reagira s dijelovima uređaja i ne otapa kristale boraksa niti kemijski reagira s njima. Korištena otopina boraksa zasićena je pri sobnoj temperaturi i filtrirana je kroz sloj sinteriranog stakla br. 5, čiji su prosječni otvori pora iznosili od 1,0 do 1,6 (N° 4). Nakon dodatka disperznog sredstva uključena je njegova cirkulacija kroz mjerni sustav zbog uklanjanja mjehurića plina. Navedene radnje kao i sva mjerenja i podešavanja uređaja obavljaju se softverski te nakon provedbe mjerenja sustav rezultate prikazuje tablično i grafički iz čega se dobivaju potrebni podaci za uvid u veličinu rastućih kristala.

2.2.3. Određivanje granulometrijskih karakteristika kristala boraksa po završetku procesa kristalizacije

Nakon završetka procesa kristalizacije, kristali su filtrirani te isprani acetonom. Sušenje kristala provodilo se pri sobnoj temperaturi 24 sata nakon čega su se prosijavali kroz seriju standardiziranih sita uz primjenu mehaničke tresilice tipa *Retsch AS 200* i serije standardiziranih sita tipa *Fisher Scientific* (Slika 16 lijevo) čiji je otvor očica bio u intervalu od 45 μm do 300 μm . Prosijavanje je vršeno u trajanju od 15 min pri amplitudi trešnje od 2,5 mm. Rezultati granulometrijske analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele definiranom prethodnim izrazom 9b. Iz dobivenih rezultata određen je također koeficijent varijacije definiran izrazom 13 i srednji maseni promjer kristala u skladu s izrazom 11 u kojeg se mjesto volumnog $\phi(x_i)$ u obzir uzimao maseni udio čestica $w(x_i)$. Da bi se dobio što potpuniji uvid u granulometrijske karakteristike, kristali s pojedinog sita su analizirani pomoću optičke lupe *Carl Zeiss Jena* (Slika 16 desno) te fotografirani.



Slika 16. Mehanička tresilica tipa *Retsch AS 200* (lijevo) i optička lupa *Carl Zeiss Jena* (desno).

2.3. Određivanje utroška snage tijekom kristalizacije boraksa

Utrošak snage predstavlja količinu energije koja se po jedinici vremena dovodi matičnoj otopini tijekom trajanja sonokristalizacije. Snaga privedena ispitivanim sustavima u ovom radu predstavlja zbroj snage utrošene uslijed mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja.

Utrošak snage uslijed mehaničkog miješanja, P_{JS} , određen je iz vrijednosti brzine vrtnje miješala, N_{JS} i zakretnog momenta na osovini miješala, τ , prema izrazu:

$$P_{JS} = N_{JS} \cdot \tau \cdot 2\pi \quad (15)$$

Snaga ultrazvučnog djelovanja, $P_{UZV.}$, određena je iz promjene osjetne topline sustava prema izrazu:

$$P_{UZV.} = \frac{Q}{t} = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_k - T_p)}{t} \quad (16)$$

gdje je: m masa suspenzije, c_p specifični toplinski kapacitet otopine boraksa zasićene pri temperaturi od 30 °C, T_p i T_k redom temperature matične otopine neposredno prije i poslije ultrazvučnog djelovanja.

Ukupni utrošak snage predstavlja zbroj snage privedene miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem te je izražen po jediničnoj masi suspenzije $(P/m)_{uk.}$

3. REZULTATI I RASPRAVA

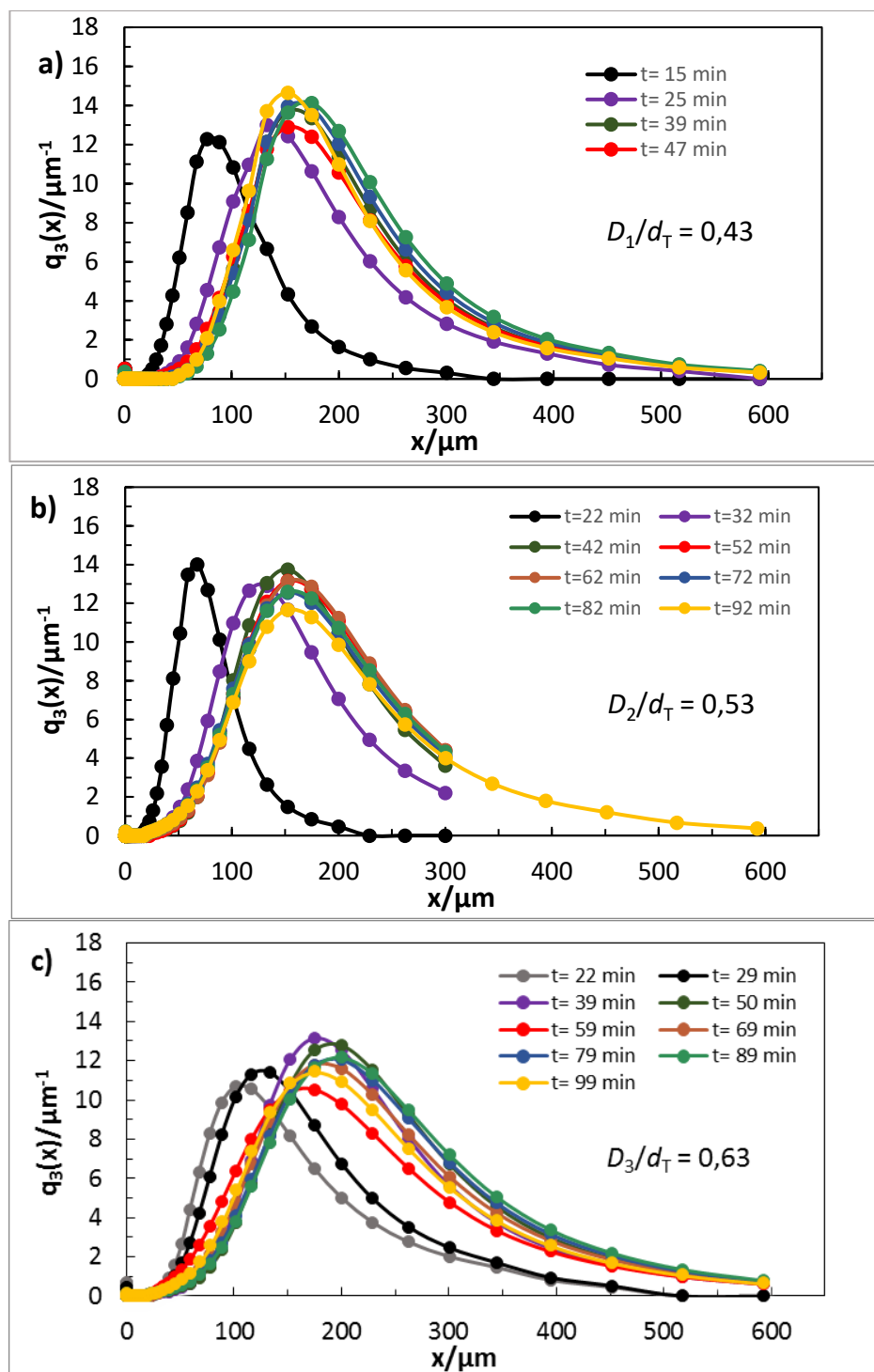
3.1. Utjecaj promjera miješala na funkciju gustoće raspodjele kristala boraksa tijekom perioda njihovog rasta

U cilju ispitivanja utjecaja veličine miješala na granulometrijska svojstva kristala boraksa u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka u prvom dijelu ovog rada analizirana je raspodjela veličina kristala tijekom perioda njihovog rasta pri zadanim promjerima miješala i amplitudama ultrazvuka navedenim u Tablici 1. Nakon nukleacije, tijekom perioda rasta nastalih kristala, provodila se granulometrijska analiza kristala iz matične otopine metodom laserske difrakcije prema postupku detaljno opisanom u poglavlju 1.2.

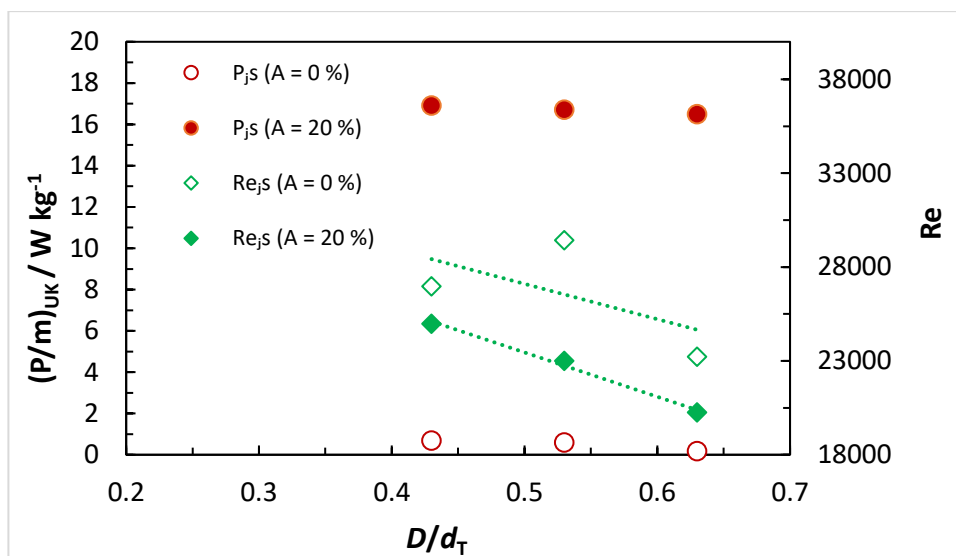
Rezultati analize su prikazani funkcijom gustoće raspodjele, $q_3(x)$, rastućih kristala koja predstavlja volumni udio pojedine veličine kristala u analiziranoj suspenziji, a opisana je izrazom 9a. Vremenske promjene funkcije gustoće raspodjele rastućih kristala pri pojedinom promjeru SBT miješala u sustavu bez djelovanja ultrazvuka prikazana je na Slici 17.

Funkcija gustoće raspodjele općenito ima zvonoliki oblik čiji maksimum predstavlja tzv. mod, odnosno veličinu najzastupljenije čestice u promatranom uzorku. Na Slici 17 (a i b) se uočava da se pri primijenjenim promjerima miješala mod funkcije gustoće raspodjele u vremenu od 15 do 20 minuta nakon nukleacije nalazi u području finijih veličina kristala ($x \leq 75 \mu\text{m}$), dok je pri najvećem promjeru miješala ($D_3/d_T = 0,63$) veličina moda funkcije za isto procesno vrijeme primjetno veća (Slika 17 c). U narednih 20 minuta ($t \sim 39 - 40 \text{ min}$), pri svim promjerima miješala, vrh krivulje se pomjerio prema gotovo dvostruko većim veličinama. Tako se u sustavima s promjerom miješala $D/d_T \leq 0,53$ nalazi oko veličine kristala od $160 \mu\text{m}$, dok je u sustavu s najvećim miješalom ($D_3/d_T = 0,63$) uočena veća vrijednost moda funkcije gustoće raspodjele (cca. $220 \mu\text{m}$). Također je uočeno da se s povećanjem promjera miješala raspodjela veličina s vremenom najviše mijenja u sustavu s najvećim miješalom. Povećanje veličine kristala posljedica je njihovog rasta, koji se prema difuzijsko-integracijskoj teoriji rasta kristala odigrava u dva koraka. Prvi obuhvaća difuziju molekula iz matične otopine kroz difuzijski sloj do površine kristala, dok drugi korak obuhvaća integraciju odnosno ugradnju pristiglih molekula u kristalnu rešetku, kako je detaljno opisano u poglavlju 1.1.3. Kada kristali rastu u suspenziji navedeni koraci procesa

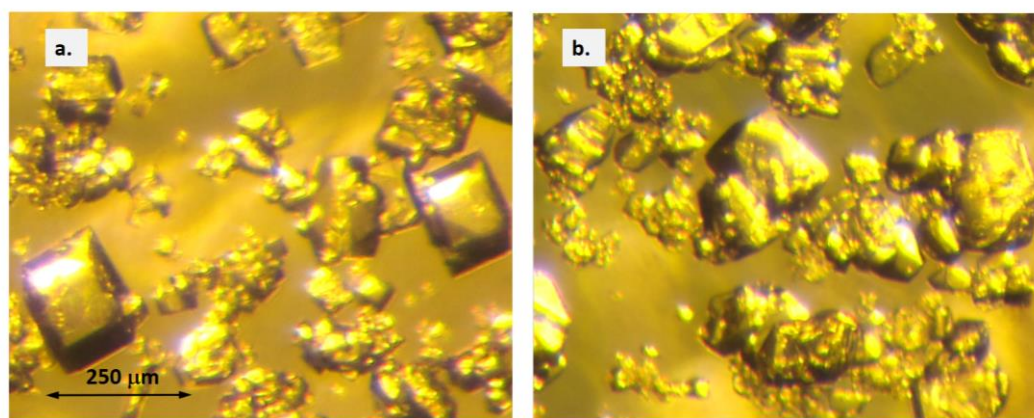
rasta mogu ovisiti o hidrodinamičkim uvjetima u kristalizatoru. U ovom radu korišteno SBT miješalo razvija radijalni tok kapljevine u kristalizatoru, odnosno kapljevinu prvo odbacuje prema stijenkama posude, koja se nakon sudara sa stijenkama podjeli na dva podtoka, jedan koji struji prema površini, a drugi prema dnu kristalizatora. U sustavu bez ultrazvuka hidrodinamički uvjeti mogu se sagledavati kroz vrijednosti Reynoldsove značajke koja ovisi o brzini vrtnje miješala, kvadratu promjera miješala, gustoći i viskoznosti matične otopine ($Re = N \cdot D^2 \cdot \rho / \mu$). Pri ispitivanim promjerima miješala, brzine vrtnje miješala se razlikuju, ali u svim sustavima predstavljaju onu potrebu za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{IS} . Na Slici 18 prikazana je ovisnost Reynoldsove značajke o promjeru miješala u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka. Kako se N_{IS} smanjivala s povećanjem promjera miješala tako su se i vrijednosti Re značajke u ovim sustavima smanjivale. Iz rezultata je jasno da je u svima sustavima $Re > 10\ 000$ te da prevladava turbulentno strujanje u kristalizatoru. Međutim, i u takvim uvjetima moglo bi se očekivati da će povećanje Re značajke pridonijeti smanjenju debljine graničnog difuzijskog sloja, glavnog otpora prijenosu tvari. Tako bi se, na temelju vrijednosti Re značajke, mogao očekivati intenzivniji prijenos tvari koji bi pridonjeo povećanju veličine kristala u sustavima s miješalima manjeg promjera $D/d_T \leq 0,53$. Kako su rezultati granulometrijske analize ukazali na povećani udio velikih kristala upravo u sustavu s $D_3/d_T = 0,63$, tj. s nižom Re značajkom, osim raspodjele veličina sagledan je i oblik kristala tijekom njihovog rasta. Naime, veličina kristala ne mora biti rezultat isključivo njihovog rasta nego i pojave aglomeracije koja se događa u prezasićenoj otopini kada se kristali nakon sudara udružuju u veće nakupine tzv. aglomerate¹⁶. Na Slici 19 prikazana je fotografija kristala u suspenziji analiziranih 60 minuta nakon nukleacije optičkom lupom Carl Zeiss Jena uz uvećanje od 100 puta. Iz slike se uočava da su kristali nepravilniji u sustavima s većim miješalom. Očito niže brzine vrtnje miješala pogoduju udruživanju kristala u aglomerate.



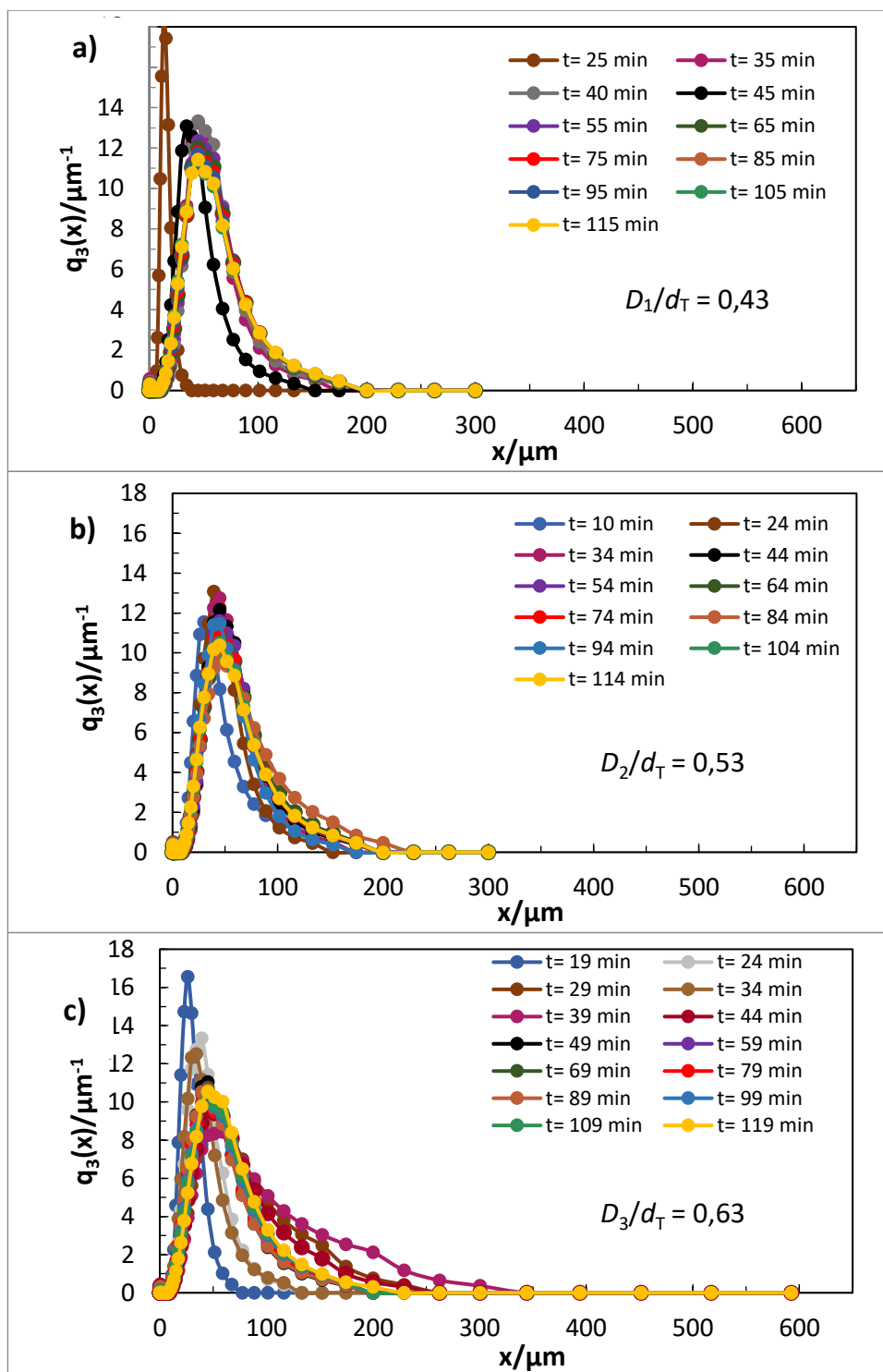
Slika 17. Promjena funkcije gustoće raspodjele rastućih kristala boraksa s procesnim vremenom u kristalizatoru bez ultrazvučnog djelovanja pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$. ($N=N_{JS}$, $T_s=30$ °C, $b = 6$ °C h⁻¹, $A = 0$ %).



Slika 18. Promjena snage privedene sustavu i Reynoldsove značajke s promjerom miješala u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka.



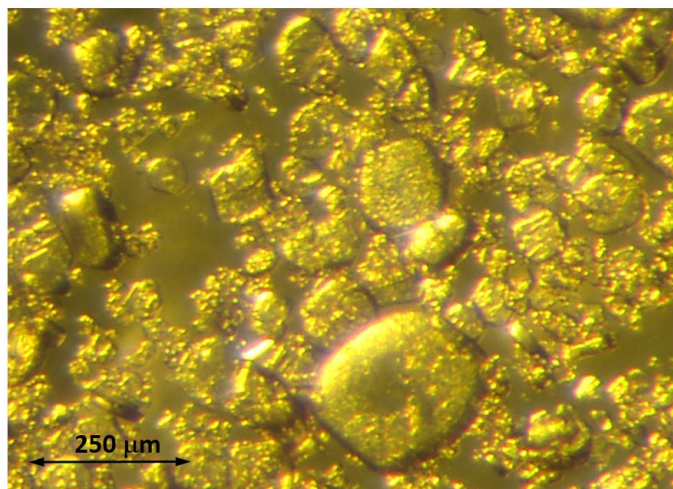
Slika 19. Fotografije kristala boraksa u suspenziji bez djelovanja ultrazvuka pri $t \approx 60$ min u sustavu: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_3/d_T = 0,63$ ($N=N_{jS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 0$ %).



Slika 20. Promjena funkcije gustoće raspodjele rastućih kristala boraksa s procesnim vremenom u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$ ($N = N_{JS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 20$ %).

S druge strane, rezultati granulometrijske analize kristala koji rastu pri identičnim promjerima miješala, ali u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem pri amplitudi od $A = 20 \%$ (Slika 20) ukazuju da se mod funkcije gustoće raspodjele na početku nalazi u području jako finih veličina kristala ($x \leq 35 \mu\text{m}$) te se s vremenom povećava za samo 20-ak mikrometara odnosno na konačnu vrijednost od oko $50 \mu\text{m}$. Međutim, s povećanjem promjera miješala, slično kao i u sustavu bez ultrazvuka, uočavaju se intenzivnije promjene funkcije gustoće raspodjele kristala te povećanje udjela kristala srednje frakcije. U odnosu na sustav bez ultrazvučnog djelovanja, mod funkcije gustoće raspodjele je od početka do samog kraja procesa značajno manji. Naime, i u ovom sustavu se Reynoldsova značajka smanjuje s povećanjem promjera miješala (Slika 18), međutim, hidrodinamički uvjeti ovdje, osim o Re značajci, ovise i o ultrazvučnom djelovanju koje je u svim sustavima bilo jednake amplitude snage ultrazvuka koja je iznosila 20% . Kako bi se potpunije razumio proces rasta kristala u ispitivanim sustavima potrebno se osvrnuti na činjenicu da je tijekom rasta kristala u sonificiranim sustavima bila prisutna ultrazvučna kavitacija. Kako je već navedeno u poglavlju 1.4.2., ona obuhvaća proces nastajanja, rasta te implozije kavitacijskih mjehurića u matičnoj otopini prilikom čega dolazi do razvijanja mikrovrtloga, mikromlaznica, odnosno mjesta visoke temperature i tlaka. Pojava i prisutnost kavitacije očito je ometala rast kristala i to najvjerojatnije integraciju pristiglih molekula u kristalnu rešetku, što je razlog postizanja konačnog, nepromijenjenog moda funkcije već na samom početku perioda njihovog rasta. Navedeno se može uočiti na Slici 21 koja prikazuje fotografiju rastućih kristala u sustavu s promjerom miješala $D_2/d_T = 0,53$, 60 min nakon nukleacije.

Budući da se hidrodinamički uvjeti u sustavima sa i bez ultrazvučnog djelovanja ne mogu uspoređivati jer su po svojoj prirodi različiti, razlike u navedenim sustavima ogledat će se kroz razlike u ukupnoj snazi privedenoj sustavima s miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem. Snaga privedena ultrazvukom određena je iz osjetne topline prema izrazu 16, dok je snaga miješanja izračunata na temelju izmjerenih vrijednosti zakretnog momenta i brzine vrtnje miješala prema izrazu 15.



Slika 21. Fotografija rastućih kristala u matičnoj otopini pri $D_2/d_T = 0,53$ ($t = 60$ min, $N = N_{JS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 20$ %)

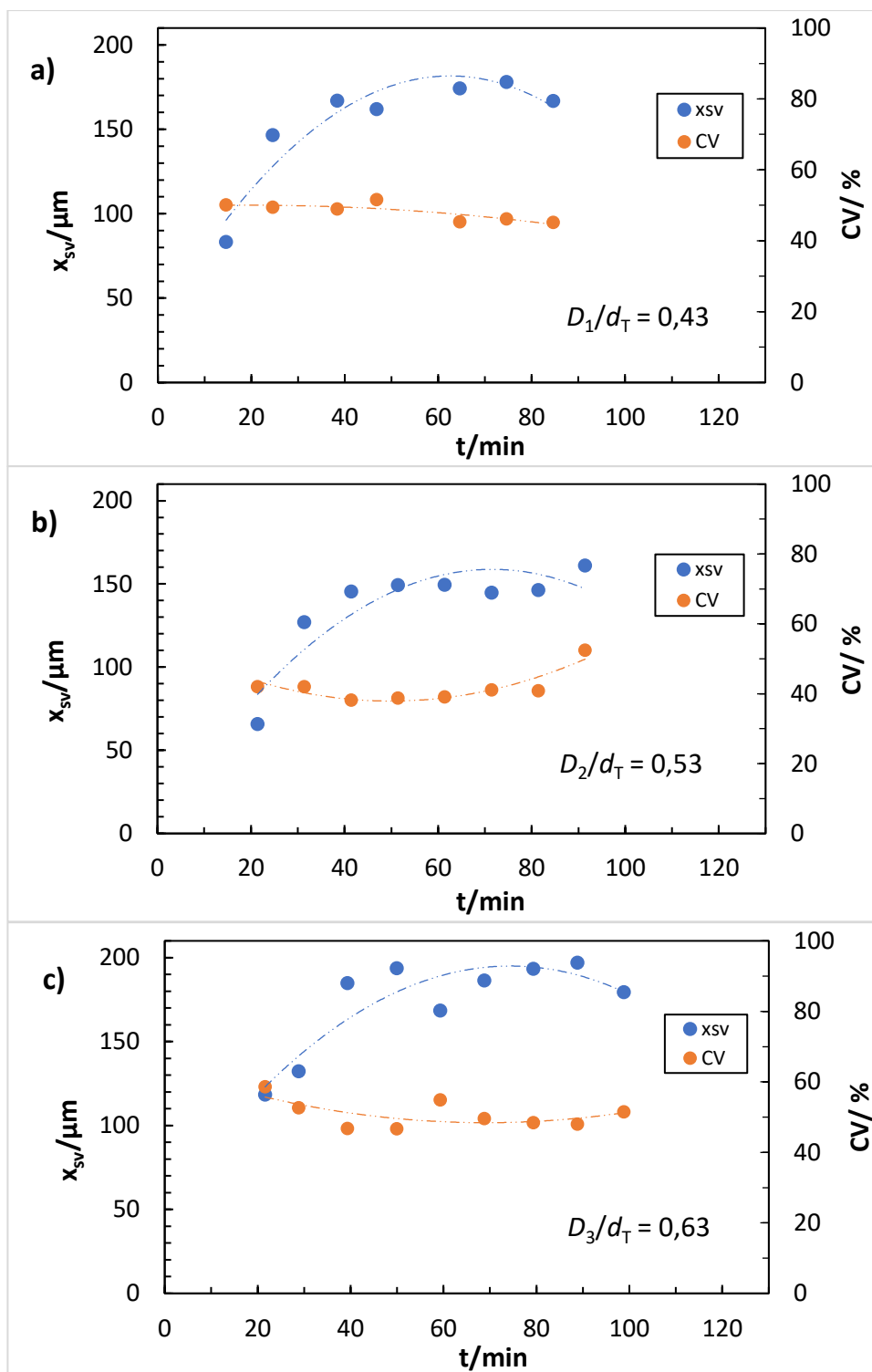
Na Slici 18 prikazane su promjene ukupne snage po jediničnoj masi suspenzije u sustavu sa i bez djelovanja ultrazvuka pri primijenjenim promjerima miješala. Iz rezultata je uočeno da ukupna snaga, $(P/m)_{uk}$, opada s povećanjem promjera miješala u oba ispitivana sustava, ali je u sustavu bez djelovanja ultrazvuka privedena snaga značajno manja. S primjenom ultrazvuka ukupno privedena snaga se povećava i do petnaest puta te se može pretpostaviti da je intenzitet kavitacije koja je ometala rast kristala proporcionalna snazi privedenoj ultrazvukom.

3.2. Utjecaj promjera miješala na srednji volumni promjer kristala boraksa i koeficijenta varijacije tijekom perioda njihovog rasta

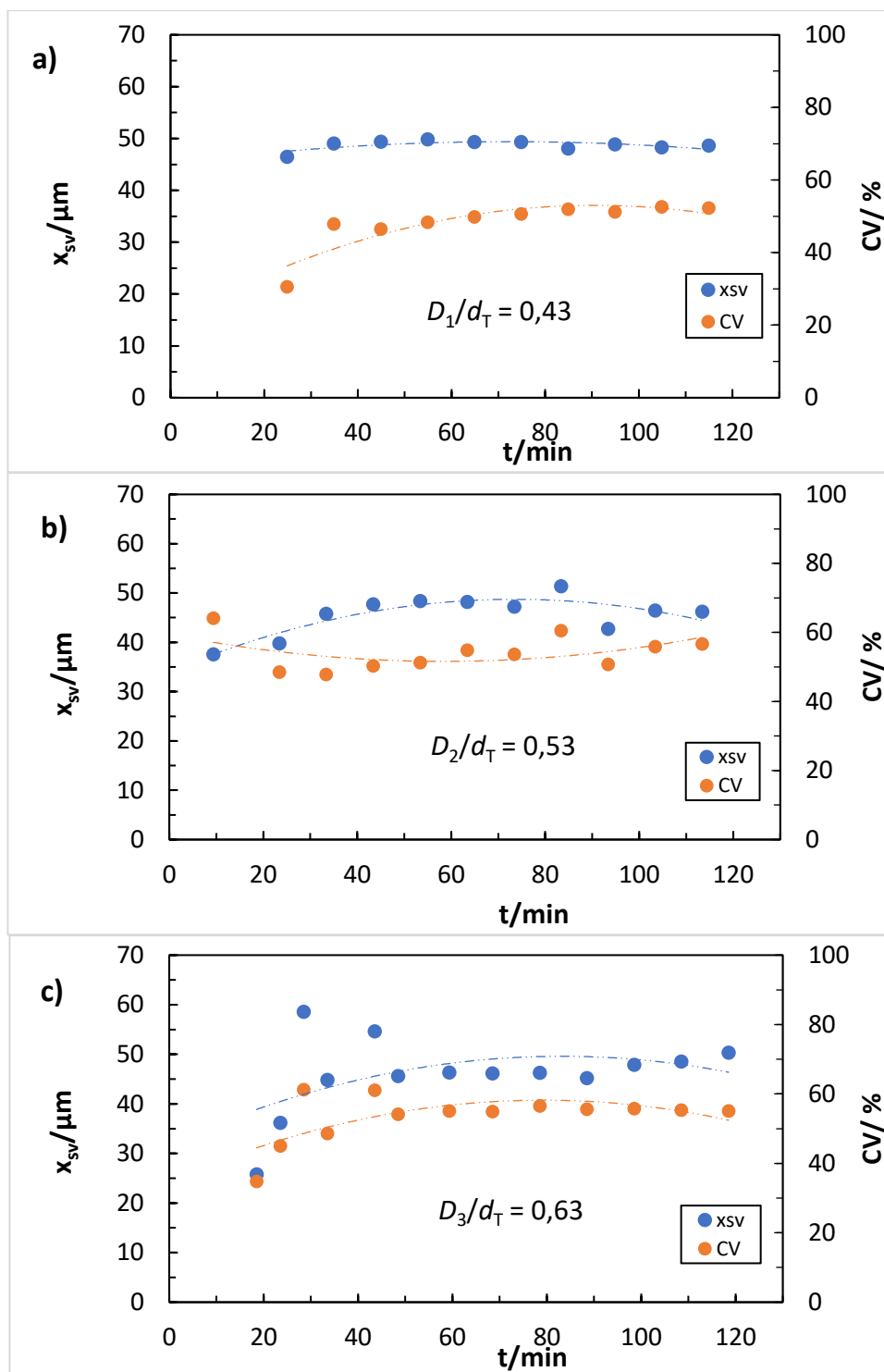
U svrhu što detaljnije analize promjena veličine kristala tijekom kristalizacijskog procesa, sagledana je promjena srednjeg volumnog promjera kristala i koeficijenta varijacije tijekom procesnog vremena. Ove veličine definirane su izrazima 11 i 13, a dobiveni rezultati pri pojedinom promjeru miješala u sustavu bez djelovanja ultrazvuka prikazani su na Slici 22, dok su u sustavima s djelovanjem ultrazvuka pri amplitudi od 20 % prikazani na Slici 23.

Analizom rezultata prikazanih na Slici 22 uočeno je da u sustavima bez ultrazvuka pri svim primijenjenim promjerima miješala srednji volumni promjer kristala, 40 minuta nakon nukleacije, poprma ustaljenu vrijednost uz blage oscilacije. U sustavu s najvećim promjerom miješala ($D_3/d_T = 0,63$) primjetan je porast srednjeg volumnog promjera kristala u odnosu na sustave s manjim promjerima miješala ($D/d_T \leq 0,53$), što se može pripisati prethodno spomenutoj aglomeraciji kristala. Na prikazanim slikama se također uočava da se vrijednosti koeficijenta varijacije, CV , ne mijenjaju značajnije s procesnim vremenom i promjerom miješala te iznose oko 50 %. Eventualna odstupanja prisutna su pri kraju procesa kristalizacije. Ova veličina definirana izrazom 13 ukazuje kolika je relativna standardna devijacija, odnosno koliko je prosječno odstupanje veličine kristala s obzirom na srednju veličinu kristala.

Vremenske promjene srednjeg volumnog promjera kristala pri identičnim promjerima miješala u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem (Slika 23) ukazuju da je njegova vrijednost pri najmanjem promjeru miješala gotovo cijelo vrijeme nepromijenjena i iznosi oko 45 μm . S povećanjem promjera miješala srednji promjer se neznatno smanjuje, ali su na početku prisutna odstupanja u veličini, koja se kasnije ujednačuju. Nadalje, zanimljivo je da je koeficijent varijacije pri svim primijenjenim promjerima miješala u sustavima s ultrazvukom istog reda veličine kao u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja ($CV \approx 50\%$). Navedeno ukazuje da se kristali nastali u sustavu sa i bez ultrazvuka značajno razlikuju u veličinama, međutim, odstupanje od prosječne veličine u oba sustava je ujednačeno.



Slika 22. Promjena srednjeg volumnog promjera i koeficijenta varijacije rastućih kristala boraksa s procesnim vremenom u kristalizatoru bez ultrazvučnog djelovanja pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$ ($N=N_{IS}$, $T_s = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $b = 6\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $A = 0\%$).



Slika 23. Promjena srednjeg volumnog promjera i koeficijenta varijacije rastućih kristala boraksa s procesnim vremenom u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$ ($N = N_{JS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 20$ %).

3.3. Utjecaj promjera miješala na specifičnu površinu kristala boraksa tijekom perioda njihovog rasta

Kako bi se dobio što potpuniji uvid u karakteristike rastućih kristala u suspenziji, iz rezultata granulometrijske analize metodom laserske difrakcije, analizirani su također i podaci o specifičnoj površini kristala. Ova veličina iskazuje kolika je površina jediničnog volumena analiziranih kristala. Osim što se može odrediti preko izraza 14, specifična površina čestica također je definirana i izrazom:

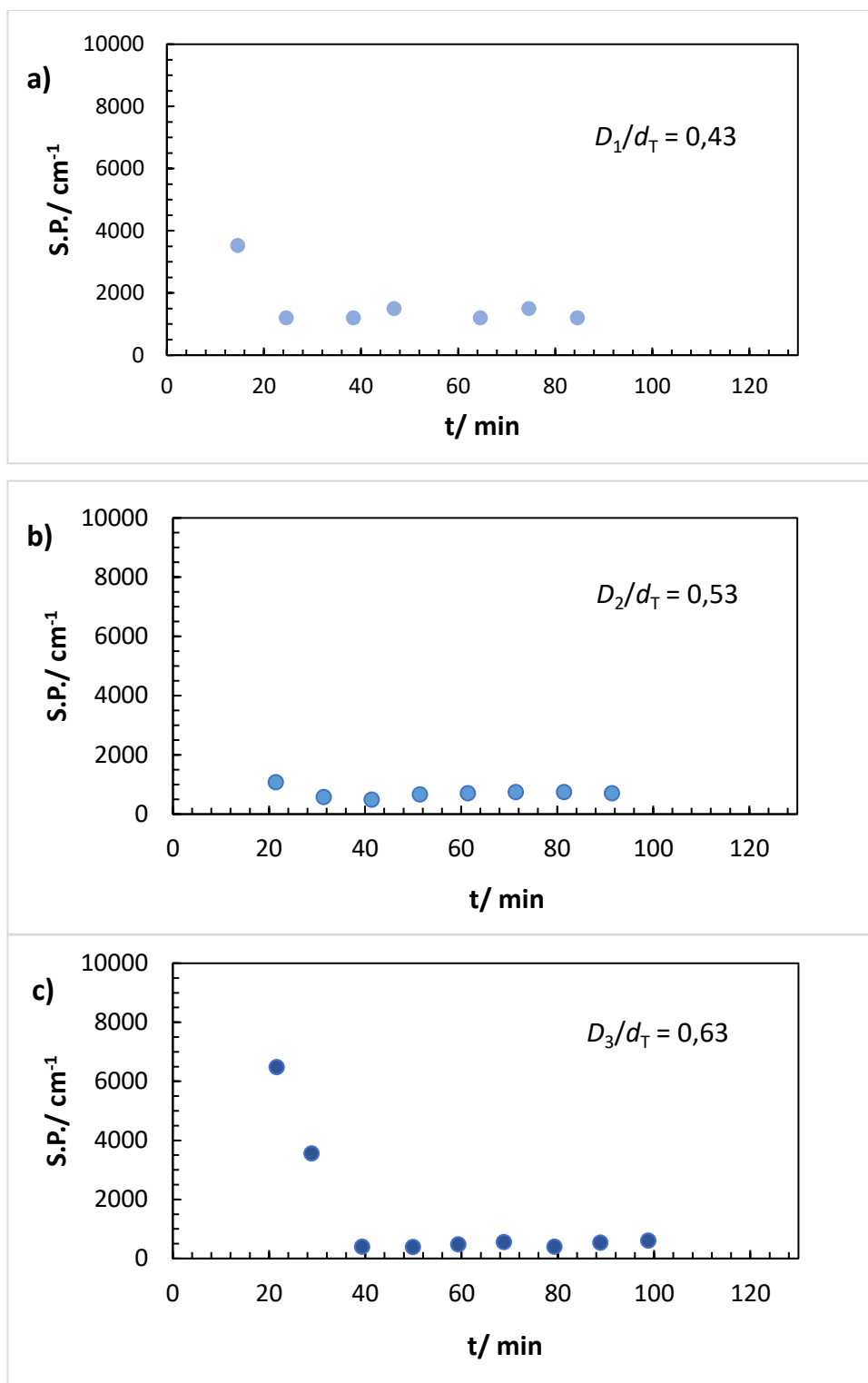
$$S. P. = \frac{6}{\rho_s \cdot x} \quad (17)$$

gdje je ρ_s gustoća čestice, a x njezina srednja veličina.

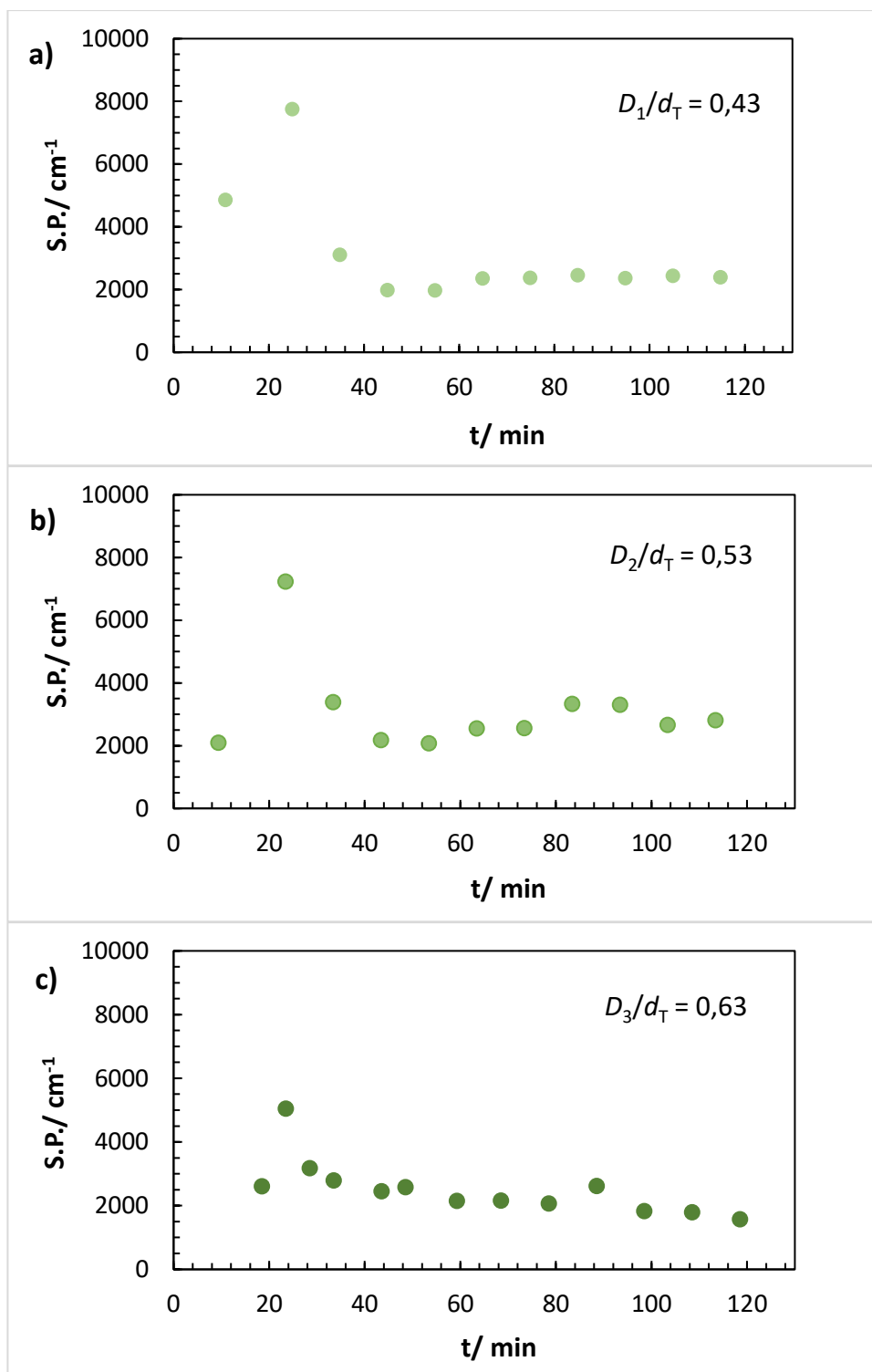
Promjena specifične površine rastućih kristala tijekom kristalizacijskog procesa pri pojedinom promjeru miješala u sustavu bez djelovanja ultrazvuka prikazana je na Slici 24, dok je u sustavima s djelovanjem ultrazvuka pri amplitudi od 20 %, pri istim veličinama miješala, prikazana na Slici 25.

Specifična površina suspendiranih čestica se može dovesti u odnos sa srednjom veličinom čestice promatranog kolektiva. Iz izraza 17 je jasno da što su čestice, odnosno kristali veći, to je specifična površina manja. Ovu ovisnost potvrdile su i izmjerene vrijednosti specifične površine i u ovom radu. Npr. u bezvučnim sustavima, tj. onim bez djelovanja ultrazvuka, kristali su bili najmanji na početku perioda rasta, tj. nakon nukleacije te su se intenzivno povećavali do 40 min (Slika 22), upravo obrnuto proporcionalno njihovoj prikazanoj specifičnoj površini (Slika 24). Nakon navedenog perioda specifična površina se do kraja procesa rasta tek primjetno povećavala. Ovo povećanje specifične površine tijekom perioda rasta kristala može ukazivati na povećanje udjela malih kristala u sustavu, odnosno na pojavu sekundarne nukleacije. Dakle, u bezvučnim sustavima se vjerojatno uz rast kristala odigravala i sekundarna nukleacija. Ovo se moglo i očekivati zbog sudara kristal-miješalo i kristal-stijenka kristalizatora uslijed radijalnog toka suspenzije. Vjerojatnost navedenih sudara se povećava s povećanjem brzine vrtnje i promjera miješala.

U sustavima s djelovanjem ultrazvuka pri identičnim promjerima miješala (Slika 28), specifična površina, slično kao i u bezvučnim sustavima, na početku ima najveću vrijednost te se smanjuje i blago oscilira s vremenom. U odnosu na sustave bez ultrazvučnog djelovanjem specifična površina tijekom procesa rasta je značajno veća. Ovo se moglo i očekivati s obzirom na to da su kod sustava s ultrazvukom srednje veličina kristala bile gotovo trostruko manje pri ispitivanim promjerima miješala. Međutim, povećanje specifične površine u sonificiranim sustavima je izraženije te se može pretpostaviti da je ovdje sekundarna nukleacija posljedica, osim spomenutih sudara kristal-miješalo, kristal-stijenka posude i implozije kavitacijskih mjehurića. Kada se ona odigrava blizu površine kristala može uzrokovati njihovu fragmentaciju, a nastali fini fragmenti kristala u prezasićenoj otopini predstavljaju sekundarne nukleuse.



Slika 24. Promjena specifične površine rastućih kristala boraksa s procesnim vremenom u kristalizatoru bez ultrazvučnog djelovanja pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$ ($N=N_{IS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 0$ %).



Slika 25. Promjena specifične površine rastućih kristala boraksa s procesnim vremenom u kristalizatoru s ultrazvučnim djelovanjem pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$ ($N = N_{IS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 20$ %).

3.4. Određivanje raspodjele veličina kristala boraksa po završetku procesa kristalizacije

Po završetku procesa kristalizacije, da bi se dobio uvid u utjecaj veličine miješala na granulometrijske karakteristike produkta kristalizacije, provedena je granulometrijska analiza prosijavanjem prema postupku detaljno opisanom u poglavlju 2.2.4. Rezultati granulometrijske analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele kristalnog produkta definiranom izrazom 9b. U ovom slučaju broj 3 u funkciji gustoće raspodjele se odnosi na masene umjesto na volumne udjele pojedine klase kristala. Promjena funkcije gustoće raspodjele kristalnog produkta pri pojedinom promjeru miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja prikazana je na Slici 26, dok je u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem pri amplitudi od 20 %, pri istim veličinama miješala, prikazana na slici 27.

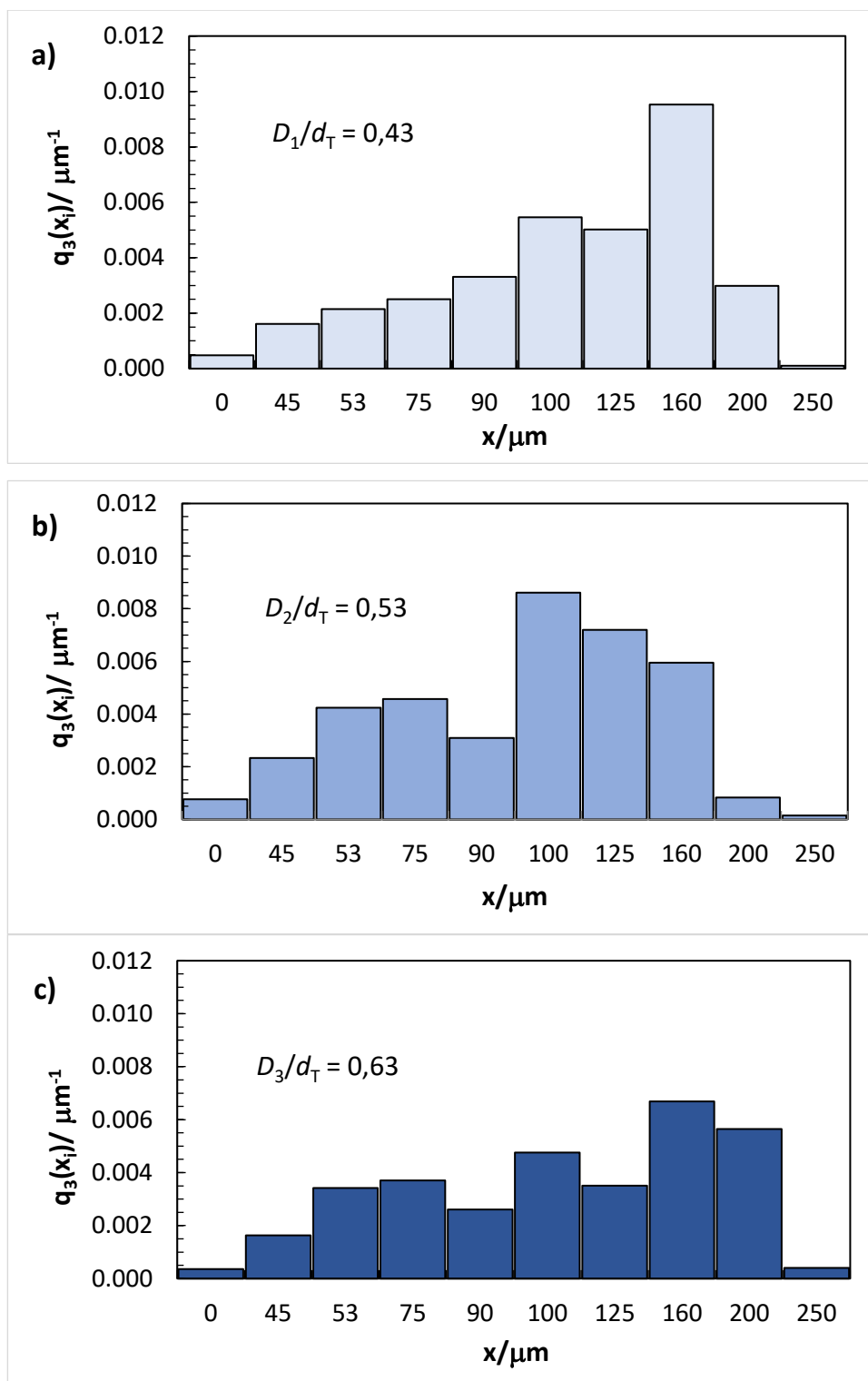
Iz rezultata predočenih na slici 26 je uočeno da je pri svim primijenjenim promjerima miješala funkcija gustoće raspodjele široka (0-250 μm), odnosno veličine kristala u ovom sustavu nisu ujednačene. Naime, s povećanjem promjera miješala povećava se udio finih kristala koji se mogu pripisati sekundarnoj nukleaciji koja je posljedica sudara kristal-miješalo. S druge strane, smanjuje se udio grubih kristala uslijed loma kristala, iako je u ovom sustavu potvrđena i prisutnost aglomeracije. Naime, s povećanjem promjera miješala povećava se i vjerojatnost sudara kristal-miješalo te je dobiveni rezultat potpuno logičan.

Raspodjele veličina kristala finalnog produkta pri identičnim promjerima miješala tijekom procesa kristalizacije u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem (Slika 27) ukazuju da se maksimumi funkcija gustoće raspodjele općenito pomjeraju prema manjim veličinama kristala ($\sim 53 \mu\text{m}$), odnosno da se s povećanjem promjera miješala funkcija gustoće raspodjele sužava. Navedeno se odrazilo na vrijednosti srednjeg masenog promjera definiranog izrazom 18, u kojem umjesto volumnog udjela $\varphi(x_i)$ figurira maseni udio $w(x_i)$ i koeficijenta varijacije određenog prema izrazu 20. Iz vrijednosti danih u Tablici 2 je razvidno da se u oba navedena sustava srednji maseni promjer s povećanjem omjera D/d_T od 0,43 do 0,63 općenito raste, što je više izraženo u sustavima bez ultrazvuka. Blago samnjenje pri $D_2/d_T = 0,53$ u oba analizirana sustava bit će naknadno detaljnije istraženo. U

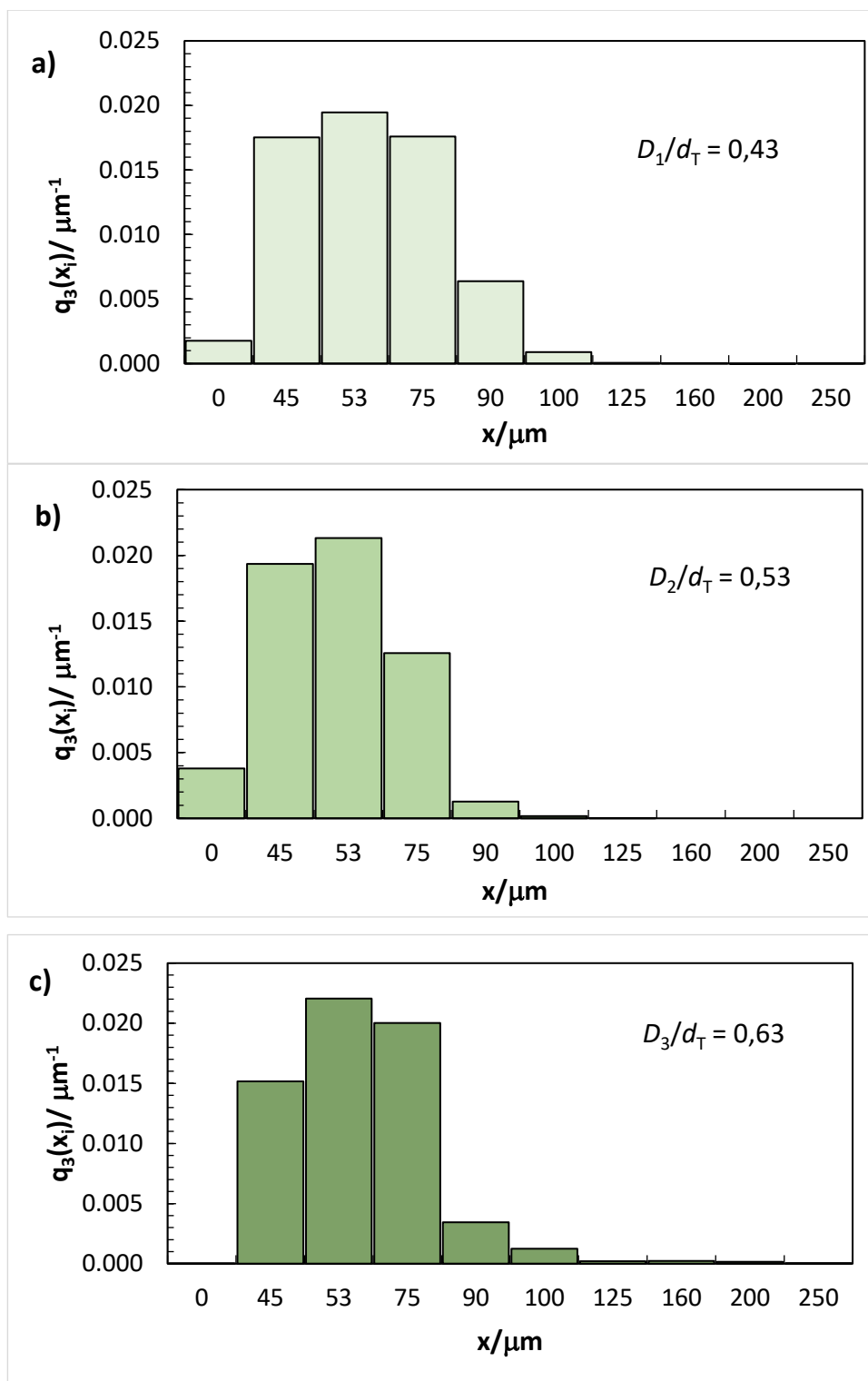
sustavu bez ultrazvuka pri svim primijenjenim promjerima miješala srednji maseni promjer kristala je preko dva puta veći od onog u sustavima s ultrazvukom. Naime, osim rasta kristala u bezvučnim sustavima prisutna je i aglomeracija grubih kristala (Slika 28). Iz svega navedenog je jasno da utjecaj ultrazvuka značajno nadvladava utjecaj promjera miješala. Naime, kako je već tijekom procesa rasta utvrđeno; intenzitet ultrazvučne kavitacije se može korelirati s privedenom snagom koja ometa rast kristala, a s povećanjem promjera miješala tek neznatno opada. Iz rezultata u Tablici 2 također je uočeno da je koeficijent varijacije definiran izrazom 13 približno isti za sustave sa i bez ultrazvučnog djelovanja.

Niže vrijednosti srednje veličine kristala i koeficijenta varijacije od onih određenih tijekom perioda rasta metodom laserske difrakcije razlikuju se zbog vrste raspodjele. Naime, masena raspodjela finalnog produkta i volumna raspodjela tijekom perioda rasta kristala se razlikuju, međutim one se mogu povezati faktorom proporcionalnosti koji saadrži volumni i površinski faktor oblika kristala.

Konačno, kristali iako manji u sustavima s ultrazvučnim djelovanjem su pravilniji što se može potvrditi fotografijama kristala analiziranim optičkom lupom i prikazanim na Slici 29. Na ovoj slici su uspoređeni kristali veličine frakcije od 95 μm dobiveni dobiveni pri promjeru miješala $D_2/d_T = 0,53$ u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka.



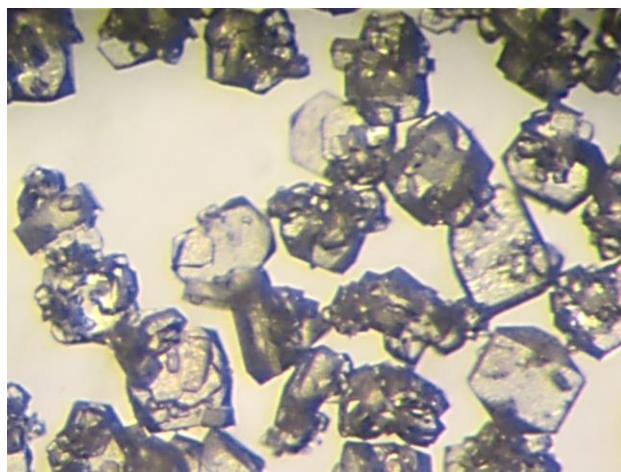
Slika 26. Funkcija gustoće raspodjele kristala finalnog produkta u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$ ($N = N_{IS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 0$ %).



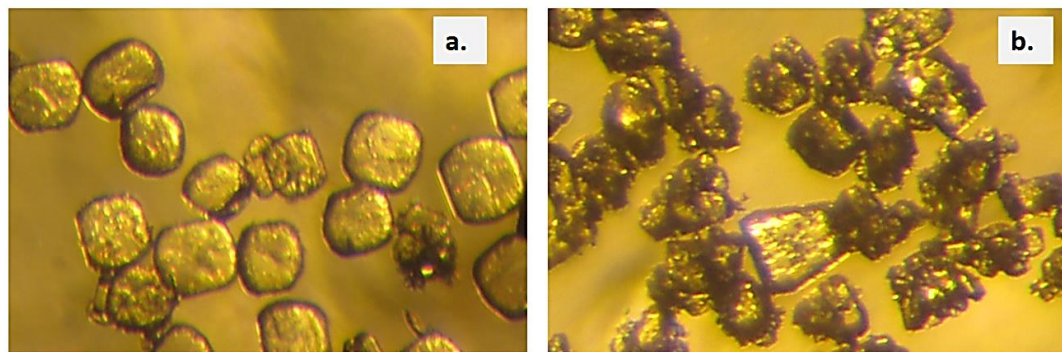
Slika 27. Funkcija gustoće raspodjele kristala finalnog produkta u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem pri: a) $D_1/d_T = 0,43$; b) $D_2/d_T = 0,53$; c) $D_3/d_T = 0,63$ ($N = N_{JS}$, $T_s = 30$ °C, $b = 6$ °C⁻¹, $A = 20$ %).

Tablica 2. Vrijednosti srednjeg masenog promjera i koeficijenta varijacije kristalnog produkta pri primjenjenim procesnim uvjetima.

Promjer miješala		Srednji maseni promjer, $x_{sm}/ \mu\text{m}$		Koeficijent varijacije, $CV/\%$	
D/ m	D/d_T	$A = 0 \%$	$A = 20 \%$	$A = 0 \%$	$A = 20 \%$
0,065	0,43	154,40	66,96	32,69	30,53
0,080	0,53	130,61	58,73	37,14	33,64
0,095	0,63	161,03	73,51	36,61	33,29



Slika 28. Kristali boraksa grube frakcije $x = 275 \mu\text{m}$ dobiveni u sustavu bez djelovanja ultrazvuka pri $D_2/d_T = 0,53$ ($N = N_{JS}$, $T_s = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $b = 6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $A = 0 \%$).



Slika 29. Kristali boraksa veličine frakcije $x = 95 \mu\text{m}$ dobiveni pri promjeru miješala $D_2/d_T = 0,53$ u sustavu: a.) uz djelovanje ultrazvuka i b.) bez djelovanja ultrazvuka.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata ispitivanja utjecaja veličine SBT miješala na granulometrijska svojstva kristala boraksa nastalih pri šaržnoj kristalizaciji hlađenjem, u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Funkcija gustoće raspodjele rastućih kristala tijekom procesa kristalizacije pri svim promjerima SBT miješala se širi, a njihov mod se s vremenom pomjera prema većim veličinama, nakon čega ostaje gotovo nepromijenjen u sustavima sa i bez djelovanja ultrazvuka. U odnosu na sustav bez ultrazvučnog djelovanja, mod funkcije gustoće raspodjele u sustavima s ultrazvukom tijekom procesnog vremena je značajno manji.
- Pri svim ispitivanim promjerima SBT miješala srednji volumni promjer na početku raste nakon čega se njegova veličina značajnije tijekom procesa ne mijenja. Povećanje promjera miješala u bezvučnim sustavima uzrokuje tek primjetan porast srednjeg volumnog promjera kristala uslijed aglomeracije, dok se u sustavu s ultrazvukom ove se vrijednosti neznatno smanjuju te su skoro tri puta manje od onih u bezvučnim sustavima. U svim sustavima, bez obzira na promjer miješala i djelovanje ultrazvuka, vrijednosti koeficijenta varijacije srednjeg volumnog promjera su slične i iznose oko 50 %.
- Specifična površina kristala bila je najveća na početku, tj. nakon nukleacije, a kada se s vremenom veličina kristala gotovo ustalila ona se smanjila te opet blago porasla uslijed sekundarne nukleacije koja se javlja kao posljedica sudara kristal-miješalo i kristal-stijenka posude. Navedeno je došlo puno više do izražaja u sustavima s ultrazvukom. To ukazuje da ultrazvučno djelovanje intenzivira pojavu sekundarne nukleacije u sustavima s miješanjem.
- Snaga privedena uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja se u oba sustava neznatno povećava s promjerom miješala, a u sustavu s ultrazvukom je gotovo petnaest puta veća.

- S povećanjem promjera miješala srednji maseni promjer kristala u oba ispitivana sustava se blago povećava. U sustavima bez ultrazvuka zbog neometanog rasta i aglomeracije kristali su preko dva puta veći, ali nepravilnijeg oblika.

5. LITERATURA

1. URL:https://www.mt.com/ch/en/home/applications/L1_autochem_Applications/L2_Crystallization.html?Smartredirectevent=true (5. 4. 2022.).
2. *J. W. Mullin*, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1-478.
3. *D. Skansi, I. Širola, S. Starčević*, Utjecaj načina provedbe kristalizacije na raspodjelu veličina kristalnog produkta, *Kem. ind.* **44** (1995) 141-145.
4. *A. E. Nielsen*, Precipitation, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 319-333.
5. *J. Ulrich, M. J. Jones*, Heat and mass transfer operations-crystallization, chemical engineering and chemical process technology, Encyclopedia of life support system (eoss), Oxford, 2006, str. 1-31.
6. *A. Myerson*, Handbook of industrial crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str. 1-218.
7. *A. D. Haan, H. Bosch*, Industrial separation processes, De Gruyter Graduate, Berlin, 2013, str. 207-233.
8. *M. Tachibana*, Mechanisms of crystal growth from fluxed solutions, in book *Beginner's guide to flux crystal growth*, Springer, 2017, str. 23-41.
9. *K. J. Kim, A. Mersmann*, Estimation of metastable zone width in different nucleation processes, *Chem. Eng. Sci.* **56** (7) (2001) 2315-2324, doi:10.1016/s0009-2509(00)00450-4
10. *J. Lister*, Industrial crystallization, Design and processing of particulate products, Cambridge university press, Cambridge, 2016, str. 80-116.
11. *J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt*, Measurement of crystal growth and nucleation rates, 2nd edition, IChem, 2002, str. 12-172.
12. *K. Kezia, J. Lee, B. Zisu, M. Weeks, G. Chen, S. Gras, S. Kentishet*, The use of ultrasound to enhance crystallization of minerals from concentrated saline effluent, 22nd International Congress on Acoustics (Proceedings), Buenos Aires, 2016, str. 1-9.
13. *J. McGinty, N. Yazdanpanah, C. Price, J. ter Horst, J. Sefcik*, Nucleation and crystal growth in continuous crystallization, The handbook of continuous crystallization, Royal society of chemistry, 2020, str. 1-50.

14. N. S. Deora, N. N. Misra, A. Deswal, H. N. Mishra, P. J. Cullen, B. K. Tiwari, Ultrasound for improved crystallisation in food processing, *Food Eng. Rev.* **5** (1) (2013) 36-44.
15. K. Tsukamoto, In situ observation of crystal growth and flows by optical techniques, *Handbook of crystal growth*, 2nd edition, Elsevier, 2015, str. 1031–1060.
16. J. Li, C.J. Tilbury, S. H. Kim, M. F. Doherty, A design aid for crystal growth engineering, *Progress in Materials Science* **82** (2016) 1–38, doi:10.1016/j.pmatsci.2016.03.003
17. J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, Development and testing of general amber force field, *Journal of Computational Chemistry* **25**(9) (2004) 1157–1174, doi:10.1002/jcc.20035
18. URL:<https://xray.uky.edu/Tutorials/crystal-growth/4-CG-growth-mechanisms> (21.06.2022.)
19. A. Kačunić, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2016.
20. G. Matijašić, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016, str. 3-18.
21. R. Beatty, Boron, Marshall cavendish corporation: Tarrytown, New York, 2006, str. 5-14.
22. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991, str. 875.
23. URL: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8395345.html> (21.05.2022.)
24. J. Y. Elbeyli, Utilization of industrial borax waste (BW) for portland cement production, *Turkis J. Eng. Env. Sci.* **28** (2004) 281-287.
25. URL: <http://www.galleries.com/Borax> (21. 05. 2022.).
26. D. E. Garrett, Borates, *Handbooks of deposits*, Academic Press, SAD, str. 23-100.
27. URL: <https://www.priyamstudycentre.com/2020/02/borax-uses.html> (21. 05. 2022.)
28. A. Vukoja, Ultrazvuk i primjena, Završni rad, Odjel za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2017.

-
29. *M. R. Kasaai*, Input power-mechanism relationship for ultrasonic irradiation: Food and polymer applications, *Natural Science* **5** (2013) 14-22, doi: 10.4236/ns.2013.58A2003
30. *H. Drmić, A. R. Jambraket*, Ultrazvučna ekstrakcija, *Croat. J. Food Sci. Technol.* **2** (2010) 22-33.
31. *A. Štimac*, Piezoelektrični senzori udara, Magistarski rad, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 1998.
32. *L. Škorić*, Karakterizacija ultrazvučnih pretvarača za mjerenje brzine vjetra, Završni rad, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2016.
33. *L. Bubalo*, Dijagnostika ultrazvukom, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
34. *V. Henč-Bartolič*, Valovi i optika, Školska knjiga, Zagreb, 2004, str. 1-500.
35. *M. D. L. de Castro, F. Priego-Capote*, Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization), *Ultrasonics Sonochemistry* **14(6)** (2007) 717–724.
36. *J. van der Graaf*, Sonocrystallization, Nucleation of ammonium sulfate and alfa-lactose monohydrate due to ultrasonic irradiation, Master of Science Thesis, Delft University of Technology, 2011.
37. *B. G. Pollet, M. Ashokkumar*, Introduction to ultrasound, Sonochemistry and sonoelectrochemistry, Springer Nature, 2019, str.1-19.
38. *J. Lee*, Importance of sonication and solutions conditions on the acoustic cavitation activity, *Handb. Ultrason. Sonochemistry* (2016) 137-175.
39. URL:<https://ultrawaves.de/pictures/cavitation/@@images/fd461ec4-ff80-4a3a-ad60-9a85709addf7.png> (28. 03. 2022.).
40. *R. M. Wagterveld*, Effect of ultrasound on calcium carbonate crystallization, PhD thesis Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2013.
41. *Z. Herceg, M Brnčić, A. R. Jambrak, S. Rimac Brnčić, M. Badanjak, I. Sokolić*, Mogućnost primjene ultrazvuka u mljekarskoj industriji, *Mljekarstvo* **59 (1)** (2009) 65-69.

-
42. T. W. Richards, A. L. Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves I. A. preliminary survey, *J. Am. Chem. Soc.* **49 (12)** (1927) 3086- 3100.
43. S. Nalesso, M. J. Bussemaker, R. P. Sear, M. Hodnett, J. Lee, A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution, *Ultrasonics Sonochemistry* **57** (2019) 125-138.
44. K. S. Suslick, S. J. Doktycz and E. B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, *Ultrasonics* **28(5)** (1990) 280–290.
45. S. Nii, S. Takayanagi, Growth and size control in anti-solvent crystallization of glycine with high frequency ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* **21(3)** (2014).
46. URL: <https://www.syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/what-is-sonocrystallization/> (19.05.2022)
47. S. M. Peker, S. S. Helvaci, Mixing in solid–liquid systems, solid-liquid two phase flow (2008) 385–438, doi:10.1016/b978-044452237-5.50009-6
48. A. W. Nienow, N. Harnby, M. F. Edwards, Introduction to mixing problems in *Mixing in the process industries*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 1992, 1–24, doi:10.1016/b978-075063760-2/50022-6
49. M. Hashem, Study on the homogenization speed in a tank equipped with maxblend impeller, University De Montreal, 2012., str. 6-23.
50. E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta, *Handbook of industrial mixing: science and practice*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, str. 556-558.
51. B. Hallmark, *An introduction to chemical process design*, eBook, 1st edition, 2021, str. 75.
52. Z. Miljak, Utjecaj tipa miješala na ionsku izmjenu u šaržnom reaktoru sa i bez razbijala virova, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2018.
53. N. Zweitering, Suspending of solid particles in liquid by agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 244-253.

-
54. *W. D. Einkenel, A. Mersmann*, The agitator speed for particle suspension, *Verfahrenstechnik* **11** (1977) 90-94.
55. *G. E. H. Joosten, J. G. M. Schilder, A. M. Broere*, The suspension of floating solids in stirred vessels, *Trans. I. Chem. E.* **55** (1977) 220.
56. *K. Mateljak*, Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u kristalizatoru sa SBT miješalom, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultetu Splitu, Split, 2019.
57. URL:<https://www.pharmaceuticalonline.com/doc/labmaster-mixers-0001> (15. 06. 2022.).
58. URL:<https://www.hielscher.com/hr/ultra-sonicators-for-astm-d2603.htm> (15. 06. 2022.).
59. URL:<https://www.directindustry.com/prod/horiba-scientific/product-25366-1462285.html> (15. 06. 2022.).