

Utjecaj promjera miješala na kinetiku nukleacije pri sonokristalizaciji boraksa

Jozić, Ana

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:167:578145>

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 PROMJERA MIJEŠALA NA KINETIKU NUKLEACIJE
PRI SONOKRISTALIZACIJI BORAKSA

DIPLOMSKI RAD

ANA JOZIĆ

Matični broj: 288

Split, listopad 2022.

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

UTJECAJ PROMJERA MIJEŠALA NA KINETIKU NUKLEACIJE
PRI SONOKRISTALIZACIJI BORAKSA

DIPLOMSKI RAD

ANA JOZIĆ

Matični broj: 288

Split, listopad 2022.

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

**INFLUENCE OF IMPELLER DIAMETER ON NUCLEATION
KINETICS OF SONOCRYSTALIZATION OF BORAX**

DIPLOMA THESIS

ANA JOZIĆ

Parent number: 288

Split, October 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 18.3.2022.

Mentor: Doc. dr. sc. Antonija Čelan

Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić

UTJECAJ PROMJERA MIJEŠALA NA KINETIKU NUKLEACIJE PRI SONOKRISTALIZACIJI BORAKSA

Ana Jozić, 288

Sažetak: Glavni zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj promjera miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja ($A=0\%$) i u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ($A=20\%$) na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem. Za provedbu miješanja korištena su *SBT* miješala (engl. *straight blade turbine*) triju različitih promjera ($D_1=6,5\text{ cm}$, $D_2=8,0\text{ cm}$ i $D_3=9,5\text{ cm}$). Istraživanje je provedeno u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena $2,65\text{ dm}^3$, pri čemu je matična otopina zasićena pri $30\text{ }^\circ\text{C}$, hlađena brzinom od $6\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ do temperature od $15\text{ }^\circ\text{C}$. U prvom dijelu ispitivanja provodila se kristalizacija uz mehaničko miješanje ($A=0\%$), dok se u drugom dijelu ispitivanja na matičnu otopinu djelovalo mehaničkim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem ($A=20\%$). U okviru ovog rada bilo je potrebno odrediti promjenu koncentracije matične otopine refraktometrijskom metodom, kao i promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena pri sva tri promjera miješala za oba ispitivana sustava. Također, analiziran je utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone (ŠMSZ) te je primjenom Mersmannova nukleacijskog kriterija određen dominantni nukleacijski mehanizam. Rezultati su pokazali kako povećanje promjera miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja rezultira smanjenjem maksimalne prezasićenosti, odnosno širine metastabilne zone te brzine nukleacije. U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem primijećeno je upravo suprotno. Kristalizacija je u svim ispitivanim slučajevima započela primarnim heterogenim mehanizmom. Primjenom granulometrijske analize metodom laserske difrakcije, sagledane su karakteristike finalnog produkta šaržne kristalizacije. Utvrđeno je da su kristali dobiveni u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja značajno većeg srednjeg volumnog promjera i šire raspodjele od onih kristala dobivenih u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Glavne riječi: boraks, sonokristalizacija, brzina nukleacije, miješanje

Rad sadrži: 65 stranica, 32 slike, 4 tablice, 59 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marin Ugrina.– član
3. Doc. dr. sc. Antonija Čelan – mentor

Datum obrane: 31. listopada 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 18, 2022.

Mentor: Assistant prof. Antonija Čelan, PhD

Technical assistance: Associate prof. Marija Ćosić, PhD

INFLUENCE OF IMPELLER DIAMETER ON NUCLEATION KINETICS OF SONOCRYSTALLIZATION OF BORAX

Ana Jozić, 288

Abstract: The main task of this research was to examine the effect of impeller diameter on nucleation kinetics in systems with ($A=20\%$) and without ($A=0\%$) ultrasound irradiation on the kinetics of borax nucleation in a batch crystallizer. Three different diameters of SBT impeller were used ($D_1=6.5$ cm, $D_2=8$ cm and $D_3=9.5$ cm). The research was carried out in a laboratory-scale crystallizer with a volume of 2.65 dm³, where the mother solution was saturated at 30 °C and then cooled at a rate of 6 °C h⁻¹ to a temperature of 15 °C. In the first part of the research, only mechanical mixing ($A=0\%$) was carried out, while in the second part, mechanical mixing and ultrasound irradiation were simultaneously applied ($A=20\%$). It was necessary to determine the change of concentration of the mother solution using the refractometric method, as well as the change in the absolute supersaturation during processing time at all three impeller diameters in both investigated systems. Also, the influence of impeller diameter metastable zone width (MSZW) was analyzed and the dominant nucleation mechanism was determined by applying the Mersmann's nucleation criterion. The results showed that the increase of impeller diameter in the system without ultrasound irradiation decreases the maximum supersaturation, MSZW as well as the nucleation rate. On the other hand, in the sonicated system, the opposite effect was observed. A primary heterogeneous mechanism initiated crystallization in all examined cases. Granulometric analysis of the product was conducted by using the laser diffraction method. It was found that the crystals obtained in silent system have a significantly larger mean volume diameter and a wider distribution than those obtained in the sonicated one.

Keywords: borax decahydrate sonocrystallization, nucleation, mixing

Thesis contains: 65 pages, 32 figures, 4 tables, 59 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Assoc. Prof. Marija Ćosić, PhD – chair person
2. Assist. Prof. Marin Ugrina, PhD – member
3. Assist. Prof. Antonija Čelan, PhD – supervisor

Defence date: October 31, 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 je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Antonije Čelan, u razdoblju od ožujka do listopada 2022.

Najiskrenije se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Antoniji Čelan na velikoj pomoći i vremenu koje mi je posvetila tijekom izrade ovog rada.

Također zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na savjetima i pruženoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela te pisanja diplomskog rada.

Velika hvala mojoj obitelji na potpori i ljubavi koju su mi pružali tijekom mog studiranja.

Hvala mojim prijateljima koji su ovaj dio mog života uljepšali svojom prisutnošću, veseljem i mnogobrojnim kavama.

Hvala Tebi, Bože, što si me držao za ruku svo ovo vrijeme i bio snaga i utjeha koja mi je trebala.

ZADATAK

1. Provesti kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata u šaržnom kristalizatoru volumena $2,65 \text{ dm}^3$ postupkom kontroliranog hlađenja uz istovremenu primjenu mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Eksperimente je potrebno provesti korištenjem turbinskog miješala s ravnim lopaticama, triju različitih veličina ($D_1=6,5 \text{ cm}$, $D_2=8,0 \text{ cm}$ i $D_3=9,5 \text{ cm}$), pri stanju potpune suspenzije i to u sustavu bez ultrazvučnog ($A=0 \%$) i u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ($A=20 \%$).
2. Pri svim ispitivanim uvjetima potrebno je odrediti profil koncentracije matične otopine tijekom procesnog vremena. Koncentraciju je potrebno odrediti refraktometrijskom metodom.
3. Pri svim ispitivanim uvjetima potrebno je odrediti promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena.
4. Širinu metastabilne zone, odnosno početak nukleacije, potrebno je vizualno odrediti pri svim procesnim uvjetima te ju izraziti kao maksimalno postignutu pothlađenost, ΔT_{max} .
5. Primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija potrebno je odrediti dominantni mehanizam kojim je započela nukleacija.
6. Na temelju određenog mehanizma odrediti brzinu kojom se nukleacija odvija.
7. Odrediti utjecaj promjera miješala u sustavu bez ultrazvučnog i s ultrazvučnim djelovanjem, na raspodjelu veličina produkta, srednji volumni promjer kristala uz standardnu devijaciju te specifičnu površinu nastalih kristala.

SAŽETAK

Glavni zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj promjera miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja ($A=0\%$) i u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ($A=20\%$) na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizadoru s kontroliranim hlađenjem. Za provedbu miješanja korištena su *SBT* miješala (engl. *straight blade turbine*) triju različitih promjera ($D_1=6,5\text{ cm}$, $D_2=8,0\text{ cm}$ i $D_3=9,5\text{ cm}$). Istraživanje je provedeno u kristalizadoru laboratorijskog mjerila volumena $2,65\text{ dm}^3$, pri čemu je matična otopina zasićena pri $30\text{ }^\circ\text{C}$, hlađena brzinom od $6\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ do temperature od $15\text{ }^\circ\text{C}$. U prvom dijelu ispitivanja provodila se kristalizacija uz mehaničko miješanje ($A=0\%$), dok se u drugom dijelu ispitivanja na matičnu otopinu djelovalo mehaničkim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem ($A=20\%$). U okviru ovog rada bilo je potrebno odrediti promjenu koncentracije matične otopine refraktometrijskom metodom, kao i promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena pri sva tri promjera miješala za oba ispitivana sustava. Također, analiziran je utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone (ŠMSZ) te je primjenom Mersmannova nukleacijskog kriterija određen dominantni nukleacijski mehanizam. Rezultati su pokazali kako povećanje promjera miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja rezultira smanjenjem maksimalne prezasićenosti, odnosno širine metastabilne zone te brzine nukleacije. U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem primijećeno je upravo suprotno. Kristalizacija je u svim ispitivanim slučajevima započela primarnim heterogenim mehanizmom. Primjenom granulometrijske analize metodom laserske difrakcije, sagledane su karakteristike finalnog produkta šaržne kristalizacije. Utvrđeno je da su kristali dobiveni u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja značajno većeg srednjeg volumnog promjera i šire raspodjele od onih kristala dobivenih u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Ključne riječi: miješanje, kinetika nukleacije, sonokristalizacija, boraks.

ABSTRACT

The main task of this research was to examine the effect of impeller diameter on nucleation kinetics in systems with ($A=20\%$) and without ($A=0\%$) ultrasound irradiation on the kinetics of borax nucleation in a batch crystallizer. Three different diameters of SBT impeller were used ($D_1=6.5$ cm, $D_2=8$ cm and $D_3=9.5$ cm). The research was carried out in a laboratory-scale crystallizer with a volume of 2.65 dm^3 , where the mother solution was saturated at $30\text{ }^\circ\text{C}$ and then cooled at a rate of $6\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ to a temperature of $15\text{ }^\circ\text{C}$. In the first part of the research, only mechanical mixing ($A=0\%$) was carried out, while in the second part, mechanical mixing and ultrasound irradiation were simultaneously applied ($A=20\%$). It was necessary to determine the change of concentration of the mother solution using the refractometric method, as well as the change in the absolute supersaturation during processing time at all three impeller diameters in both investigated systems. Also, the influence of impeller diameter metastable zone width (MSZW) was analyzed and the dominant nucleation mechanism was determined by applying the Mersmann's nucleation criterion. The results showed that the increase of impeller diameter in the system without ultrasound irradiation decreases the maximum supersaturation, MSZW as well as the nucleation rate. On the other hand, in the sonicated system, the opposite effect was observed. A primary heterogeneous mechanism initiated crystallization in all examined cases. Granulometric analysis of the product was conducted by using the laser diffraction method. It was found that the crystals obtained in silent system have a significantly larger mean volume diameter and a wider distribution than those obtained in the sonicated one.

Keywords: borax decahydrate, sonocrystallization, nucleation, mixing

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Kristalizacija.....	4
1.1.1. Prezasićenost – pokretačka sila procesa	6
1.1.2. Metastabilna zona	7
1.2. Nukleacija.....	9
1.2.1. Primarna nukleacija.....	10
1.2.2. Sekundarna nukleacija.....	16
1.3. Miješanje u procesnom inženjerstvu.....	17
1.3.1. Odabir miješala i snaga miješanja.....	20
1.3.2. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito	22
1.4. Ultrazvuk.....	24
1.4.1. Sonokristalizacija	25
1.5. Boraks	27
2. EKSPERIMENTALNI DIO	29
2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta.....	30
2.2. Provedba ispitivanja	32
2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa	32
2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa	33
2.2.3. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije.....	35
2.2.4. Analiza produkta kristalizacije laserskom difrakcijom.....	38
3. REZULTATI I RASPRAVA	40
3.1. Utjecaj promjera miješala na kinetiku nukleacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem	41
3.1.1. Utjecaj promjera miješala na promjenu koncentracije matične otopine u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem.....	42

3.1.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu prezasićenosti u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem	44
3.1.3. Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem	47
3.1.4. Utjecaj promjera miješala na mehanizam i brzinu nukleacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem	51
3.1.5. Utjecaj promjera miješala na granulometrijska svojstva produkta kristalizacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem	54
4. ZAKLJUČCI	59
4. LITERATURA	62

UVOD

Kristalizacija je jedan od najvažnijih separacijskih procesa kemijske, farmaceutske i prehrambene industrije. Pripada grupi toplinskih separacijskih operacija kojom se iz osnovnih čestica (atoma, molekula ili iona) formiraju kristali koji se pravilno slažu u prostoru tvoreći kristalnu rešetku.

Osim ekonomičnosti, odnosno male potrošnje energije za provedbu kristalizacije, najveća prednost ovog procesa je mogućnost dobivanja proizvoda željenih karakteristika i čistoće, a što će uvelike ovisiti o uvjetima pri kojima se proces provodi. Poznato je da je pokretačka sila procesa kristalizacije prezasićenost otopine te da kristalizacija započinje nukleacijom nakon koje slijedi rast kristala. Najznačajniji čimbenik za određivanje kinetike nukleacije u procesu kristalizacije je širina metastabilne zone. Ona određuje mehanizam i brzinu nukleacije, a utječe i na rast tj. na raspodjelu veličina dobivenih kristala.

U posljednje vrijeme u industriji se sve više upotrebljava ultrazvučna energija. Uvođenjem ultrazvuka u proces kristalizacije olakšava se kontrola procesa jer se njime djeluje na širinu metastabilne zone te promjenu prezasićenosti tijekom procesnog vremena. Također, sonifikacija rezultira većom ponovljivošću rezultata u usporedbi sa sustavima u kojima nije primijenjen ultrazvuk. S obzirom na sve veću zahtjevnost tržišta, primjena ultrazvuka u procesu kristalizacije se čini potencijalnim rješenjem za kontrolu procesa i poboljšanje karakteristika dobivenih kristala. Kad se kristalizacija provodi u kristalizatorima s mehaničkim miješanjem, primjenom te mehaničke operacije nastoje se osigurati optimalni uvjeti za prijenos tvari i energije. S obzirom na to da se proces odvija u suspenziji, miješanje je nužno provoditi pri stanju potpune suspenzije. Osim brzine vrtnje koja će osigurati to stanje, nužno je analizirati i hidrodinamičke uvjete u posudi koji će se također odraziti na produkt. Oni će direktno ovisiti o vrsti, ali i o dimenzijama samog miješala.

Zbog svega navedenog je cilj ovoga rada bio ispitati utjecaj promjera miješala na kinetiku te karakteristike produkta kristalizacije koja je provedena u sustavu bez ultrazvučnog i u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

1. OPĆI DIO

1.1. Kristalizacija

Kristalizacija je jedan od najvažnijih separacijskih procesa kemijske, farmaceutske i prehrambene industrije. Razlog važnosti ovog procesa je mogućnost dobivanja visokokvalitetnih kristala uz nizak utrošak energije.¹ Kristalizacija pripada grupi toplinskih separacijskih procesa, a kontrolirana je brzinom prijenosa tvari u sustavu.²

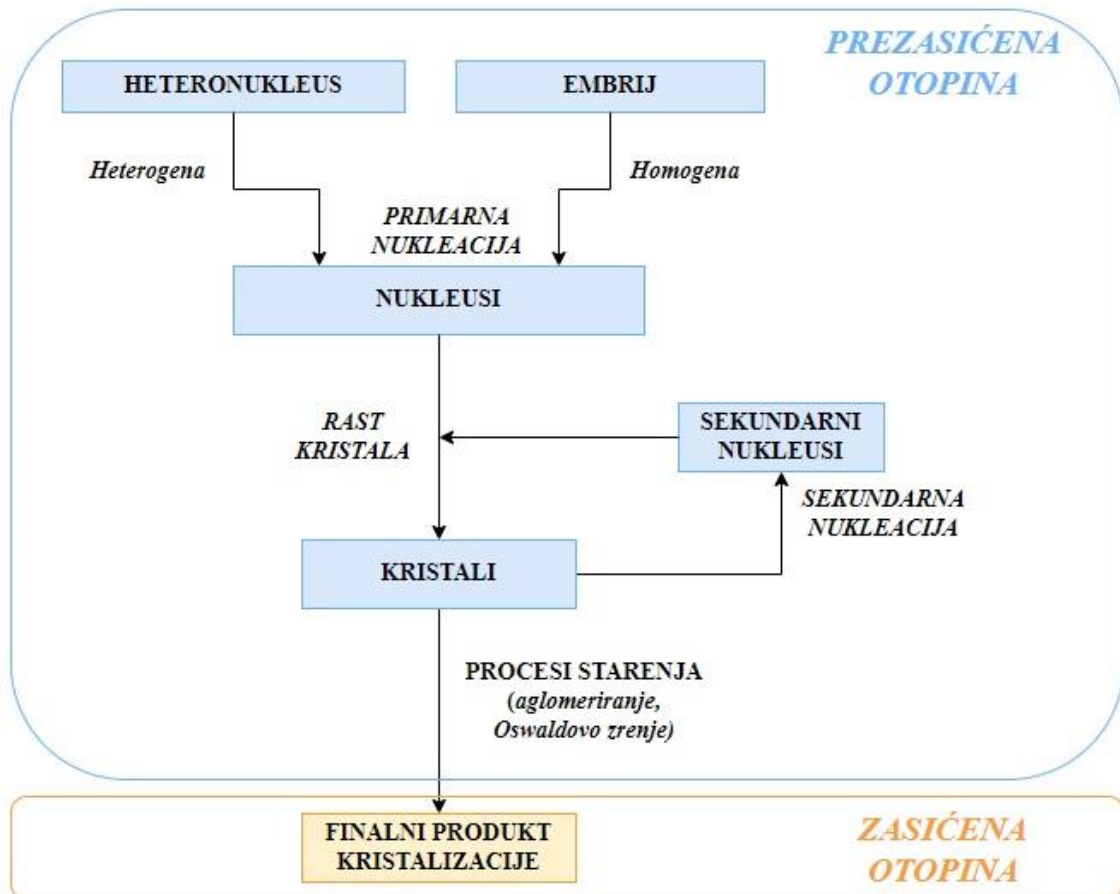
Da bi započeo proces kristalizacije, tj. formiranja čvrste faze iz kontinuirane faze (para, talina ili otopina) potrebno je sustav dovesti u termodinamički nestabilno stanje, stanje prezasićenosti. Ovo stanje postignuto je kad koncentracija otopljenе tvari premaši vrijednost topljivosti te tvari pri danoj temperaturi.³

Pokušavajući uspostaviti ravnotežno stanje u sustavu, započinje izdvajanje viška soli u obliku čvrste faze. Tako razlikujemo nekoliko vrsta kristalizacije⁴:

- kristalizaciju hlađenjem,
- kristalizaciju isparavanjem otapala,
- kristalizaciju iz talina,
- kristalizaciju isoljavanjem (dodavanjem tvari koja sadrži isti ion kao i tvar koja kristalizira),
- kristalizaciju uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizaciju uz kemijsku reakciju tzv. precipitacija.

Kinetika opisanog procesa kristalizacije promatra se kroz kinetiku dviju osnovnih faza ovog procesa, nukleaciju i rast kristala.

Na slici 1 dana je Nielsenova shema, kojom se najčešće opisuje proces kristalizacije.



Slika 1. Nielsenova shema procesa kristalizacije.

Proces započinje u prezasićenom otopinu nastankom heteronukleusa (heterogena nukleacija) ili nastankom embrija (homogena nukleacija). Nastali nukleusi (embriji) rastu u procesu rasta kristala. U sustavu prisutni kristali u određenim slučajevima mogu uzrokovati pojavu sekundarne nukleacije, tj. nastajanje sekundarnih nukleusa. Ovaj proces je nepoželjan jer se prezasićenost troši na stvaranje i rast novih nukleusa, umjesto na rast već postojećih kristala. Pri kraju procesa, ukoliko su nastali kristali određeno vrijeme u kontaktu s matičnom otopinom, dolazi do procesa starenja kristala. Ovim procesom, koji se odvija u uvjetima bliskim ravnotežnim, dolazi do promjene u fizikalnim svojstvima kristala u smjeru povećanja njihove stabilnosti i veličine.⁶

Dobivanje kristala željenih karakteristika uvelike ovisi o načinu vođenja procesa. Proces kristalizacije moguće je voditi na dva načina; reguliranjem temperature u kristalozatoru ili reguliranjem koncentracije matične otopine. Reguliranje

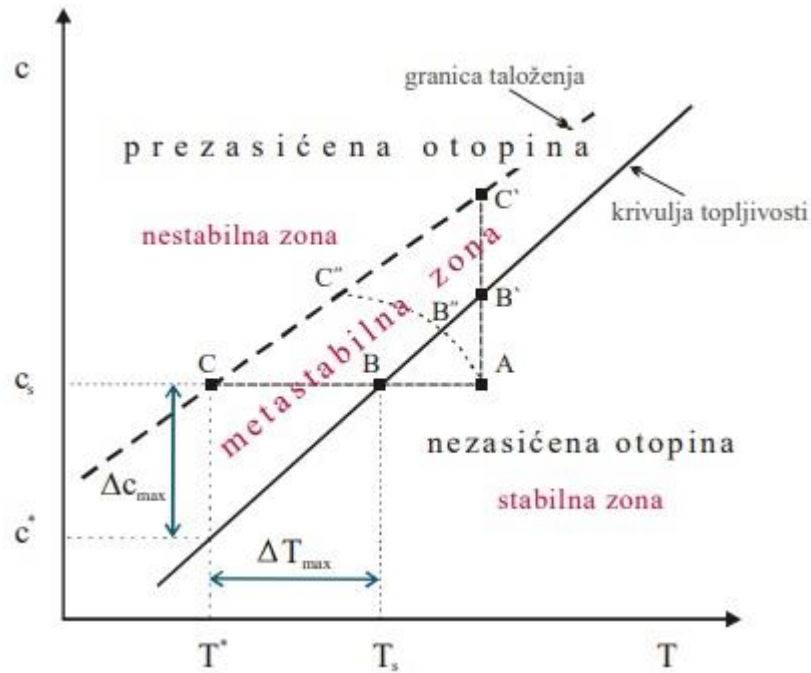
koncentracije zahtjeva znatno veće investicijske troškove, zbog čega je kontrola temperature optimalniji izbor vođenja procesa kristalizacije u cilju dobivanja kristalnog produkta željene raspodjele veličina.⁵

1.1.1. Prezasićenost – pokretačka sila procesa

Kao što je već spomenuto, prezasićenost matične otopine pokretačka je sila procesa kristalizacije. Ona predstavlja razliku koncentracije kristalizirajuće soli u prezasićenoj otopini (c) i ravnotežne koncentracije pri danoj temperaturi (c^*):

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

Najčešći načini postizanja prezasićenosti je hlađenjem nezasićene otopine i isparavanjem otapala. Hlađenjem nezasićene otopine ona prvo postaje zasićena otopina, čija je koncentracija jednaka onoj na krivulji topljivosti. Daljnjim hlađenjem zasićena otopina ulazi u metastabilnu zonu. U ovom je području, koncentracija otopljene soli veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi, međutim spontana nukleacije ovdje je malo vjerojatna. Maksimalna vrijednost koncentracije kristalizirajuće soli u prezasićenoj otopini je na granici taloženja. Pri dostizanja granice taloženja započinje nukleacija uslijed koje se narušava homogenost otopine zbog formiranja velikog broja nukleusa. Rastom kristala, tj. ugradnjom iona otopljene soli u kristalnu rešetku dolazi do značajnijeg pada koncentracije. Naknadnom padu koncentracije pridonosi i eventualno nastajanje i rast sekundarnih nukleusa.^{6,7} Opisano je grafički prikazano na slici 2.



Slika 2. Fazni dijagram za sustav čvrsto/kapljevito.⁶

1.1.2. Metastabilna zona

Područje metastabilne zone omeđeno je krivuljom topljivosti i granicom taloženja, kako je i prikazano na slici 2. U ovom području spontana nukleacija malo je vjerojatna, no ako se prezasićena otopina cijepi sitnim kristalima moguć je rast kristala.

Širina metastabilne zone predstavlja jedan od najznačajnijih parametara za provedbu procesa kristalizacije. Definirana je kao razlika temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja, a izražava se maksimalno postignutim pothlađenjem, ΔT_{max} :

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \quad (2)$$

gdje je:

T_s – temperatura zasićene otopine [°C],

T^* – temperatura nukleacije [°C].

Također, moguće ju je izraziti i preko maksimalno postignute prezasićenosti:

$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \quad (3)$$

gdje je:

Δc_{max} – maksimalno postignuta prezasićenost [kmol m^{-3}],

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

c^* – topljivost, tj. koncentracija matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije (T) [kmol m^{-3}].

Širina metastabilne zone utječe kako na proces nukleacije tako i na proces rasta kristala. Ona definira mehanizam, kinetiku i brzinu procesa nukleacije, a uvelike utječe i na raspodjelu, veličinu i oblik kristala dobivenih tijekom procesa kristalizacije. Tako naprimjer, šira metastabilna zona može za posljedicu imati široku raspodjelu veličina kristala, dok uža metastabilna zona dovodi do prebrzog prijelaza otopine iz zasićenog u prezasićeno stanje, što otežava vođenje procesa kristalizacije.^{8,9}

Najvažniji čimbenici koji utječu na širinu metastabilne zone su^{6,10}:

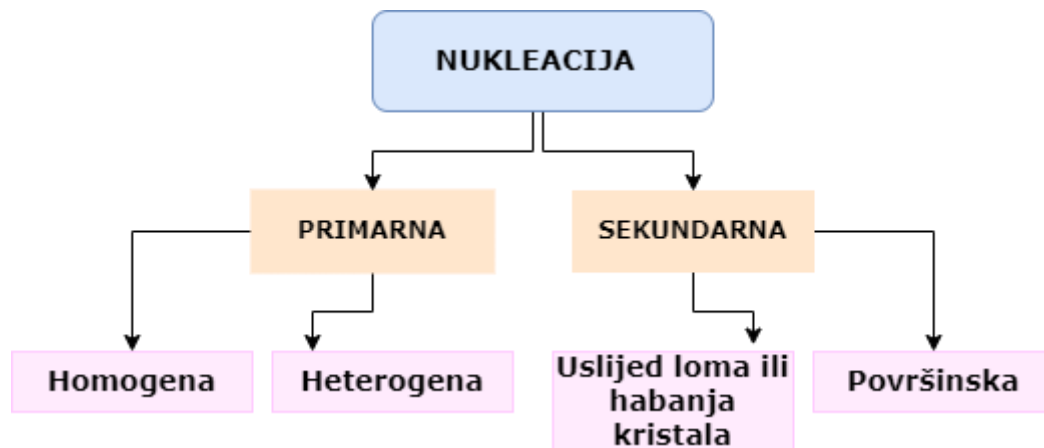
- sastav otopine,
- temperatura zasićenja otopine,
- brzina hlađenja otopine,
- mehaničko djelovanje na otopinu (mehaničko miješanje, trešenje, ultrazvučno djelovanje ili bilo koja druga mehanička energija kojom se djeluje na otopinu),
- termička povijest otopine.

1.2. Nukleacija

Nukleacija je prvi stupanj procesa kristalizacije kojim započinje izdvajanje čvrste faze iz prezasićene otopine. Ovaj stupanj započinje kada se dostigne granica taloženja, a s obzirom na spontanost, energetski je najzahtjevniji stupanj kristalizacije.^{11,12}

Nukleacija može biti primarna, a do nje dolazi kada u matičnoj otopini nema kristala ili sekundarna, koja se javlja kao posljedica prisutnosti kristala u otopini.¹³

Osnovni mehanizmi nukleacije prikazani su na slici 3.



Slika 3. Osnovni mehanizmi nukleacije.

Do primarne nukleacije dolazi pri visokoj razini prezasićenosti. Ona se dodatno dijeli na homogenu nukleaciju (nukleusi se stvaraju u ultračistoj otopini) i heterogenu nukleaciju (nukleacija je inducirana prisustvom stranih čestica). Sekundarna nukleacija inducirana je prisustvom kristala te može nastati uslijed loma ili habanja kristala do kojeg dolazi pri sudaru kristala s dijelovima kristalizatora te trenja koje se javlja pri optjecanju.

1.2.1. Primarna nukleacija

Kako bi se dogodila fazna promjena kapljevito/čvrsto potrebno je prevladati energetska barijeru procesa. Teorija nukleacije podrazumijeva nastajanje nanostrukturiranih nakupina molekula ili iona (klastera).¹⁴ Naime, s povećanjem veličine klastera koja ovisi o međufaznoj površini, povećava se međufazna površina kristala matične otopine, a s njom i slobodna Gibbsove energije površine. No, kada rastući klaster dosegne kritičnu vrijednost i postane stabilan nukleus, dolazi do oslobađanja određene količine energije, tzv. slobodne energije volumena. U ovoj energiji je sadržana entalpija promjene faze iz kapljevite u čvrstu te dolazi do rasta volumena nastalog nukleusa. Opisani fenomen poznat je kao Gibbs-Thompsonov efekt.¹⁵ Promjena slobodne Gibbsove energije potrebne za nastajanje nukleusa kritične veličine određena je razlikom kemijskih potencijala između dviju faza, molekularnim volumenom u klasteru i površinskom napetošću na granici faza, kristal – otopina. Energija aktivacije koja je potrebna za stvaranje nukleusa kritične veličine dana je izrazom (4), a vrijeme potrebno za prevladavanje te barijere naziva se indukcijско vrijeme.

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma_m^3 V_m^3}{-\Delta\mu^2} \quad (4)$$

gdje je:

ΔG_c – promjena slobodne Gibbsove energije potrebne za nastajanje nukleusa kritične veličine [J],

γ_m – međufazna površinska napetost [J m^{-2}],

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

$\Delta\mu$ – razlika kemijskih potencijala [J mol^{-1}].

Vrijeme indukcije obrnuto je proporcionalno stupnju prezasićenosti, čijim se povećanjem smanjuje energetska barijera uslijed povećanja razlike kemijskih potencijala između faza.¹⁶ Brzinu primarne nukleacije moguće je iskazati preko sljedeće jednačbe:

$$N_{prim} = \frac{dN_{nk}}{dT} = k_n(c - c^*)^n \quad (5)$$

gdje je:

N_{prim} – broj nukleusa formiranih u jediničnom volumenu i jediničnom vremenu [br. $m^{-3} s^{-1}$],

N_{nk} – broj nukleusa u jedinici volumena [/],

k_n – konstanta nukleacije [h^{-1}],

c – koncentracija otopine [$kmol m^{-3}$],

c^* – topljivost [$kmol m^{-3}$],

t – vrijeme [s],

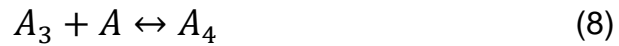
n – red nukleacije [/].

EkspONENT n može postići vrijednost 10, no najčešće je između 3 i 4.¹⁶

1.2.1.1. Homogena nukleacija

Homogena nukleacija moguća je samo u idealno čistim otopinama ili kod vrlo visoke prezasićenosti otopine. U ovim uvjetima dolazi do stvaranja nakupina molekula ili iona, tzv. klastera, A . Klasteri su nestabilne nakupine koje se nalaze u dinamičkoj ravnoteži s ionima, odnosno molekulama u sustavu i lako disociraju.





Pri niskoj prezasićenosti, klasteri su mali i nestabilni. Međutim, kada je postignut određen stupanj zasićenosti otopine, klasteri postaju stabilni i dovoljno veliki te kao takvi mogu poprimiti karakteristike kristalne rešetke. U tom trenutku postignuta je tzv. kritična veličina te nastaju stabilni nukleusi, koji dalje imaju sposobnost spontanog nastavka rasta.⁶



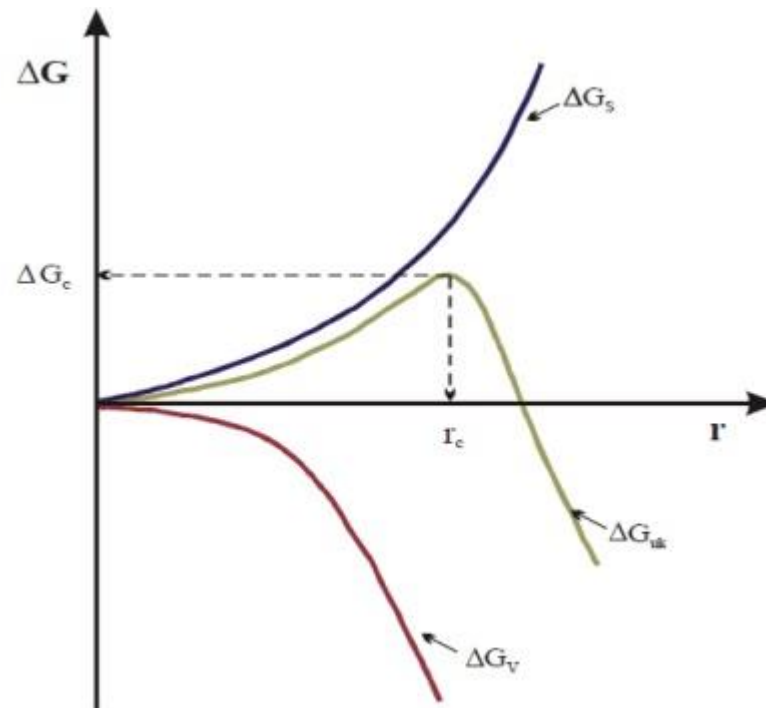
Jednadžbama (-6 - -10) opisano je nastajanje nukleusa kritične veličine.

Pokretačka sila homogene nukleacije može se izraziti slobodnom Gibbsovom energijom (ΔG_{uk}), koja predstavlja zbroj slobodne energije površine i slobodne energije volumena.

$$\Delta G_{uk} = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (11)$$

Prvi član iz jednadžbe (11), predstavlja slobodnu energiju površine, ΔG_S , koju je potrebno utrošiti za nastajanje nukleusa određene površine, dok ΔG_V predstavlja slobodnu energiju volumena koja se oslobađa zbog prijelaza iona iz kapljevine u

čvrstu fazu. Na temelju promjene slobodne Gibbsove energije može se opisati mehanizam formiranja nukleusa koji je prikazan na slici 4.



Slika 4. Promjena slobodne energije nastajanja i rasta nukleusa kao funkcija njegovog polumjera.⁶

Nukleacija se odvija spontano tek kada se formira nukleus kritične veličine, r_c , za koji je potrebna slobodna Gibbsova energija, izražena jednačbom (4).

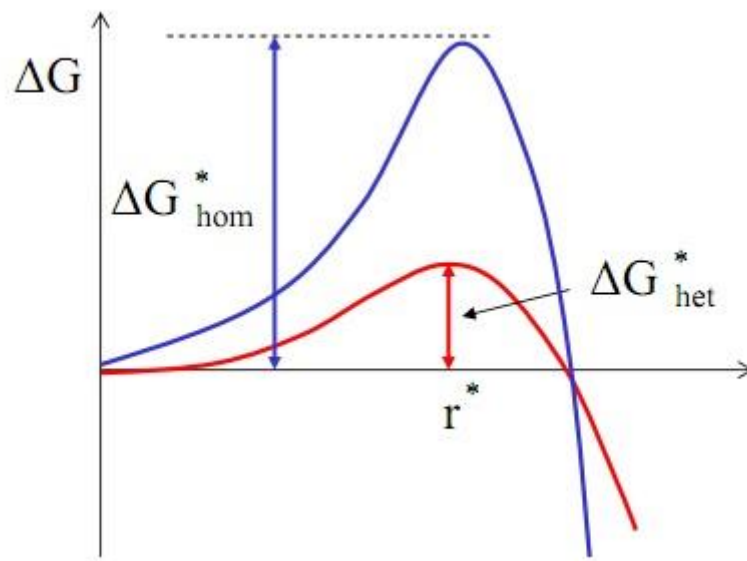
1.2.1.2. Heterogena nukleacija

Heterogena nukleacija se javlja na granicama faza čvrsto/kapljevito, kao što su^{6,17}:

- stjenke posude,
- površine nečistoća,
- razbijala virova,
- na osovini i rubovima miješala i sl.

Prisutnost stranih čestica u prezasićenoj otopini rezultira smanjenjem slobodne Gibbsove energije potrebne za početak nukleacije.^{6,18,19} Upravo zbog niže energije aktivacije dolazi do ranije pojave i rasta nukleusa nego kod mehanizma homogene nukleacije.

Mehanizam heterogene nukleacije puno je češći u praksi u odnosu na homogenu nukleaciju, s obzirom na to da je prisutnost nečistoća gotovo neizbježna u industrijskim uvjetima. Odnos vrijednost slobodne Gibbsove energije potrebne za početak homogene i heterogene nukleacije prikazan je na slici 5.



Slika 5. Slobodna Gibbsova energija potrebna za početak homogene i heterogene nukleacije.²⁰

Smanjenje slobodne Gibbsove energije u ovom mehanizmu nukleacije ovisi o kutu kvašenja čvrste faze:

$$\Delta G_{het} = f_{het} \cdot \Delta G_{hom} \quad (12)$$

gdje je f_{het} korekcijski faktor i definiran je kao:

$$f_{het} = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (13)$$

pri čemu θ predstavlja kut kvašenja strane čestice (0-180°).

1.2.2. Sekundarna nukleacija

Sekundarna nukleacija podrazumijeva nastanak nukleusa izazvan prisutnošću postojećih kristala u matičnoj otopini.²¹ Takvi kristali mogu se ciljano unijeti u otopinu ili mogu nastati tijekom samog procesa. Prema tome, razlikuju se dva mehanizma sekundarne nukleacije: sekundarna površinska nukleacija i sekundarna kontaktna nukleacija.⁶ Površinska nukleacija se javlja uz površinu prisutnih kristala u prezasićenim otopinama, a do kontaktne nukleacije dolazi uslijed sudara kristal/kristal te mehaničkih djelovanja u kristalizatoru.

Prisutnost kristala u sustavu dovodi do snižavanja energije aktivacije potrebne za početak nukleacije, zbog čega nukleacija započinje pri nižim vrijednostima slobodne Gibbsove energije. Kako sekundarna nukleacija nije izravno posljedica prezasićenosti smatra se dominantnim oblikom nukleacije pri niskoj vrijednosti prezasićenosti. Općenito, sekundarna nukleacija u industrijskim postrojenjima je nepoželjna jer proces rezultira većim brojem manjih kristala sa širokom raspodjelom veličina.¹⁵ Široka raspodjela veličina općenito je nepoželjna zbog neujednačenosti veličina dobivenih kristala. Ovakvi kristali nemaju jednaka svojstva te je u tom slučaju nužno provesti klasiranje, kako bi se takav proizvod mogao plasirati na tržište. Svi dodatni procesi dovode do povećanja proizvodnih troškova, koji se u industriji nastoje izbjeći. Upravo zbog toga, sekundarna nukleacija je nepoželjna.

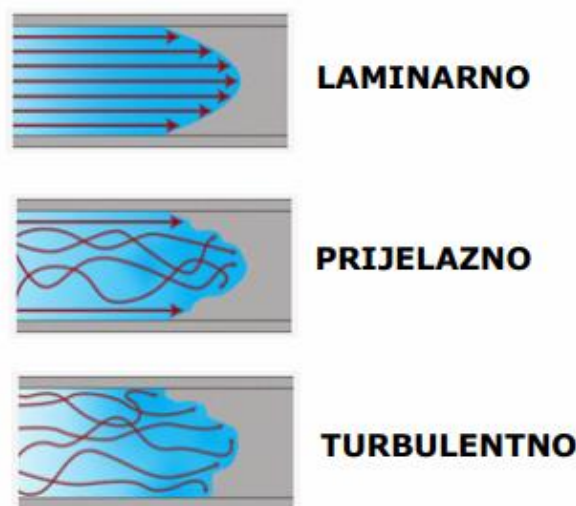
1.3. Miješanje u procesnom inženjerstvu

Miješanje se može definirati kao gibanje fluida i/ili čestica uslijed kojeg se postiže ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu. Njime se u sustavu osiguravaju bolje uvjeti prijenosa tvari i energije (topline) te olakšava provedba kemijske reakcije, otapanja, apsorpcije plina, ekstrakcije, itd.^{22,23}

O uspješno provedenom miješanju ovisi učinkovitost brojnih procesa, stoga se ova operacija smatra najzastupljenijom jediničnom operacijom kemijske industrije.²⁴ Uspješnost operacije miješanja ovisi o nekoliko čimbenika, kao što su:

- geometrija posude,
- geometrija miješala,
- brzina vrtnje miješala,

Sagledavajući režime strujanja, masa fluida u miješalici podliježe laminarnom ili turbulentnom strujanju, što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Vrste strujanja.²⁵

Brzina vrtnje miješnja, vrsta miješala i fizikalne karakteristike kapljevine koja se miješa određuju režim strujanja. Odnos ovih veličina izražen je Reynoldsovom

značajkom, koja predstavlja omjer sile inercije i sile trenja koje se javljaju pri protjecanju:

$$Re = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (14)$$

gdje je:

N – brzina vrtnje [o. min^{-1}],

D – promjer miješala [m],

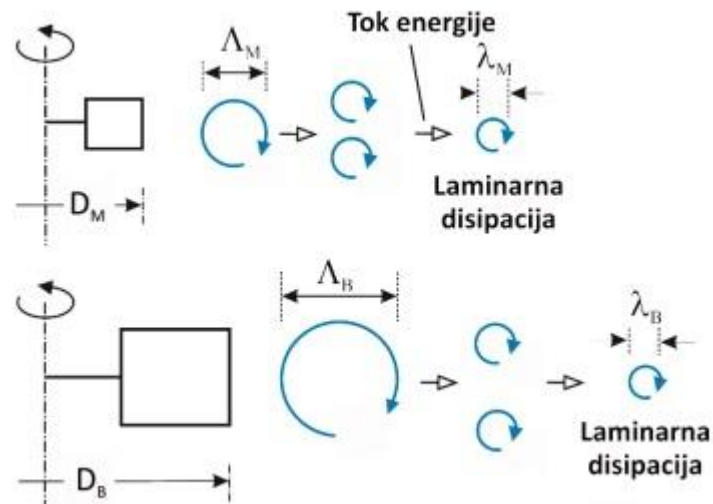
ρ – gustoća kapljevine [kg m^{-3}],

μ – viskoznost kapljevine [Pa s].

Laminarni (slojeviti) režim strujanja javlja se pri nižim brzinama vrtnje miješala ($Re < 10$) i obično je prisutan kod vrlo viskoznih kapljevina. Ovaj režim strujanja podrazumijeva kretanje molekula u pravilnim paralelnim slojevima koji se međusobno ne miješaju, a sile inercije brzo nestaju. Karakteriziraju ga veliki otpori strujanju pa je samim time potrebno uložiti i veće napore za cirkulaciju kapljevine. Zbog toga miješalo koje se odabire mora zauzeti veći dio posude kako bi se ostvarilo gibanje cjelokupne mase kapljevine.

Strujanje u turbulentnom režimu svojstveno je kapljevinama viskoznosti manje od 10 mPa s. Kaotično strujanje kapljevine, specifično za ovaj režim, pospješuje prijenos tvari, topline te količine gibanja u sustavu. Također, tok ukupne mase kapljevine najčešće je turbulentnog karaktera te doprinosi sprječavanju sedimentacije i povećava ujednačenost suspenzije.²⁶

Postojanje hijerarhijski organiziranih vrtloga koji se razlikuju u vremenskim i duljinskim skalama preko nekoliko redova veličine, glavna je osobina turbulentnog toka.



Slika 7. Mikro i makro vrtlozi.²⁷

Miješalo u sustavu kontinuirano generira makrovrtloge koji su reda veličine miješajućeg sustava, Λ_M . Uslijed premještanja energije s veće na manju duljinsku skalu, tj. kaskade energije dolazi do stvaranja manjih vrtloga, λ_B .

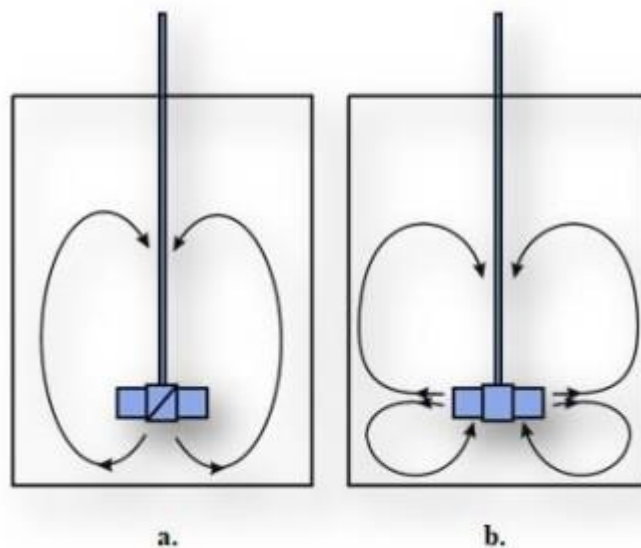
Veličina najmanjeg mikrovrtloga, λ [m] prema Kolmogoroffu, ovisi samo o viskoznosti kapljevine, μ [Pa s] i privedenoj snazi, P [W]:

$$\lambda = \left(\frac{\mu^3 \cdot V}{P \cdot \rho^2} \right)^{0.25} \quad (15)$$

1.3.1. Odabir miješala i snaga miješanja

Jedan od najbitnijih faktora, pri dimenzioniranju uređaja za miješanje, je odabir miješala. U posudi za miješanje može se razviti dominantno aksijalni ili dominantno radijalni tok kapljevine, ovisno o vrsti miješala koje se koristi.

Kod aksijalnog toka, miješalo izbacuje kapljevinu prema dnu posude odakle ona putuje prema površini kapljevine. Takve vrste miješala primjenjuju se u sustavima gdje je nužna intenzivna cirkulacija fluida. Radijalan tok odbacuje kapljevinu prema stijenci posude, gdje se ona dijeli na dva toka. Jedan dio struji prema dnu posude, a drugi prema vrhu (slika 8). U toku kapljevine kojeg generira radijalno miješalo, vrlo su izražene smične sile te se ova vrsta miješala često koristi za miješanje nemješljivih kapljevina.²⁸



Slika 8. Aksijalni (a) i radijalni (b) tok kapljevine.²⁹

Osim vrste miješala, na provedbu miješanja utječe i geometrija posude u kojoj se ono provodi. Ne postoji univerzalna izvedba miješalice, već se nastoji dizajnirati optimalna s obzirom na specifičnost procesa. To prije svega znači kako oblik posude mora osigurati najpovoljnije strujanje fluida koji se miješa, jer se na taj način nastoji spriječiti stvaranje tzv. "mrtvih zona" u kojima je intenzitet miješanja znatno smanjen.^{23,30}

S ekonomskog aspekta, snaga miješanja, tj. utrošak snage miješanja, bitan je parametar procesa miješanja. Eksperimentalno je utvrđeno kako utrošak snage ovisi o: brzini vrtnje miješala (N), promjeru miješala (D), gustoći kapljevine (ρ), viskoznosti (μ) i ubrzanju sile teže (g). Stoga se snaga miješanja može prikazati kao funkcija navedenih parametara³⁰:

$$P = f(N, D, g, \rho_L, \mu_L) \quad (16)$$

Primjenom dimenzijske analize dolazi se do sljedećeg izraza:

$$N_p = K \cdot Re_m^a \cdot Fr_m^b \quad (17)$$

gdje je:

$$N_p = \frac{P}{D^5 \cdot N^3 \cdot \rho} - \text{značajka snage miješanja []},$$

K – konstanta koja ovisi o geometrijskim karakteristikama sustava,

$$Re_m = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} - \text{modificirana Reynoldsova značajka []},$$

$$Fr_m = \frac{D \cdot N^2}{g} - \text{modificirana Froudova značajka []},$$

a, b – koeficijenti kriterijalne jednadžbe [].

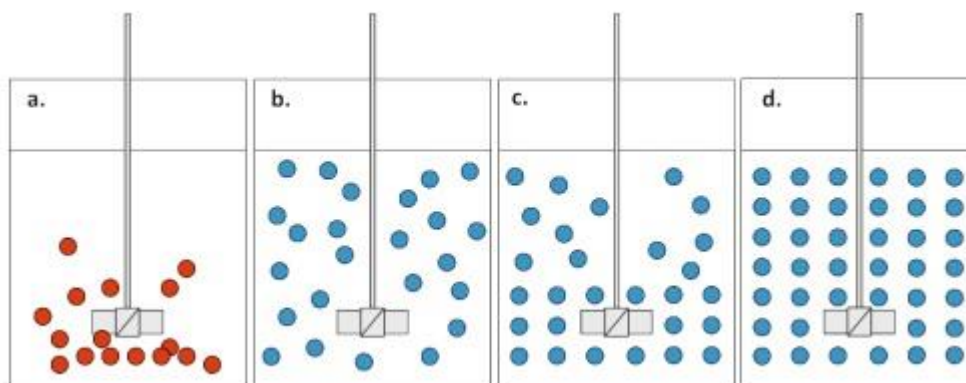
1.3.2. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito

Proces suspendiranja provodi se u sustavima u kojima se miješaju čvrsta i kapljevita faza, bez obzira na to radi li se o česticama koje sedimentiraju ili plutaju na površini kapljevine. Postupak suspendiranja sastavni je dio mnogih značajnih operacija u kemijskoj industriji. Primjeri takvih procesa su kristalizacija, polimerizacija, procesi otapanja, suspendiranja ionsko izmjenjivačkih smola, heterogeni katalitički procesi, itd.³¹

Većina industrijskih procesa sa suspendiranim česticama odnosi se na sedimentirajuće čestice (imaju veću gustoću od kapljevine). U tom se slučaju od procesa miješanja zahtijeva "ugradnja" tih čestica u masu kapljevine s ciljem što potpunije homogenizacije sustava.

Sagledavajući osnovne karakteristike stanja u kojima se mogu nalaziti suspendirane čestice s obzirom na brzinu vrtnje miješala, razlikuje se stanje nepotpune, potpune, intermedijalne i homogene suspenzije (slika 9),. Stanje nepotpune suspenzije karakterizira prisutnost čestica koje se periodički obnavljaju ili miruju na dnu posude za miješanje. Stanje potpune suspenzije definirano prema Zwieteringovom kriteriju, postiže se kada se sve čestice gibaju i ne zadržavaju na dnu posude dulje od 1 do 2 sekunde, a brzina vrtnje miješala pri kojoj se ovo stanje postiže označava se sa N_{Js} . Kada se sedimentirajuće čestice ne nalaze na dnu posude, čak ni u onom kratkom periodu predviđenom za stanje potpune suspenzije govori se o stanju intermedijalne suspenzije. Za stanje homogene suspenzije karakteristična je jednolika koncentracija i raspodjela veličina čestica u cijelom volumenu kapljevine.^{32,33}

U praksi je najpovoljnije provoditi operaciju pri stanju potpune suspenzije. Učinak je sličan učinku homogene suspenzije, a energetski je puno povoljniji.³⁴



Slika 9. Stanja suspenzije: a. nepotpuna suspenzija, b. potpuna suspenzija, c. intermedijalna suspenzija, d homogena suspenzija.²⁷

1.4. Ultrazvuk

Ultrazvuk je dio zvučnog spektra sa frekvencijama višim od 20 000 Hz. Njegova je frekvencija izvan spektra čujnosti ljudskog uha, a najčešće se širi u obliku longitudinalnih valova. Frekvencijska područja uporabe ultrazvuka su između 20 kHz i 10 MHz, dok se prilikom testiranja materijala obično koriste frekvencije između 50 kHz i 10 MHz.³⁵

S obzirom na intenzitet djelovanja razlikuju se dvije vrste ultrazvuka:

- ultrazvuk niskog intenziteta ili dijagnostički ultrazvuk,
- ultrazvuk visokog intenziteta.

Ultrazvuk niskog intenziteta (engl. *low intensity ultrasound*) ne uzrokuje nikakve fizičke ni kemijske promjene u svojstvima u primjenjivanom mediju. Primjena ove vrste ultrazvuka posebice je istaknuta u dijagnostici, no veliku ulogu ima i kao analitička tehnika pri obradi hrane te za mjerenje viskoznosti i brzine protjecanja.

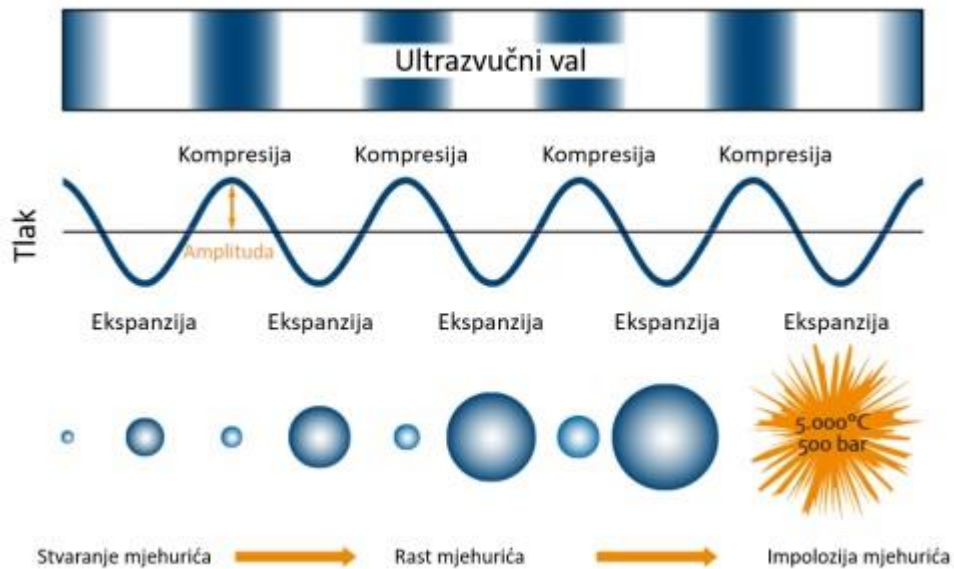
Za razliku od ultrazvuka niskog intenziteta, ultrazvuk visokog intenziteta (engl. *high intensity ultrasound*) u primijenjenom mediju može dovesti do fizičkih promjena te potaknuti odvijanje određenih kemijskih reakcija. Upravo zbog ovih karakteristika, koristi se u brojnim industrijskim procesima poput procesa sušenja, ekstrakcije, kristalizacije, otplinjavanja tekućina i homogenizaciju tekućina.^{36,37}

1.4.1. Sonokristalizacija

Primjena ultrazvučne energije za kontrolu procesa kristalizacije, tj. kontrolu nukleacije i rasta kristala poznata je kao sonokristalizacija. Djelovanje ultrazvuka u procesu kristalizacije temelji se na ultrazvučnoj kavitaciji, prikazanoj na slici 10.

Širenjem ultrazvučnih valova visokog intenziteta u kapljevinama, a uslijed oscilacije tlaka (ekspanzije i kompresije) dolazi do formiranja vrlo malih šupljina, odnosno mjehurića, koji tijekom izmjeničnih ciklusa ekspanzije i kompresije, apsorbiraju energiju ultrazvuka do postizanja određene (rezonantne) veličine. Nakon postizanja rezonantne veličine, mjehurić ne može primiti više energije u ciklusu ekspanzije pa implodira u ciklusu kompresije. Ovaj fenomen naziva se kavitacija, a karakteriziraju je lokalni ekstremni uvjeti kao što su povećanje temperature, tlaka te pojava udarnih valova, mikromlazova i mikroturbulencije.^{38,39}

Glavni faktor za nastanak kavitacije je frekvencija ultrazvuka. Pri frekvencijama višim od 1 MHz male su šanse za kavitaciju, dok pri frekvencijama većim od 2,5 MHz nema kavitacije. Pojava kavitacije također ovisi i o drugim svojstvima kao što su viskoznost medija, gustoća, površinska napetost medija i dr.¹⁶



Slika 10. Pojava kavitacije.⁴⁰

Djelovanjem ultrazvuka na matičnu otopinu, tijekom procesa kristalizacije utječe se na širinu metastabilne zone, kinetičke parametre i brzinu nukleacije, te sam proces rasta kristala.⁴¹

Postoji nekoliko teorija koje objašnjavaju utjecaj ultrazvuka na proces kristalizacije, a najprihvaćenije su teorija žarišnih točaka i teorija segregacije.

Prema teoriji žarišnih točaka (engl. *hot spot theory*) nukleacija se odigrava u tzv. vrućim zonama. Spomenute zone nastaju uslijed koncentriranja kinetičke energije u mjehuriću koji implodira ili pak zbog naglog hlađenja koje slijedi nakon implozije.⁴² Teorija segregacije (engl. *segregation theory*) pretpostavlja kako tlačni udarni val, nastao raspadom mjehurića, uzrokuje lokalno povišenje tlaka. Prema toj teoriji, ovaj efekt dovodi do povećanja lokalne prezasićenosti i uzrokuje pojavu nukleacije.¹⁷

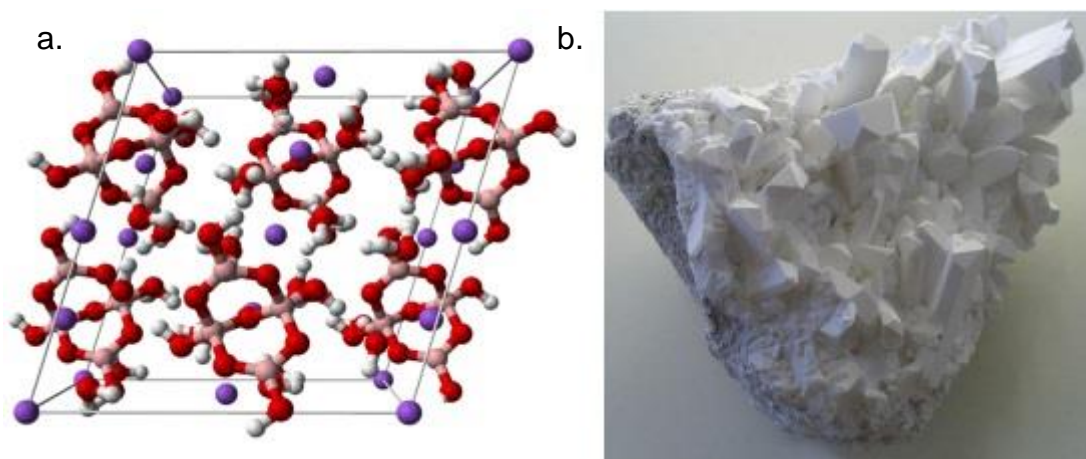
Druge hipoteze, povezane s teorijom udarnih valova objašnjavaju kako dolazi do sudaranja između molekula čime se povećava vjerojatnost nastajanja kritičnog nukleusa. Tako formirane nakupine posjeduju potrebnu količinu slobodne energije nužne za početak nukleacije. Prema toj teoriji, nastali udarni valovi sposobni su razbiti postojeće kristale, što rezultira stvaranjem sekundarnih nukleusa.⁴³

Ono što daje prednost ultrazvučnoj kristalizaciji pred konvencionalnom kristalizacijom su: značajno kraće vrijeme indukcije, poboljšano miješanje na mikro razini uzrokovano ultrazvučnom kavitacijom te provedba pri nižoj razini prezasićenosti.

Kristali nastali u procesu sonokristalizacije općenito su uže raspodjele veličina, a uz to se svi važniji parametri pri provedbi sonokristalizacije mogu precizno kontrolirati. Također, sonokristalizacija omogućuje ponovljivost.⁴¹

1.5. Boraks

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), poznatiji pod komercijalnim imenom boraks, monoklinski je mineral i sol borne kiseline. Nalazišta boraksa obično su u isušanim koritima jezera (playa jezera), a kao ruda je relativno jeftin.⁴⁴ Pri sobnoj temperaturi u obliku je bijelog kristalnog praha sastavljenog od bezbojnih kristala, lako topljivih u vodi. Na slici 11 prikazana je kristalna struktura boraksa, kao i kristali boraksa.



Slika 11. a. kristalna struktura boraksa, b. kristali boraksa.

Za komercijalnu primjenu boraks se uobičajeno dobiva postupkom šaržne prekrystalizacije rude tinkala ili kontinuiranim postupkom kristalizacije u vakuum kristalizatorima iz rude kernita.

Boraks ima vrlo široku primjenu u današnjoj industriji; koristi se u nizu industrija počevši od industrije kozmetike i deterdženata pa do industrije proizvodnje papira. No, jedna od njegovih najvažnijih primjena je u proizvodnji keramičkih materijala te posebice u proizvodnji visoko kvalitetnog stakla. Razlog tomu je što borati vrlo uspješno modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski i mehanički otpornijim. Također, valja istaknuti insekticidno i herbicidno djelovanje boraksa.⁴⁴

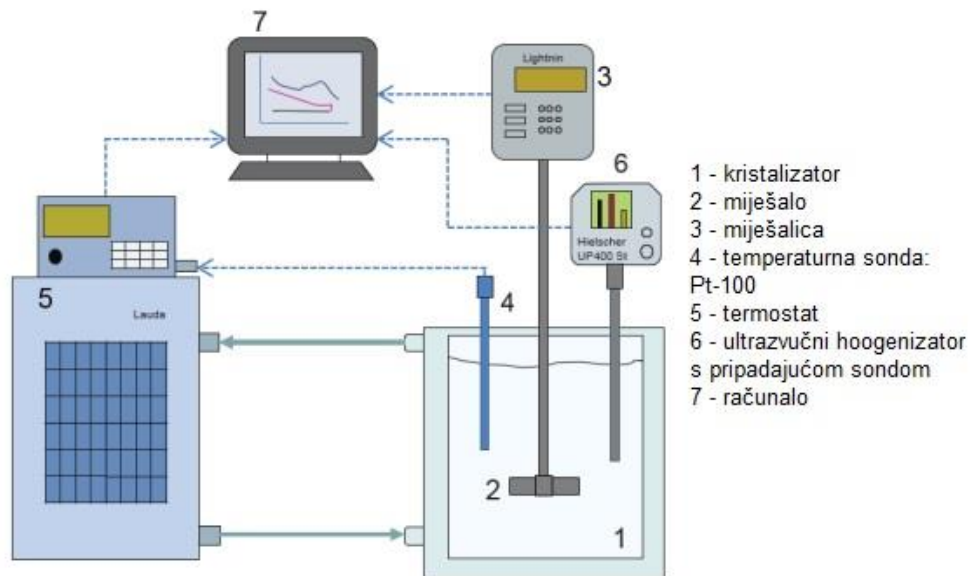
Sastavni je sastojak sapuna, šampona, losiona za tijelo, itd., te je dokazano da ne predstavlja ugrozu za ljudsko zdravlje. Boraks djeluje kao stabilizator i emulgator u sapunima i kozmetičkim kremama, gdje se hidrolizira i sa slobodnim masnim kiselinama stvara stabilne komplekse. Također, dodaje se kremama za brijanje kako bi se povećala njihova viskoznost i koristi se za podešavanje pH u sprejevima za kosu i preparatima za kupanje.⁴⁵ U nekim zemljama boraks se upotrebljava i kao dodatak prehrani (pod oznakom E285).⁴⁶

U novije vrijeme vrši se sve veći broj ispitivanja utjecaja boraksa na ljudsko zdravlje.^{47,48} Istraživanja stručnjaka s područja medicine u posljednjih nekoliko godina pokazala su kako boraks ima vrlo učinkovito protugljivično, protuvirusno i antiseptičko djelovanje.⁴⁹ Također, ima pozitivan učinak na liječenje artritisa, osteoporoze i problema vezanih sa zdravljem kostiju.^{48,46} Iako je trenutno najveća pažnja usmjerena na što detaljnije istraživanje utjecaja boraksa na liječenje kostiju zahvaćenih artritisom, sve veća pažnja pridaje se i istraživanju boraksa kao lijeka za rak i brojnih drugih bolesti današnjice.⁵⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

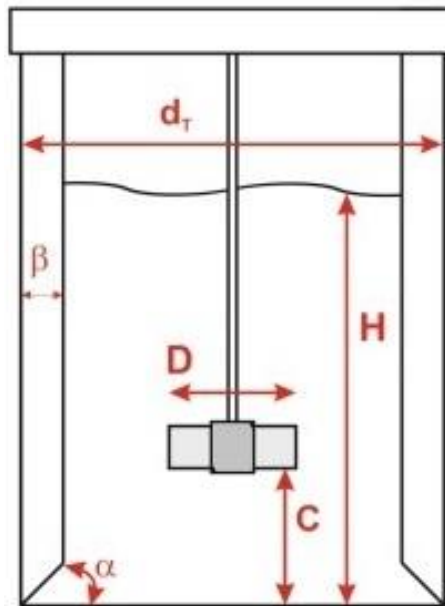
Korištenjem aparature koja je prikazana na slici 12, provedeno je ispitivanje utjecaja promjera mehaničkog miješala na kinetiku nukleacije pri sonokristalizaciji boraksa postupkom kontroliranog hlađenja.



Slika 12. Aparatura za provedbu eksperimenta.

Proces kristalizacije boraksa proveden je u staklenom kristalizatoru s plaštom promjera $d_T=0,15$ m, dok je volumen matične otopine iznosio $2,65$ dm³. Visina stupca kapljevine, H , bila je jednaka promjeru kristalizatora, d_T . U kristalizator su bila postavljena i četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($\beta=0,1 d_T$). Razbijala virova bila su postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stijenkku kristalizatora, dok je dno razbijala virova izvedeno pod kutom od 45° kako bi se izbjeglo stvaranje tzv. "mrtvih zona". U ovim zonama efekt miješanja znatno se smanjuje, slab je ili ga uopće nema. Prilikom provođenja eksperimenta korišteno je turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice, odnosno SBT miješalo (engl. *straight blade turbine*) postavljeno na udaljenosti od dna koja je iznosila, $C/H=0,33$. S obzirom na to da je korištena ova vrsta miješala, tok kapljevine koji se razvijao u

kristalizatoru bio je radijalan. Navedene geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora, istaknute su na slici 13.



Slika 13. Geometrijske karakteristike kristalizatora.

Kako bi se matična otopina boraksa kontrolirano hladila zadanom brzinom hlađenja, korišten je termostat *Lauda Proline RP855 C X Edition*. Regulacija temperature matične otopine prema zadanoj brzini hlađenja ($6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$) uloga je korištenog termostata. Upravljana varijabla u procesu bila je temperatura rashladne vode koja je cirkulirala kroz plašt kristalizatora. Temperature kupelji i matične otopine mjerene su s točnošću od $\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Miješalica *Lightning Labmaster L1U10F*, korištena prilikom izvođenja eksperimenta, opremljena je mjerilom zakretnog momenta. Zakretni moment, τ , potreban je za određivanje utroška snage miješanja.

Za sonifikaciju korišten je ultrazvučni homogenizator *Hielscher UP400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz uz pripadajuću sonotrodu *H22L2D*. U ovom radu ultrazvučno je djelovanje primijenjeno pri amplitudi od 20 %, to znači da će da sonotroda koja pri $A=100\%$ oscilira $56\text{ }\mu\text{m}$, pri amplitudi od 20 % oscilirati oko $11\text{ }\mu\text{m}$.

2.2. Provedba ispitivanja

U ovom radu, sva ispitivanja provedena su u prethodno opisanom kristalizatoru laboratorijskog mjerila. Utjecaj promjera miješala na kinetiku nukleacije i granulometrijska svojstva dobivenih kristala ispitivan je u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem. U sustavu bez ultrazvučnog djelovanja primijenjeno je samo mehaničko miješanje dok je u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem kombinirano mehaničko miješanje i kontinuirano ultrazvučno djelovanje ($A=20\%$). Važno je istaknuti kako je brzina vrtnje miješala bila konstantna tijekom procesnog vremena, a odgovarala je minimalnoj brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS} . Brzina vrtnje miješala određena je u preliminarnim ispitivanjima prema Zwieteringovom kriteriju (tablica 1).

Tablica 1. Osnovni procesni parametri.

Promjer miješala		Brzina vrtnje miješala		Reynoldsova značajka	
		$N_{JS}, \text{ o. min}^{-1}$		$Re_{JS}, /$	
$D, \text{ m}$	$D/d\tau$	$A=0 \%$	$A=20 \%$	$A=0 \%$	$A=20 \%$
0,065	0,43	350	324	27126	25111
0,080	0,53	252	197	29586	23128
0,095	0,63	141	123	23343	20363

2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa

Zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala boraksa tehničke čistoće (99,9 %), pri temperaturi od 30 °C u ultračistoj vodi ($\kappa=0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$). Kako bi se osiguralo zasićenje otopine, masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara njegovoj topljivosti pri danoj temperaturi. Otopina je zatim podvrgnuta operaciji miješanja te je termostatirana. Kako bi se ustvrdilo

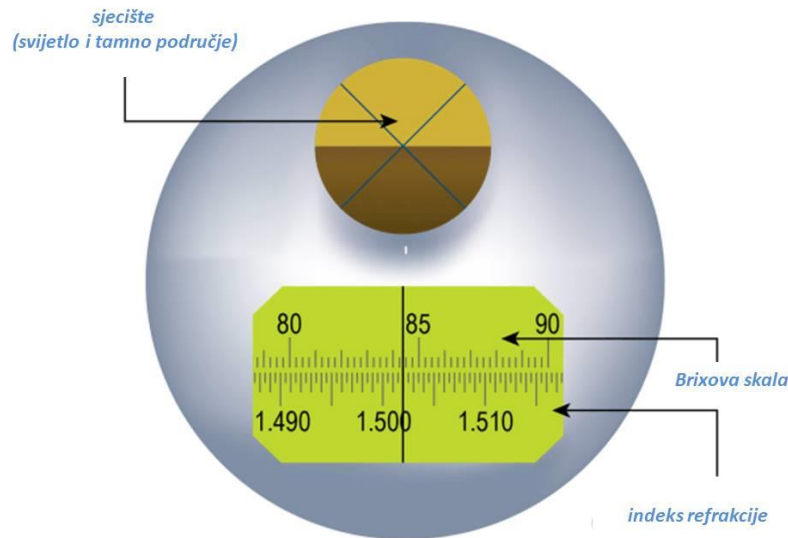
postizanje zasićenosti otopine, konduktometrom *WMW LF 325-B* praćena je vrijednost električne provodnosti otopine do njezina ustaljenja. Pripravljena zasićena otopina boraksa zatim je filtrirana kroz sloj sinteriranog staka. Pri tome je filtrat zagrijavan nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja kako bi se spriječilo pothlađivanje, odnosno moguća pojava nukleacije. Filtrat je potom vraćen u kristalizator, gdje je po ustaljenju temperature zasićenja od 30 °C podvrgnut kontroliranom hlađenju pri brzini od 6 °C h⁻¹ do temperature od 15 °C.

2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa

Promjena koncentracije otopine u kristalizatoru praćena je refraktometrijskom metodom. Ova metoda temelji se na određivanju indeksa loma. Refraktometar *Bellingham & Stanley* korišten je prilikom provedbe eksperimenta, jer je pomoću njega moguće mjeriti indeks loma svjetlosti u širokom području. Sastoji se od dvije staklene prizme, gornje i donje između kojih se stavljaju uzorci, pri čemu se traži granični kut loma koji odgovara zraci najvećeg upadnog kuta. Svjetlost prolazi do uzorka kroz donju i odbija se pod kritičnim kutom od gornju prizmu. Korištena aparatura za provedbu refraktometrijskog mjerenja prikazana je na slici 14, dok je na slici 15 prikazan način očitavanja vrijednosti indeksa loma.



Slika 14. Refraktometar.



Slika 15. Očitavanje indeksa refrakcije.⁵¹

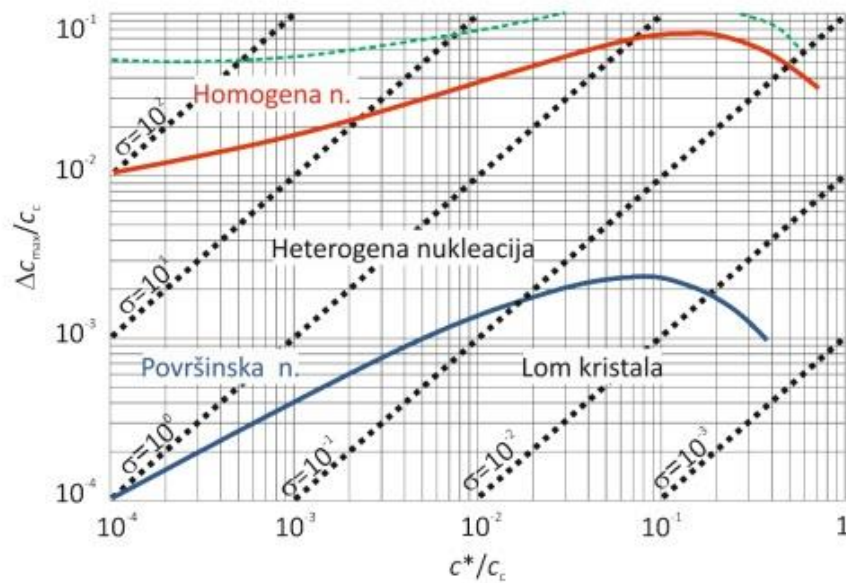
Tijekom trajanja eksperimenta korišteni refraktometar bio je spojen na termostad, kako bi se mjerenje indeksa loma matične otopine provodilo na temperaturi jednakoj onoj u kristalizatoru. Uzorci matične otopine su uzimani u pravilnim vremenskim razmacima. Vrijednosti temperature i indeksa loma bilježene su ručno.

Prije provedbe mjerenja indeksa loma bilo je potrebno izbaždariiti refraktometar za temperaturno područje od 10 °C do 30 °C i koncentracije boraksa od 0,2 do 0,05 mol dm⁻³. Baždarenje refraktometra provedeno je prema postupku opisanom u Završnom radu.⁵² Koncentracija je izračunata na temelju indeksa loma, n , i temperature refraktometra, T_{ref} , iz jednadžbe baždarne krivulje:

$$c = \left(\frac{n}{1,3575 \cdot T_{ref}^{-0,001877}} \right)^{\frac{1}{0,0043}} \quad (18)$$

2.2.3. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije

Prema Mersmannovom kriteriju određen je mehanizam kojim je započela nukleacija (slika 16).⁵³ Mersmannov kriterij temelji se na vrijednostima koncentracije otopine i topljivosti soli pri temperaturi nukleacije, odnosno on prikazuje odnos bezdimenzijske širine metastabilne zone, $\Delta c_{max}/c_c$, i bezdimenzijske topljivosti, c^*/c_c . Poznavanje mehanizma nukleacije je preduvjet za određivanje brzine nukleacije.



Slika 16. Mersmannov nukleacijski kriterij.

S obzirom na to da je u ovom radu provedena necijepljena kristalizacija, nukleacija u sustavu je mogla započeti samo mehanizmom primarne nukleacije. Pritom se razlikuje homogena i heterogena nukleacija čiji su izrazi za brzinu dani:

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

$$N_{het} = 0,965 \cdot \varphi_{het} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5} \cdot \left(\frac{\Delta c_{max}}{c_c}\right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{f \cdot \frac{\ln c_c}{c^*}} \cdot \exp\left(-1,19 \cdot \frac{\left[\ln\left(\frac{c_c}{c^*}\right)\right]^3}{(\nu \cdot \ln S)^2}\right) \quad (20)$$

gdje je:

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

d_m – promjer molekule [m],

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

ν – broj iona u kristalizirajućoj molekuli [/],

S – relativna prezasićenost [/],

φ_{het} – faktor heterogenosti [/],

f_{het} – korekcijski faktor [/].

Koeficijent difuzivnosti (D_{AB}) moguće je izračunati iz Stokes Einstein-Sutherlandove jednadžbe:

$$D_{AB} = \frac{k \cdot T}{b \cdot \pi \cdot R_A \cdot \eta_B} \quad (21)$$

gdje je:

b – koeficijent koji ovisi o promjeru molekule ($b=6$, $d(A) > d(B)$) [/],

R_A – polumjer molekule boraksa [m],

η_B – dinamička viskoznost medija [Pa s].

Relativna prezasićenost dana je izrazom⁵⁴:

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (22)$$

gdje je:

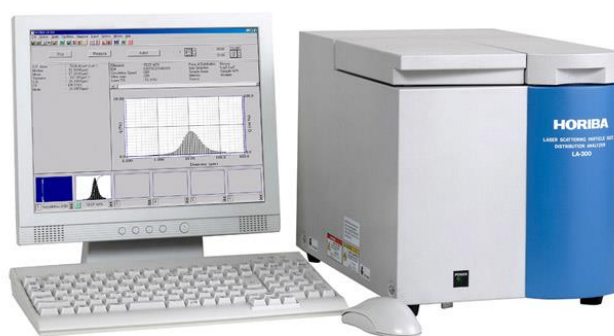
c – koncentracija matične otopine pri temperaturi nukleacije [mol dm^{-3}],

c^* – topljivost pri temperaturi nukleacije [mol dm^{-3}].

Vrijednost faktora heterogenosti za ispitivani sustav, ϕ_{het} , iznosila je 10^{-11} , dok je vrijednost korekcijskog faktora, f_{het} , bila 0,1.⁵⁴

2.2.4. Analiza produkta kristalizacije laserskom difrakcijom

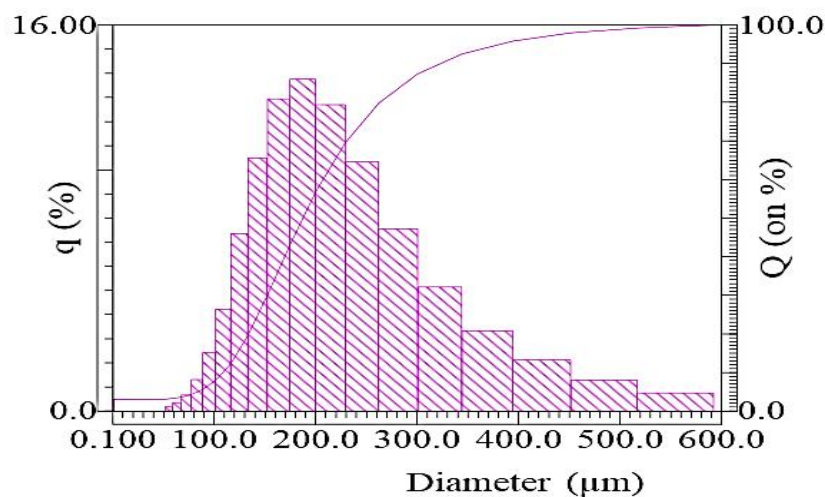
Produkt šaržne kristalizacije boraksa analiziran je metodom laserske difrakcije kako bi se odredila njegova granulometrijska svojstva. Temelj navedene metode leži u činjenici da laserska zraka kada obasja česticu, raspršuje svjetlost pod određenim kutom, koji se logaritamski povećava sa smanjenjem veličine čestica. Analizator uređaja ne mjeri direktno veličinu čestica već kut i intenzitet svjetlosti koju analizirana čestica raspršuje, a koji ukazuje na njenu veličinu. Za potrebe ovog rada korišten je uređaj *Horiba LA-300* koji je prikazan na slici 17.



Slika 17. Uređaj Horiba LA-300.

Analiza produkta provedena je odmah po završetku procesa kristalizacije. Prije početka mjerenja potrebno je provesti sve radnje koje prethode granulometrijskoj analizi u uređaju. Na računalnom sučelju se kroz par koraka pripremi uređaj za provedbu analize unesenog uzorka. Nakon toga, direktno iz kristalizatora u spremnik uređaja gdje se nalazio disperzant (zasićena otopina boraksa), uneseno je oko 5 mL uzorka. Rezultati granulometrijske analize rastućih kristala boraksa (funkcija gustoće raspodjele, srednji volumni promjer, standardna devijacija i specifična površina), nakon nekoliko sekundi su prikazani na računalnom sučelju (slika 18).

Filename	:
ID#	:201906171243150
Circulation Speed	:15
Ultra sonic	:OFF
Laser T%	:99.3(%)
Form of Distribution	:Standard
Calc. Level	:30
R.R.Index	:1.05-0.00i
Axis Selection	:LinX-LinY



S.P. Area	: 5505.0(cm ² /cm ³)
Median	: 187.0319(μm)
Diameter on %	(1)10.00 (%) - 108.1401(μm)
	(2)20.00 (%) - 133.7828(μm)
	(3)50.00 (%) - 187.0319(μm)
	(4)80.00 (%) - 263.2338(μm)
	(9)90.00 (%) - 322.0709(μm)
% on Diameter	:150.0 (μm) - 28.845(%)
Mean	: 201.5054(μm)
Variance	: 8657.7(μm ²)
S.D.	: 93.0466(μm)
CV	: 46.1757
Mode	: 186.6574(μm)
Span	: 1.1438

Slika 18. Računalno sučelje uređaja Horiba LA-300 s rezultatima analize.

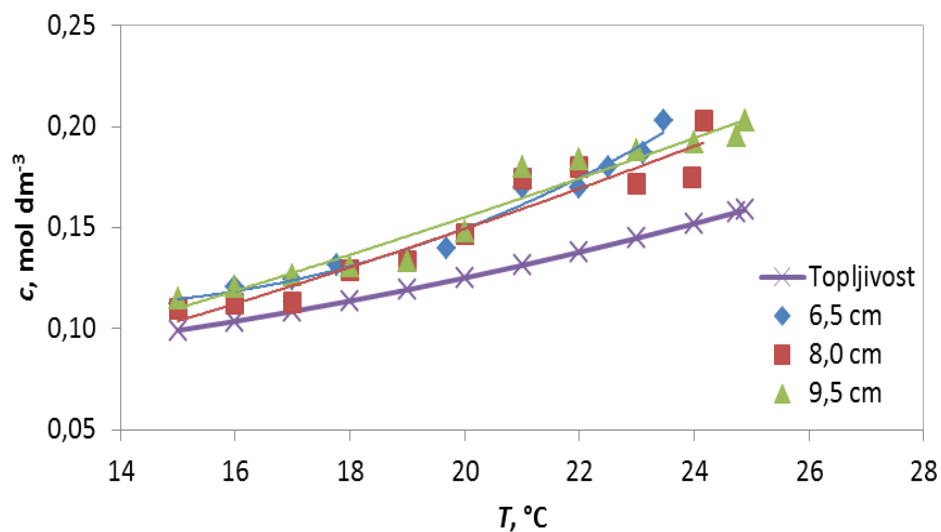
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Utjecaj promjera miješala na kinetiku nukleacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj promjera SBT miješala ($D_1=6,5$ cm, $D_2=8$ cm i $D_3=9,5$ cm) na brzinu nukleacije i granulometrijska svojstva produkta. Ispitivanja su provedena u kristalizatoru s mehaničkim miješanjem te u kristalizatoru u kojem je istovremeno primijenjeno mehaničko miješanje i kontinuirano ultrazvučno djelovanje ($A=20$ %). Matična otopina boraksa, zasićena pri 30 °C, podvrgnuta je hlađenju brzinom od 6 °C h⁻¹ do konačne temperature od 15 °C. Miješanje u kristalizatoru provodilo se pri brzinama vrtnje kojima je bilo postignuto stanje potpune suspenzije, N_{js} . Aparatura korištena prilikom provođenja eksperimenta čiji glavni dio predstavlja šaržni kristalizator detaljno su opisani u *poglavljju 2.1.* i prikazani na slikama *12* i *13.* Granulometrijska analiza provedena je metodom laserske difrakcije, korištenjem uređaja *Horiba LA-300.* Metoda i princip rada uređaja opisani su u *poglavljju 2.2.4.*

3.1.1. Utjecaj promjera miješala na promjenu koncentracije matične otopine u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem

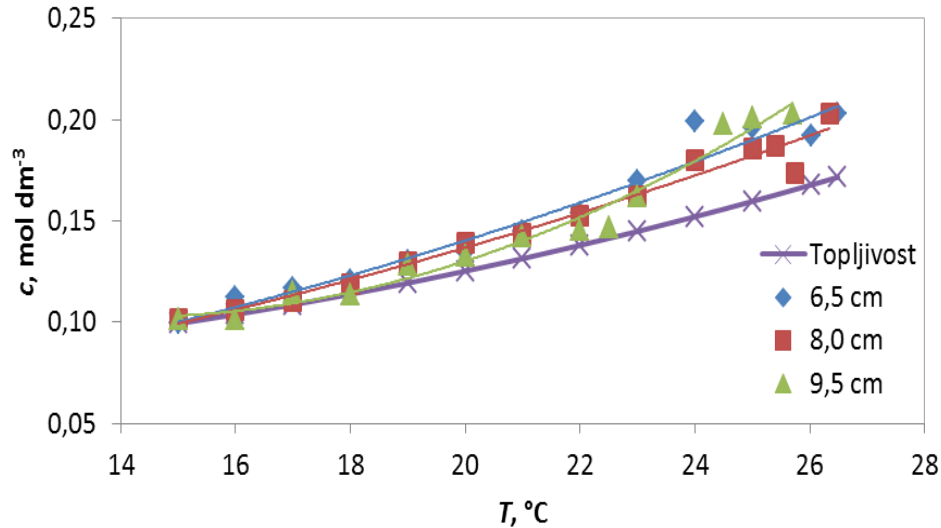
Koncentracije matične otopine boraksa određena je refraktometrijskom metodom. Korišten je *Bellingham & Stanley* refraktometar s vanjskom cirkulacijom prema opisanom postupku u poglavlju 2.2.2.



Slika 19. Promjena koncentracije matične otopine u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.

Na slici 19 prikazana je ovisnost koncentracije matične otopine o temperaturi za sva tri promjera miješala u kristalizatoru u kojem je primijenjeno isključivo mehaničko miješanje. Iz dijagrama je moguće zapaziti kako su profili koncentracija u svim slučajevima slični. Analizom rezultata zapaža se kako su u sustavu s najvećim miješalom koncentracije tijekom procesa najveće, dok je razlika koncentracije matične otopine i topljivosti u sustavima s manjim miješalima niža. Također, uočava se i kako je promjena koncentracije u trenutku nukleacije zanemariva, što ukazuje na to da se vrlo mali iznos prezasićenosti troši na nastanak nukleusa. No, nakon nukleacije započinje izraženiji pad koncentracije u sva tri sustava te nije primijećen pravilan trend utjecaja promjera miješala na ukupnu razliku koncentracija. Ova značajnija koncentracijska

promjena, može biti uzrokovana procesom rasta kristala ili moguće sekundarne nukleacije, što će se vidjeti iz rezultata granulometrijske analize produkta kristalizacije.



Slika 20. Promjena koncentracije matične otopine u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

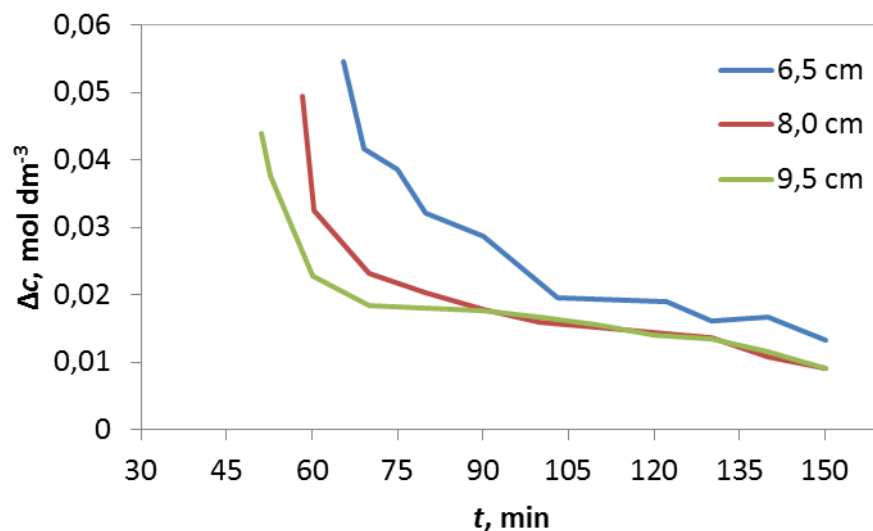
Na slici 20 predstavljeni su rezultati promjene koncentracije matične otopine u kristalizatoru u kojem je uz mehaničko miješanje primijenjeno i ultrazvučno djelovanje. Iz grafa je primijećen sličan trend pada koncentracije matične otopine s temperaturom za sva tri promjera miješala. Promatrajući sva tri sustava, najniže koncentracije tijekom cijelog procesa uočene su u sustavu s najvećim miješalom. Ni u ovom sustavu nema pravilnog trenda utjecaja promjera miješala na ukupnu razliku koncentracija

No, usporede li se grafovi sa slika 19 i 20, jasno je vidljivo kako u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem do značajnije koncentracijske promjene dolazi pri višim temperaturama u odnosu na sustav u kojem nije bilo primijenjeno ultrazvučno djelovanje. Time je moguće zaključiti kako prisutnost ultrazvuka u sustavu uzrokuje početak nukleacije pri višim temperaturama.

3.1.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu prezasićenosti u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem

Prezasićenost matične otopine predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije. U ovom radu ona je izražena apsolutnom prezasićenošću (Δc) i izračunata korištenjem izraza (1).

Promjena apsolutne prezasićenosti otopine s procesnim vremenom u sustavu s mehaničkim miješanjem za zadane uvjete provedbe procesa prikazana je na slici 21.

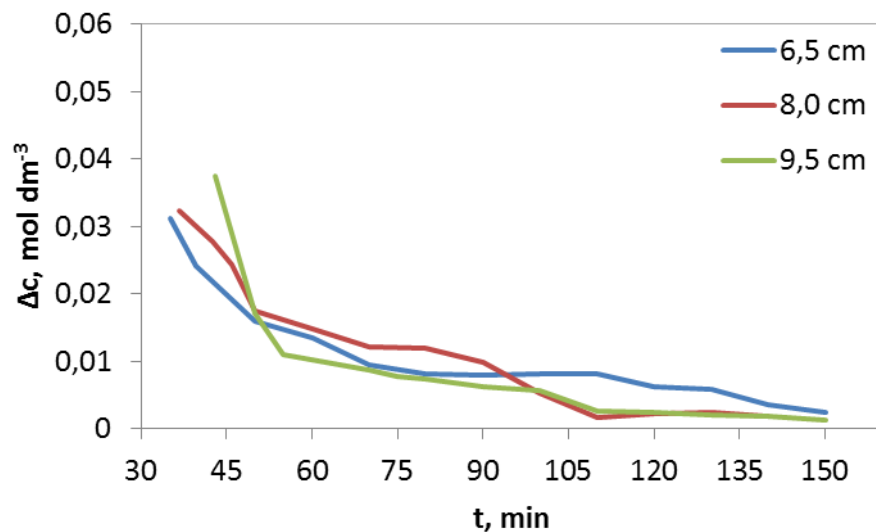


Slika 21. Promjena apsolutne prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.

Na danom grafu prikazana je promjena prezasićenosti nakon početka nukleacije za sva tri ispitivana promjera miješala. Rast prezasićenosti, koji odgovara vremenu prije početka nukleacije, a koji ne ovisi o miješanju niti o ultrazvučnom djelovanju nije prikazan na grafu. Jedini čimbenici koji utječu na porast prezasićenosti su brzina hlađenja i topljivost soli, što je dokazano u ranijim istraživanjima.⁵⁵

Maksimalne vrijednosti prezasićenosti ukazuju na to kako određeni promjer miješala utječe na početak nukleacije. Generalno, uočava se kako se s porastom promjera miješala maksimalna prezasićenost smanjuje. Prema tome iz grafa je vidljivo kako je nukleacija pri kristalizaciji s miješalom najmanjeg promjera, započela pri višoj vrijednosti prezasićenosti, tj. kasnije, nego u sustavu gdje je korišteno miješalo najvećeg promjera.

Sveukupno, može se primijetiti kako je prezasićenost tijekom procesa najviša u sustavu u kojem je korišteno najmanje miješalo. Također, vidljivo je i da se prezasićenost smanjuje s povećanjem promjera miješala, no primjetno je kako nakon 90. minute procesa, prezasićenost kod dvaju miješala većih promjera postaje praktički ista. Nadalje, kod dva miješala većeg promjera uočava se nagliji pad vrijednosti prezasićenosti koji završava oko 70. minute procesa, dok taj pad kod miješala najmanjeg promjera završava oko 100. minute procesa.



Slika 22. Promjena apsolutne prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Iz grafa prikazanog na slici 22, vidljivo je kako se s porastom promjera miješala maksimalna prezasićenost u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem povećava. Uočljivo je također i kako je nukleacija u procesu s miješalom najvećeg promjera, započela pri višoj vrijednosti prezasićenosti, tj. kasnije, nego u sustavu gdje je korišteno miješalo najmanjeg promjera.

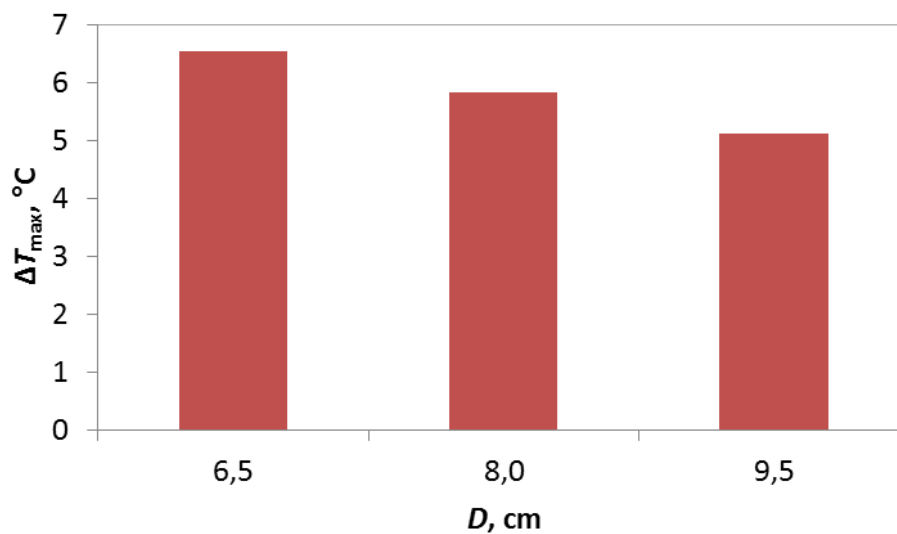
Sagledavajući promjenu prezasićenosti tijekom cijelog procesnog vremena, vidljivo je kako dva miješala manjeg promjera imaju blaži pad prezasićenosti u odnosu na miješalo najvećeg promjera. Također, primjetno je kako su nakon otprilike 100. minute procesa vrijednosti prezasićenosti za miješalo srednjeg i najvećeg promjera gotovo iste, dok je ta vrijednost za miješalo najmanjeg promjera nešto viša.

Konačno, usporede li se oba grafa (slike 21 i 22) vidljivo je kako su maksimalna prezasićenost kao i pad prezasićenosti koji slijedi, općenito niži u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem nego u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja. Također, jasno je vidljivo kako u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem u svim slučajevima ranije dolazi do nukleacije što je usko povezano sa širinom metastabilne zone.

3.1.3. Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem

Širina metastabilne zone predstavlja jedan od najznačajnijih parametara za provedbu procesa kristalizacije. Općenito ju je matematički moguće izraziti kao maksimalno postignuto pothlađenje (2) ili kao maksimalno postignuta prezasićenost (-3). Može se kazati kako širina metastabilne zone predstavlja raspon vrijednosti prezasićenosti matične otopine pri kojem je spontana nukleacija malo vjerojatna.

Širina metastabilne zone u ovom radu izražena je kao maksimalno postignuto pothlađenje, ΔT_{\max} , a određena je općeprihvaćenom vizualnom metodom, kako je opisano u poglavlju 1.1.2.

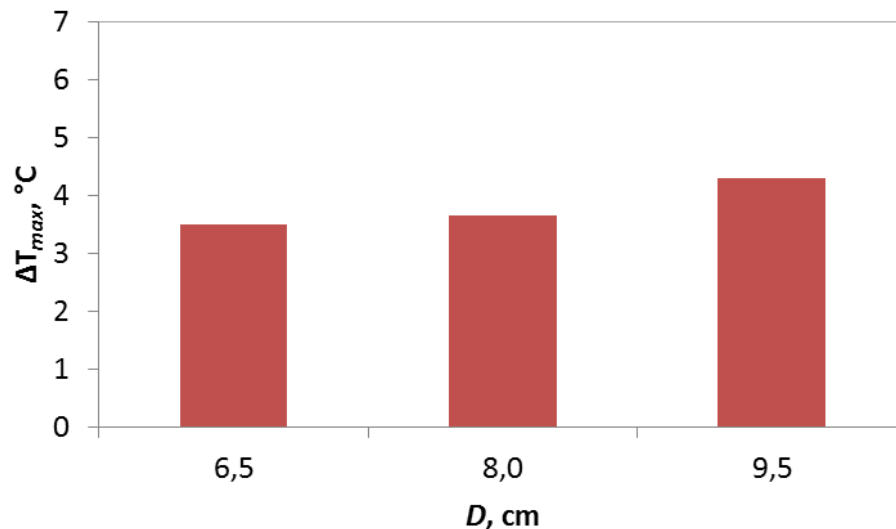


Slika 23. Promjena širine metastabilne zone u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.

Na slici 23 prikazana je ovisnost širine metastabilne zone o promjeru miješala u sustavu u kojem je primijenjeno isključivo mehaničko miješanje. Može se uočiti kako se s povećanjem promjera miješala širina metastabilne zone smanjuje, što je bilo očekivano. Opće poznato je kako širina metastabilne zone ovisi o

intenzitetu turbulencije u sustavu, a čijem povećanju doprinosi i povećanje promjera miješala.⁴

S druge strane, u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem, čiji su rezultati prikazani su na slici 24, događa se upravo suprotno. Povećanjem promjera miješala širina metastabilne zone se povećava. Za razumijevanje dobivenih rezultata u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem bilo je nužno sagledati i druge parametre miješanja.



Slika 24. Promjena širine metastabilne zone tijekom procesa kristalizacije u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Miješanje se u masi kapljevine, istovremeno odvija u tri mjerila turbulencije: makro, mezo i mikro mjerilu.²⁷ Miješalo u sustavu kontinuirano generira makrovrtnice koji su reda veličine sustava. Uslijed premještanja energije s veće na manju duljinsku skalu, tj. kaskade energije, dolazi do rasipanja makrovrtnice na mikrovrtnice (slika 7).

Kako je ranije navedeno, stupanj izmiješanosti kojeg je moguće ostvariti mikromiješanjem, ograničen je veličinom najmanjeg mikrovrtnice koji može nastati u određenom sustavu^{27,56}, a izračunati su prema izrazu (15) na temelju podataka o snazi. Utrošak snage pri mehaničkom miješanju (23) i utrošak snage pri ultrazvučnom djelovanju (24) su prethodno određeni⁵⁷. Ukupni utrošak snage

je izračunat zbrajanjem dvaju navedenih izraza te je izražen po masi suspenzije, P/m .

$$\frac{P}{m} = N \cdot \tau \cdot 2\pi \quad (23)$$

$$P = \frac{Q}{t} = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_{kon} - T_{poč})}{t} \quad (24)$$

gdje je:

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

m – masa suspenzije [kg],

τ – zakretni moment [N m],

c_p – specifični toplinski kapacitet otopine boraksa zasićene pri temperaturi od 30 °C [$\text{J kg}^{-1} \text{°C}$],

T_{kon} – konačna temperature matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C],

$T_{poč}$ – početna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C].

Tablica 2. Ovisnost veličine mikrovrtloga o promjeru miješala u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ($A=20\%$).

Promjer miješala, m	$\lambda \cdot 10^5,$ m	$\Delta T_{max},$ °C
0,065	1,967	3,51
0,080	1,974	3,66
0,095	1,982	4,30

Iz tablice 2 je vidljivo kako se s povećanjem promjera miješala povećava i mikrovrtlog, što znači da je u sustavu s najmanjim miješalom stupanj

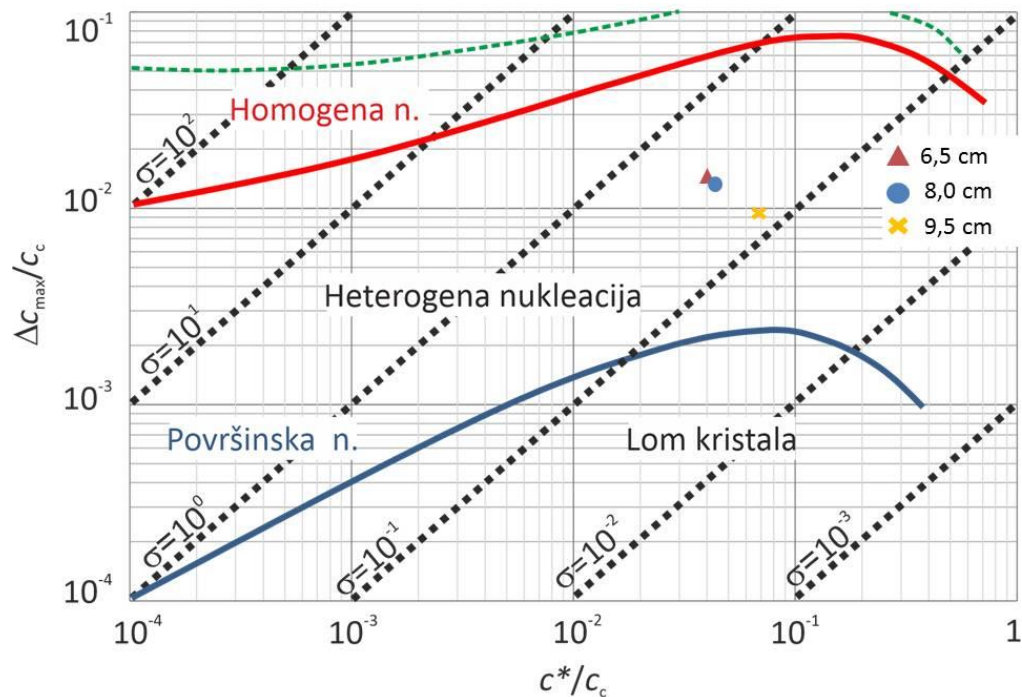
izmiješanosti najviši. Također, vidljivo je da se u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem, povećanjem promjera miješala povećava i širina metastabilne zone, što je u skladu s prethodno provedenim istraživanjima.^{27,58}

Ukoliko se usporede oba ispitivana sustava, može se primijetiti da je širina metastabilne zone u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem generalno uža u odnosu na sustav bez ultrazvučnog djelovanja (slika 23). Na temelju toga moguće je zaključiti kako u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem općenito ranije dolazi do nukleacije. Kako je već spomenuto, proces nukleacije energetski je najzahtjevniji korak procesa šaržne kristalizacije, a djelovanjem ultrazvuka na matičnu otopinu, zbog pojave ultrazvučne kavitacije (poglavlje 1.4.1.) dolazi do povećanja međufazne površine mjehurić – matična otopina, koja katalitički djeluje na proces nukleacije. Moguće je pretpostaviti da se pritom smanjuje energetska barijera za početak nukleacije uslijed čega ona započinje ranije, što je u skladu s ranijim ispitivanjima.⁵⁹

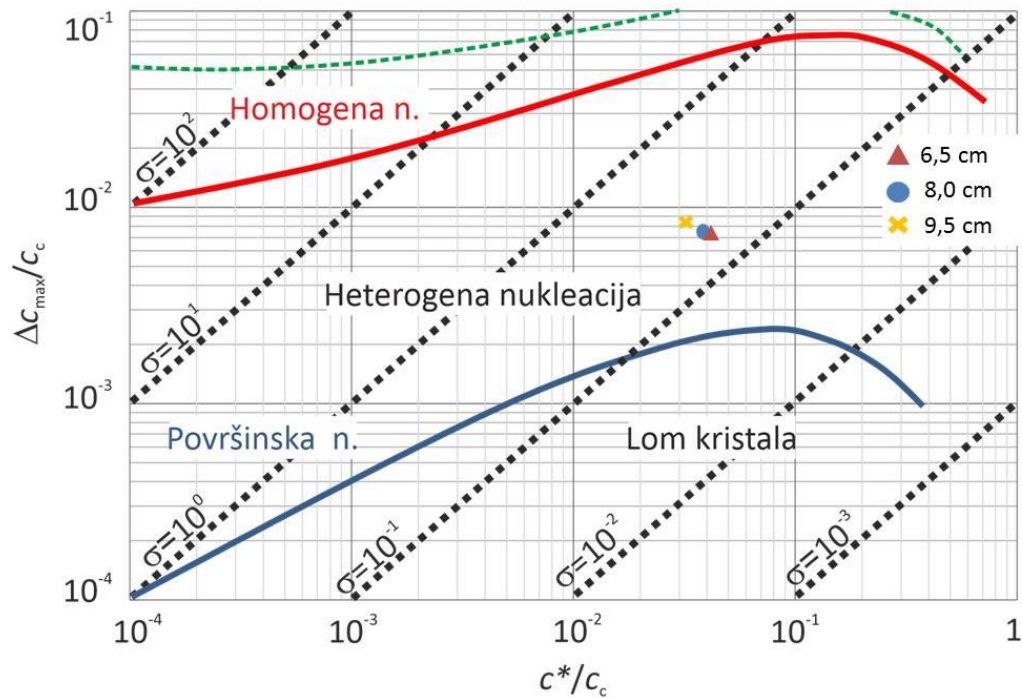
3.1.4. Utjecaj promjera miješala na mehanizam i brzinu nukleacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem

Utvrđivanje dominantnog mehanizma kojim je započela nukleacija, temeljen je na Mersmannovom nukleacijskom kriteriju. Princip određivanja navedenog kriterija detaljno je opisan u poglavlju 2.2.3.

Na slici 25 prikazan je Mersmannov kriterij određivanja dominantnog mehanizma kojim je započela nukleacija u sustavu u kojem je primijenjeno isključivo mehaničko miješanje, dok je na slici 26 prikazan je Mersmannov kriterij za sustav s ultrazvučnim djelovanjem za sva tri primijenjena promjera miješala.



Slika 25. Dominantni nukleacijski mehanizam pri različitim promjerima miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.



Slika 26. Dominantni nukleacijski mehanizam pri različitim promjerima miješala u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Dobiveni rezultati pokazali su kako se pri svim ispitivanim uvjetima radi o primarnoj heterogenoj nukleaciji. Ovakav ishod je očekivan s obzirom na to da nije bilo moguće osigurati ultračiste uvjete potrebne za homogenu nukleaciju.

Kako je prethodno pomoću Mersmannova kriterija određeno da je u svim ispitivanim uvjetima nukleacija započela primarnim heterogenim nukleacijskim mehanizmom, za određivanje vrijednosti brzine nukleacije korišten je izraz (20). Dobiveni rezultati predloženi su u tablicama 3 i 4.

Tablica 3. Utjecaj promjera miješala na brzinu primarne heterogene nukleacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.

D , cm	$T_{\text{nukleacije}}$, °C	D_{AB} , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	N_{het} , br. $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
6,5	23,46	$6,57 \cdot 10^{-10}$	$3,30 \cdot 10^{18}$
8,0	24,16	$6,66 \cdot 10^{-10}$	$8,17 \cdot 10^{17}$
9,5	24,88	$6,82 \cdot 10^{-10}$	$1,12 \cdot 10^{17}$

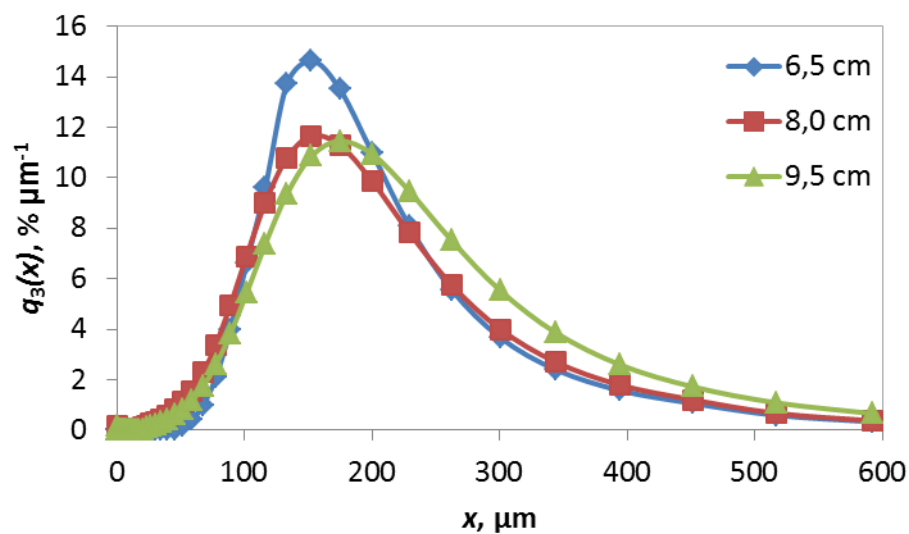
Tablica 4. Utjecaj promjera miješala na brzinu primarne heterogene nukleacije u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem ($A=20\%$).

D , cm	$T_{\text{nukleacije}}$, °C	D_{AB} , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	N_{het} , br. $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
6,5	26,49	$7,10 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{13}$
8,0	26,34	$7,01 \cdot 10^{-10}$	$5,03 \cdot 10^{13}$
9,5	25,70	$6,92 \cdot 10^{-10}$	$3,60 \cdot 10^{15}$

Razmatranjem dobivenih rezultata može se primjetiti kako se brzina nukleacije, N_{het} , u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja smanjuje s povećanjem promjera miješala, dok se u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem brzina nukleacije povećava s povećanjem promjera miješala. Ukoliko se usporede rezultati dobiveni u dvama ispitivanim sustavima, vidljivo je kako su brzine nukleacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja znatno više u odnosu na vrijednosti dobivene u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem. Utjecaj promjera miješala na brzinu nukleacije je u oba sustava očekivan, jer je brzina heterogene nukleacije proporcionalna širini metastabilne zone.

3.1.5. Utjecaj promjera miješala na granulometrijska svojstva produkta kristalizacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem

Kako bi se odredio utjecaj promjera miješala na granulometrijska svojstva produkta, provedena je granulometrijska analiza metodom laserske difrakcije. Metoda i princip rada uređaja *Horiba LA-300* koji je pritom korišten, opisani su u poglavlju 2.2.4..

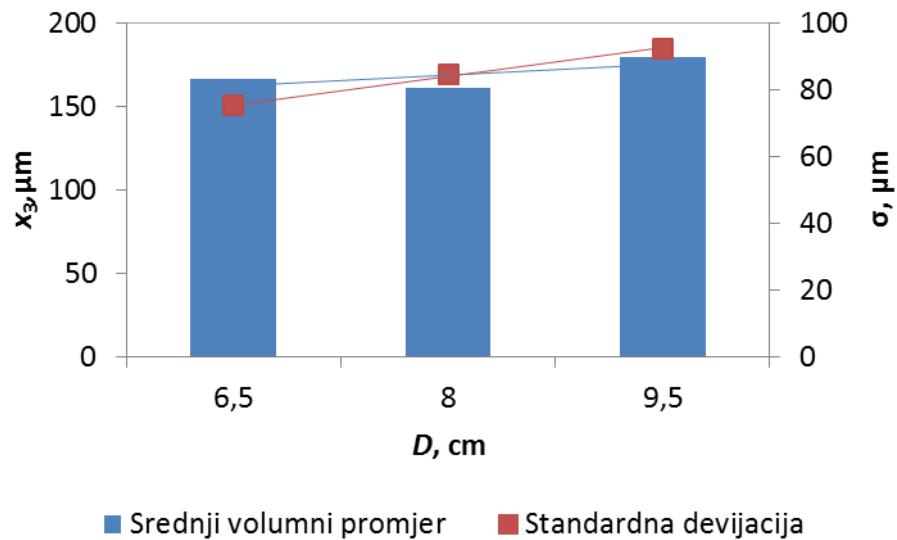


Slika 27. Funkcija gustoće raspodjele u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.

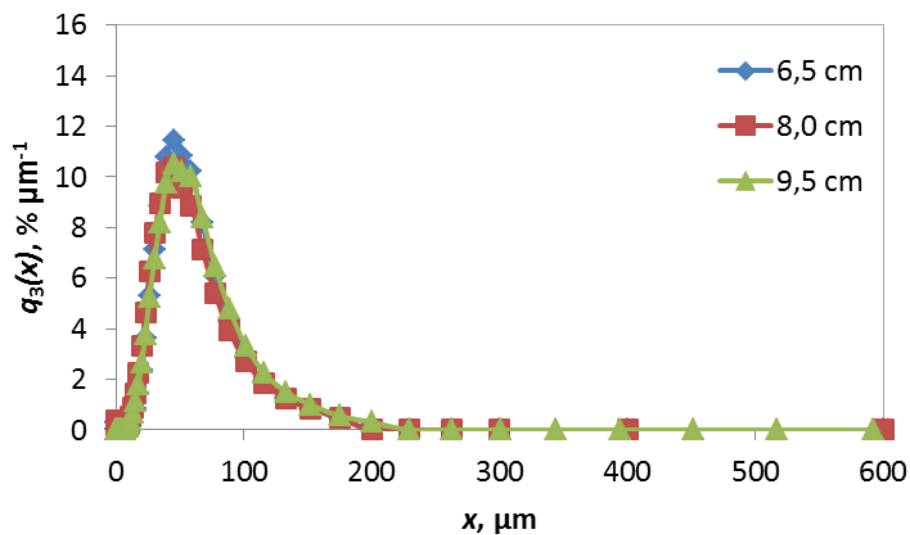
Na slici 27 prikazana je funkcija gustoće raspodjele za sustav u kojem je primijenjeno isključivo mehaničko miješanje. Iz dobivenih rezultata je vidljivo kako je kod sva tri promjera miješala raspodjela monomodalna, ovaj rezultat ukazuje na to da u sustavu nije došlo do sekundarne nukleacije. Također, s povećanjem promjera miješala mod (engl. *mode*) funkcije gustoće raspodjele pomiče se prema većim veličinama. Nadalje, vidljivo je i kako s povećanjem promjera miješala udio najzastupljenije klase u analiziranom uzorku opada.

Ukoliko se sagledaju vrijednosti srednjeg volumnog promjera i standardne devijacije (slika 28), može se uočiti kako povećanje promjera miješala u sustavu

bez ultrazvučnog djelovanja načelno rezultira povećanjem srednjeg volumnog promjera. Uz to, vidljivo je kako s povećanjem promjera miješala raste i standardna devijacija. Prema tome, širina raspodjele u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja se povećava s povećanjem promjera miješala.

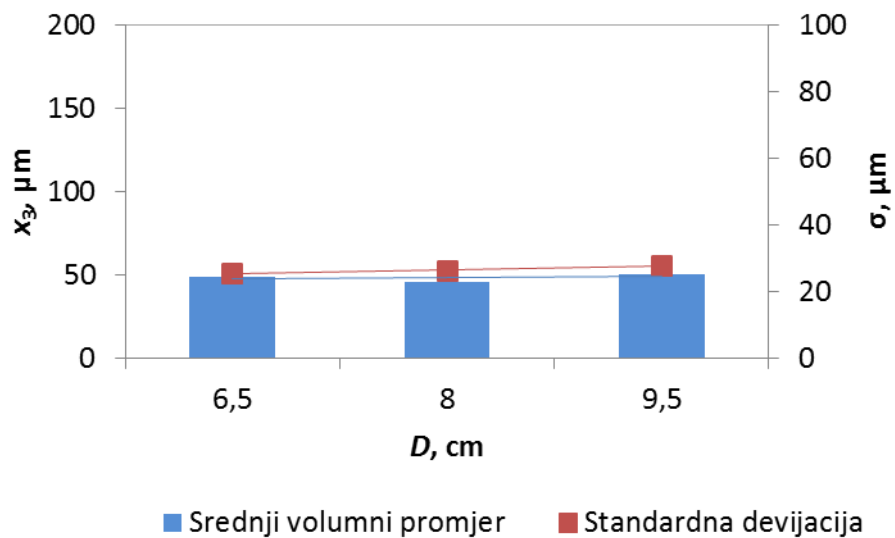


Slika 28. Srednji volumni promjer i standardna devijacija u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.



Slika 29. Funkcija gustoće raspodjele u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Na slici 29 predočena je funkcija gustoće raspodjele za sustav u kojem je uz mehaničko miješanje primijenjeno i ultrazvučno djelovanje. Iz dobivenih rezultata uočava se monomodalna raspodjela veličina kristala u analiziranim uzorcima. S povećanjem promjera miješala u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem, nije uočena značajnija promjena moda funkcije gustoće raspodjele. Također, iz grafa je vidljivo i kako s povećanjem promjera miješala udio najzastupljenije klase u analiziranom uzorku neznatno pada.



Slika 30. Srednji volumni promjer i standardna devijacija u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Analizom veličine kristala boraksa na kraju procesa, uočeno je kako je povećanje promjera miješala u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem rezultiralo vrlo bliskim vrijednostima srednjeg volumnog promjera (slika 30). Primjetno je također kako standardna devijacija tek neznatno raste s povećanjem promjera miješala. Što znači da su pri sva tri promjera miješala širine raspodjele vrlo slične.

U konačnici, ukoliko se usporede funkcije gustoće raspodjele, srednji volumni promjeri i standardne devijacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja i s ultrazvučnim djelovanjem vidljivo kako je u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem raspodjela veličina kristala uža. Ovo je također vidljivo i iz rezultata dobivenih za standardnu devijaciju. Nadalje, iz funkcija gustoće raspodjele uočava se kako su veći kristali dobiveni u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja. Naime, zbog

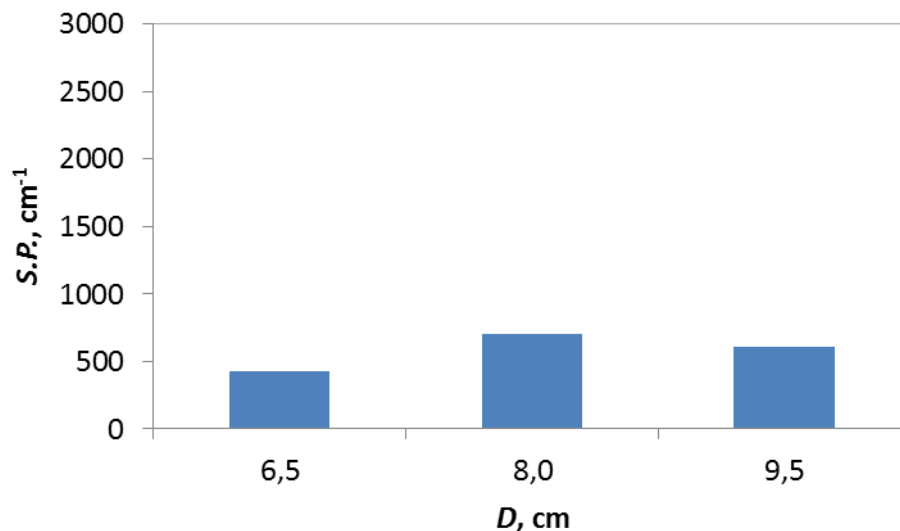
primjene ultrazvuka u sustavu dolazi do ultrazvučne kavitacije. Moguće je pretpostaviti da implozija do koje pritom dolazi sprječava rast kristala, tj. ugradnju iona u kristalnu rešetku. Naime, kako je u poglavlju 1.4.1. navedeno, pri kavitaciji dolazi do pojave udarnih valova, mikromlazova i mikroturbulencija.

U svrhu dobivanja što jasnijeg uvida utjecaja promjera miješala na granulometrijska svojstva produkta kristalizacije u ispitivanim sustavima, analizirani su i podaci o specifičnoj površini kristala, $S.P.$. Ova veličina govori kolika je površina jediničnog volumena analiziranih kristala, a može se definirati izrazom:

$$S.P. = \frac{6}{\rho_c \cdot x} \quad (25)$$

gdje je ρ_c gustoća kristala, a x srednja veličina kristala.

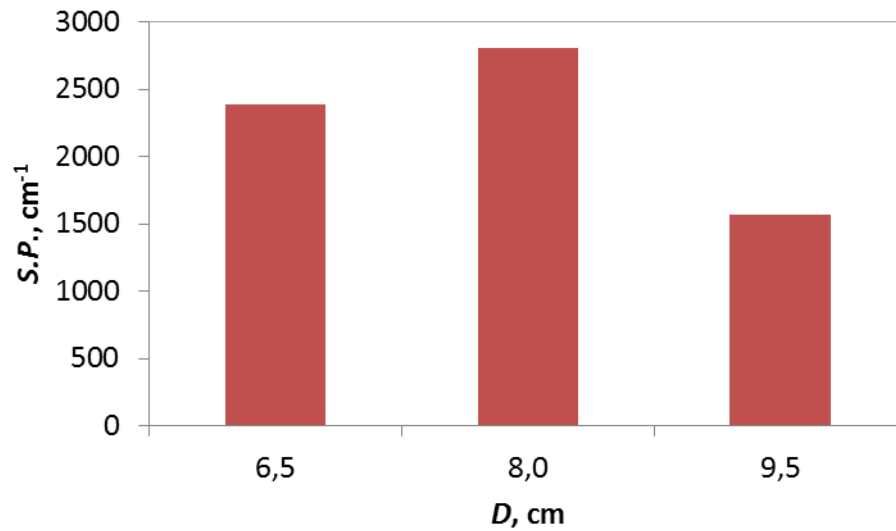
Utjecaj promjera miješala na vrijednost specifične površine u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja prikazan je na slici 31.



Slika 31. Specifična površina u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja.

Iz izraza (25) vidljivo je kako je specifična površina suspendiranih čestica obrnuto proporcionalna srednjoj veličini čestica analiziranog uzorka, što je moguće uočiti i iz dobivenih rezultata za specifičnu površinu. U sustavu bez ultrazvučnog

djelovanja dobiveni su veliki kristali, odnosno kristali male specifične površine što je vidljivo na slici 31.



Slika 32. Promjena specifične površine u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.

Analizom rezultata specifične površine u sustavu s ultrazvučnim miješanjem (slika 32) vidljivo je kako kako nema pravilne promjene s povećanjem promjera miješala.

Usporede li se rezultati dobiveni u dvama sustavima vidljivo je da je specifična površina kristala dobivenih u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem je gotovo pet puta veća od specifične površine kristala dobivenih u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja. Ovakvi rezultati bili su očekivani s obzirom na to da je srednja veličina kristala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja bila značajno veća.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata dobivenih ispitivanjem utjecaja promjera miješala na kinetiku nukleacije boraksa u kristalizatoru bez ultrazvučnog djelovanja i s djelovanjem ultrazvuka mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Profili koncentracija u svim ispitivanim sustavima imaju sličan trend. Promjena koncentracije u trenutku nukleacije je zanemariva, što ukazuje na to da se vrlo mali iznos prezasićenosti troši na nastanak nukleusa, dok je nagli pad posljedica rasta kristala.
- U sustavima u kojima je primijenjeno i ultrazvučno djelovanje do značajnije koncentracijske promjene dolazi pri višim temperaturama, što ukazuje da prisutnost ultrazvuka u sustavu uzrokuje početak nukleacije pri višim temperaturama.
- U sustavu bez ultrazvučnog djelovanja povećanje promjera miješala uzrokuje smanjenje maksimalne prezasićenosti, dok je u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem trend promjene obrnut.
- Maksimalna prezasićenost kao i pad prezasićenosti koji slijedi, općenito su niži u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem nego u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja. U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem u svim slučajevima ranije dolazi do nukleacije.
- S povećanjem promjera miješala širina metastabilne zone se u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja smanjuje, a u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem se povećava. Širina metastabilne zone u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem generalno je uža u odnosu na sustav bez ultrazvučnog djelovanja.
- Pri svim ispitivanim uvjetima nukleacija započinje primarnom heterogenom nukleacijom. Brzina nukleacije, u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja smanjuje se s povećanjem promjera miješala, dok se u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem brzina nukleacije povećava. Također, brzine nukleacije u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja znatno su više nego u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem.
- S povećanjem promjera miješala u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja povećava se i srednji volumni promjer, dok su u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem vrijednosti srednjeg volumnog promjera vrlo bliske. U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem raspodjela veličina kristala je uža te su kristali

manji dok je specifična površina znatno veća. U svim ispitivanim sustavima dobivena je monomodalna raspodjela veličina kristala.

4. LITERATURA

- ¹ A. Samad, Control of Process Operations and Monitoring of Product Qualities through Generic Model-based Framework in Crystallization Processes, Ph. D. Thesis, DTU Chemical Engineering, Lyngby, 2012.
- ² URL: <https://tehnika.lzmk.hr/separacijski-procesi/> (pristup 6. lipnja 2022.).
- ³ L. Yu, S. M. Reutzel-Edens, *Crystallization Basic Principles. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 1698 str., Elsevier Science Ltd., 2003, DOI:10.1016/b0-12-227055-x/00313-8
- ⁴ J. W. Mullin, *Crystallization*, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1-478.
- ⁵ S. K. Jha, S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, Modelling and control of crystallization process, *Resource - Efficient Technologies*, **3**(1), 2017, 94-100, DOI: 10.1016/j.refit.2017.01.002.
- ⁶ M. Akrap, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dehidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Doktorska disertacija, 2010.
- ⁷ URL: https://www.mt.com/gb/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_Crystallization/Supersaturation_Application.html (pristup 7. lipnja 2022.).
- ⁸ C. Gschnitzer, Continuous Crystallization of Pharmaceuticals in a Tubular Reactor, Master Thesis, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Leoben, 2012.
- ⁹ A. Čavlina, Utjecaj procesnih parametara na granulometrijska svojstva memantin hidrogen sulfata u procesu šaržne kristalizacije, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- ¹⁰ L. Zhou, Optimal Control of Antisolvent and Cooling Crystallization, Conference: AIChE Annual Meeting, 2011.
- ¹¹ W. Beckman, *Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, str. 7-287.
- ¹² G. Jones, *Crystallization Process Systems*, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58-141.
- ¹³ M. Giuliatti, A. Bernardo, Crystallization by Antisolvent Addition and Cooling, M. Andreetta, (Ed.), u: *Crystallization - Science and Technology*, Chemical Engineering Department Federal University of São Carlos UFSCar Brasil, 2012, str. 380-396.
- ¹⁴ C. N. Nanev, Theory of Nucleation. *Handbook of Crystal Growth*, Rostislaw Kaischew Institute of Physical chemistry, Sofia, 2015, str. 315–358, DOI:10.1016/b978-0-444-56369-9.00007-1.
- ¹⁵ J. J. De Yoreo, P. G. Vekilov, Principles of Crystal Nucleation and Growth, 3. Principles of Crystal Nucleation and Growth Biomineralization, *Rev. in Min. and Geochem.*, **54** (2003.) str. 57–94., DOI:10.1515/9781501509346-008.
- ¹⁶ 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.
- ¹⁷ A. Mayerson, *Handbook of industrial crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002, 1-218.
- ¹⁸ URL: <https://www.differencebetween.com/difference-between-homogeneous-and-heterogeneous-nucleation/#Heterogeneous%20Nucleation> (pristup 1. kolovoza 2022.).
- ¹⁹ URL: <https://www.tec-science.com/material-science/solidification-of-metals/heterogeneous-nucleation/> (pristup 1. kolovoza 2022.).
- ²⁰ URL: <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Nucleation> (pristup 1. Kolovoza 2022.).
- ²¹ S. Jenkins, Nucleation Processes in Crystallizers, u: PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE, *Kem. Ind.* **70** (7-8), (2021. str. 473–475.
- ²² M. Čosić, Tehnološke operacije, predavanja, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
- ²³ G. Matijašić, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu (2. dio); Mehaničke operacije, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.

- ²⁴ B. Adams, Diversity and importance of industrial mixers u: Pain & Coatings Industry, 2010., 20-22.
- ²⁵ URL: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/III_predavanje_PKG_2.pdf. (pristup 10. lipnja 2022.).
- ²⁶ M. Barrett, D. O'Grady, E. Casey, B. Glennon, The role of meso-mixing in anti-solvent crystallization processes, Chem. Eng. Sci. **66** (2011), 2523-2534, DOI: 10.1016/j.ces.2011.02.042.
- ²⁷ A. Kaćunić, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
- ²⁸ W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott, Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York, 1993, str. 235-265.
- ²⁹ P. Meić-Sidić, Utjecaj tokova u šaržnom kristalizatoru s dvama turbinskim sbt miješalima na širinu metastabilne zone boraksa, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
- ³⁰ G. B. Tattersson, Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes, McGraw-Hill, New York Inc., 1994, str. 1-53.
- ³¹ M. W. Chudacek, Relationships between Solids Suspension Criteria, Mechanism of Suspension, Tank Geometry, and Scale-up Parameters in Stirred Tanks, Ind. Eng. Chem. Fundam. **25** (1986) 391-401., DOI: <https://doi.org/10.1021/i100023a015>.
- ³² J. Y. Oldshue, Fluid Mixing Technology, McGraw-Hill Publications Co., New York, 1983, str. 94-124.
- ³³ M. Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003, str. 128 – 134.
- ³⁴ N. Zwietering, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chem. Eng. Sci. **8** (1958) 244-253, DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85031-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85031-9).
- ³⁵ URL: <https://www.telsonic.com/en/footer-menu/processes/industrial-ultrasound/> (pristup 4. Kolovoza 2022.).
- ³⁶ H. Drmić, A. Režek Jambrak, Ultrazvučna ekstrakcija bio aktivnih spojeva, Croatian journal of food science and technology, Zagreb, **2** (2010), 22-33.
- ³⁷ Z. Herceg, M. Brnčić, A. Režek Jambrak, S. Rimac Brnčić, M. Badanjak, I. Sokolić, Mogućnost primjene ultrazvuka visokog intenziteta u mljekarskoj industriji, Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka, **59** (1) (2009) 65-69.
- ³⁸ S. Nalesso, M. J. Bussemakera, R. P. Searb, M. Hodnettc, J. Lee, A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution, u: Ultras. – Sonochem. **57** (2019), 125-138., DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.04.02.
- ³⁹ S. Abbas, K. Hayat, E. Karangwa, M. Bashari, X. Zhang, An Overview of Ultrasound-Assisted Food-Grade Nanoemulsions, Food Eng Rev **5** (2013) 139–157, DOI: 10.1007/s12393-013-9066-3.
- ⁴⁰ O. Johannson, T. Pamidi, M. Khoshkoo, A. Sandstrom, Sustainable and energy efficient leaching of tungsten (W) by ultrasound controlled cavitation, Ultras. Chem. **71** (2017) 105408.
- ⁴¹ M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote, Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization), Ultras. Sonochem. **14** (2007), 717–724., DOI:10.1016/j.ultsonch.2006.12.004.
- ⁴² K. S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. Ultrasonics **28** (5) (1990) 280-290.
- ⁴³ V. S. Nalajala, S. M. Vijayanand, Investigations in the physical mechanism of sonocrystallization, Ultras, sonochem, **18**(1) (2001) 345-355.
- ⁴⁴ URL: <https://prirodna.hr/boraks> (pristup 7. lipnja 2022.).
- ⁴⁵ Final Report on the Safety Assessment of Sodium Borate and Boric Acid. Journal of the ACT, **2**(7), (1983) 87–125. DOI:10.3109/10915818309142004.
- ⁴⁶ M. Pongsavee, Effect of borax on immune cell proliferation and sister chromatid exchange in human chromosomes. J. Occup. Med. Toxicol, **4**(1) Article no. 27 (2009), DOI:10.1186/1745-6673-4-27.

-
- ⁴⁷ R. E. Newnham, Newnham, How Boron is Being Used in Medical Practice. Boron in Plant and Animal Nutrition, 2002., str. 59–62., DOI:10.1007/978-1-4615-0607-2_6.
- ⁴⁸ S. Abdulrahman Hussain, S. Jabir Abood, F. Isha Gorial, The adjuvant use of calcium fructoborate and borax with etanercept in patients with rheumatoid arthritis: Pilot study, *u: Journal of Intercultural Ethnopharmacology*, **6**(1) (2016) 58, DOI: 10.5455/jice.20161204021549.
- ⁴⁹ URL: <https://www.lybrate.com/topic/borax-benefits-and-side-effects> (pristup 4. srpnja 2022).
- ⁵⁰ F. H. Nielsen, S. L. Meacham, Growing Evidence for Human Health Benefits of Boron. *J. Evid.Comple. & Alter. Med.*, **16**(3) (2011) 169–180. DOI:10.1177/2156587211407638.
- ⁵¹ URL:<https://www.kruess.com/en/campus/refractometry/what-is-refractometry/> (pristup 12. listopada 2022.)
- ⁵² A. Udovičić, Primjena potenciometrijske i refraktometrijske metode pri mjerenju koncentracije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem, Završni rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2019.
- ⁵³ A. Mersmann, B. Braun, M. Löffelmann, Prediction of Crystallization Coefficients of the Population Balance, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 4267-4275., DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00343-3).
- ⁵⁴ A. Mersmann, Supersaturation and Nucleation, *Trans IChemE* **74** (1996) 812-820.
- ⁵⁵ G. Yang, M. Louhi-Kultanen, Z. Sha, N. Kubota, J.Kallas, A Model for Prediction of Supersaturation Level in Batch Cooling Crystallization, *J. Chem. Eng. Japan* **39** (4) (2006) 426-436, DOI: <https://doi.org/10.1252/jcej.39.426>.
- ⁵⁶ S. M. Kresta, R. S. Brodkey, Turbulence in Mixing Applications, u: *Handbook of Industrial Mixing*, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta (ur.), 2003., str. 19-83, DOI: 10.1002/0471451452.ch2
- ⁵⁷ K. Mateljak, Utjecaj pulsno ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije kod šaržne kristalizacije boraksa, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2021.
- ⁵⁸ N. Lyczko, F. Espitalier, O. Louisnard, J. Schwartzenruber, Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate, *Chem. Eng. J.* **86** (2002) 233-241., DOI: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00164-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00164-4).
- ⁵⁹ I. Milanović, Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2019.