Utjecaj pozicije dvaju PBT miješala u šaržnom kristalizatoru na međuovisnost vremena homogenizacije i brzine nukleacije boraksa

Kajfež, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:167:907307

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ POZICIJE DVAJU PBT MIJEŠALA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU NA MEĐUOVISNOST VREMENA HOMOGENIZACIJE I BRZINE NUKLEACIJE BORAKSA

DIPLOMSKI RAD

DORA KAJFEŽ

Matični broj 131

Split, listopad 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

Smjer: MATERIJALI

UTJECAJ POZICIJE DVAJU PBT MIJEŠALA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU NA MEĐUOVISNOST VREMENA HOMOGENIZACIJE I BRZINE NUKLEACIJE BORAKSA

DIPLOMSKI RAD

DORA KAJFEŽ

Matični broj 131

Split, listopad 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

MASTERS DEGREE OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: MATERIALS

INFLUENCE OF DUAL PBT IMPELLER POSITION IN BATCH CRYSTALLIZER ON MIXING TIME AND NUCLEATION RATE INTERDEPENDANCE

DIPLOMA THESIS

DORA KAJFEŽ

Parent number: 131

Split, october 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko–tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 9. prosinca 2015.

Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

Pomoć pri izradi: Antonija Kaćunić dipl. kem. inž.

UTJECAJ POZICIJE DVAJU PBT MIJEŠALA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU NA MEĐUOVISNOST VREMENA HOMOGENIZACIJE I BRZINE NUKLEACIJE BORAKSA

Dora Kajfež, 131

Sažetak: Ovaj rad predstavlja dio sustavnih istraživanja koja se odnose na analizu utjecaja parametara miješanja na kinetiku kristalizacije boraksa. Detaljno je ispitan utjecaj pozicije miješala na vrijeme homogenizacije i brzinu nukleacije kada se kristalizacija odvija uz uporabu dvaju PBT miješala postavljenih na zajedničku osovinu. Eksperimenti su se provodili u šaržnom kristalizatoru volumena 15 dm^3. Vrijeme homogenizacije sustava određivano je potenciometrijskom metodom koristeći *Na*-ion selektivnu elektrodu, dok je brzina nukleacije određivana primjenom Mersmannovog kriterija. Dobiveni rezultati ukazuju da se provedba operacije miješanja u kristalizatoru s dvama aksijalnim miješalima značajno odražava na vrijednosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije i brzine nukleacije. Vrijeme homogenizacije i brzine nukleacije pokazuju sličan trend promjene za različite omjere *C/D*, što je direktna posljedica hidrodinamičkih zbivanja u kristalizatoru. Međutim, promjena brzine nukleacije s promjenom omjera *S/D* posljedica je mikroturbulencija nazočnih u ispitivanom sustavu.

Ključne riječi: šaržna kristalizacija, vrijeme homogenizacije, brzina nukleacije, PBT miješalo

Rad sadrži: 66 stranica, 29 slika, 7 tablica, 1 prilog, 24 litraturnih referenci

Jezik izvornika hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Maja Kliškić – predsjednik
2. Prof. dr. sc. Marija Ćosić – član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – mentor

Datum obrane: (27. listopada 2016.)

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 33.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Masters degree of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4, december 9, 2015.

Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

Technical assistance: Antonija Kaćunić dipl. chem. ing.

INFLUENCE OF DUAL PBT IMPELLER POSITION IN BATCH CRYSTALLIZER ON MIXING TIME AND NUCLEATION RATE INTERDEPENDANCE

Dora Kajfež, 131

Abstract: This work presents a part of systematic researches which are related to analysis of the influence of mixing parameters on borax crystallization kinetics. Influence of dual PBT impeller position on mixing time and nucleation rate is thoroughly tested. Experiments are conducted in a 15 dm^3 batch crystallizer. System mixing time is determined potentiometrically by using a *Na*-ion selective electrode while nucleation rate is determined by using the Mersmann's nucleation criterion. Obtained results showed that implementation of mixing operation in a batch crystallizer with dual PBT impeller configuration significantly reflects on mixing time values and nucleation rate. Both mixing time and nucleation rate show similar trends for different ratios of *C/D* which is a direct consequence of the hydrodynamic conditions in the crystallizer. At the same time, the change of nucleation rate with respect to *S/D* is directly linked to the micro mixing in the vessel.

Keywords: batch crystallization, mixing time, nucleation rate, PBT impeller

Thesis contains: 66 pages, 29 figures, 7 tables, 1 supplement, 24 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Maja Kliškić – PhD, full prof. chair person
2. Marija Ćosić – PhD, assistant prof. member
3. Nenad Kuzmanić – PhD, full prof. supervisor

Defence date: (October 27, 2016)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 33.

Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod nadzorom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića u razdoblju od 4. travnja do 30. svibnja 2016. godine. Ispitivanja u ovom radu sastavni su dio projekta HETMIX (8959) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost.

Iskreno zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na savjetima i stručnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Također zahvaljujem znanstvenoj novakinji - asistentici Antoniji Kaćunić dipl. kem. inž. na pomoći i savjetima pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci tijekom školovanja.

ZADATAK

1. Izvršiti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja uz uporabu dvaju aksijalnih turbinskih miješala s četiri lopatice nagnute pod kutem od 45º postavljenih na zajedničku osovinu.

2. Za različite pozicije miješala odrediti širinu metastabilne zone matične otopine boraksa.

3. Ispitati utjecaj udaljenosti miješala od dna kristalizatora i međusobne udaljenosti dvaju aksijalnih miješala na vrijeme homogenizacije. Ispitivanja provesti u istom reaktorskom sustavu u kojem će se provoditi i kristalizacija boraksa.

4. Ispitati utjecaj pozicije dvaju aksijalnih miješala na brzinu nukleacije boraksa.

5. Sagledati međuovisnost brzine nukleacije i vremena homogenizacije za različite pozicije dvaju aksijalnih turbinskih miješala.

6. Temeljem provedenih ispitivanja izvršiti analizu učinkovitosti različitih konfiguracija dvaju aksijalnih turbinskih miješala na proces nukleacije pri šaržnoj kristalizaciji boraksa.

SAŽETAK

Ovaj rad predstavlja dio sustavnih istraživanja koja se odnose na analizu utjecaja parametara miješanja na kinetiku kristalizacije boraksa. Detaljno je ispitan utjecaj pozicije miješala na vrijeme homogenizacije i brzinu nukleacije kada se kristalizacija odvija uz uporabu dvaju PBT miješala postavljenih na zajedničku osovinu. Eksperimenti su se provodili u šaržnom kristalizatoru volumena 15 dm^3. Vrijeme homogenizacije matične otopine određivano je potenciometrijskom metodom koristeći *Na*-ion selektivnu elektrodu, dok je brzina nukleacije određivana primjenom Mersmannovog kriterija. Dobiveni rezultati ukazuju da se provedba operacije miješanja u kristalizatoru s dvama aksijalnim miješalima značajno odražava na vrijednosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije i brzine nukleacije. Vrijeme homogenizacije i brzine nukleacije pokazuju sličan trend promjene za različite omjere *C/D*, što je direktna posljedica hidrodinamičkih zbivanja u kristalizatoru. Međutim, promjena brzine nukleacije s promjenom omjera *S/D* posljedica je mikroturbulencija nazočnih u ispitivanom sustavu.

Ključne riječi: šaržna kristalizacija, vrijeme homogenizacije, brzina nukleacije, PBT miješalo

INFLUENCE OF DUAL PBT IMPELLER POSITION IN BATCH CRYSTALLIZER ON MIXING TIME AND NUCLEATION RATE INTERDEPENDANCE

SUMMARY

This work presents a part of systematic researches which are related to analysis of the influence of mixing parameters on borax crystallization kinetics. Influence of dual PBT impeller position on mixing time and nucleation rate is thoroughly tested. Experiments are conducted in a 15 dm^3 batch crystallizer. System mixing time is determined potentiometrically by using a *Na*-ion selective electrode while nucleation rate is determined by using the Mersmann's nucleation criterion. Obtained results showed that implementation of mixing operation in a batch crystallizer with dual PBT impeller configuration significantly reflects on mixing time values and nucleation rate. Both mixing time and nucleation rate show similar trends for different ratios of *C/D* which is a direct consequence of the hydrodynamic conditions in the crystallizer. At the same time, the change of nucleation rate with respect to *S/D* is directly linked to the micro mixing in the vessel.

Keywords: batch crystallization, mixing time, nucleation rate, PBT impeller

SADRŽAJ

1. OPĆI DIO 1

1.1. Kristalizacija 2

1.1.1. Boraks 8

1.2. Operacije miješanja u kemijskoj industriji 10

1.2.1. Vrijeme homogenizacije 10

1.2.2. Provedba operacije miješanja 15

1.2.3. Snaga miješanja 22

1.2.4. Miješanje u sustavima čvrsto - kapljevito (suspendiranje) 25

2. EKSPERIMENTALNI DIO 28

2.1. Metodologija 29

2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta 29

2.1.2. Provedba eksperimenta 32

2.2. Rezultati rada 38

2.2.1. Utjecaj udaljenosti donjeg PBT miješala od dna kristalizatora na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa 38

2.2.2. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju PBT miješala na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa 40

2.2.3. Utjecaj udaljenosti donjeg PBT miješala od dna kristalizatora na širinu metastabilne zone matične otopine boraksa 42

2.2.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju PBT miješala na širinu metastabilne zone matične otopine boraksa 44

2.2.5. Utjecaj udaljenosti donjeg PBT miješala od dna šaržnog kristalizatora na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije 46

2.2.6. Utjecaj udaljenosti između dvaju PBT miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije 48

2.2.7. Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije za različite pozicije dvaju turbinskih PBT miješala u šaržnom kristalizatoru 50

2.2.8. Određivanje brzine nukleacije boraksa pri različitim pozicijama dvaju turbinskih PBT miješala u šaržnom kristalizatoru 53

3. RASPRAVA 58

4. ZAKLJUČAK 67

5. LITERATURA 69

6. PRILOZI 72

6.1. Simboli 73

UVOD

Kristalizacija je proces izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze te predstavlja jedan od osnovnih fizičkih separacijskih procesa u konačnoj obradi produkata kemijske procesne industrije. Razlog široke uporabe kristalizacije je taj što se može odvijati pri relativno niskim temperaturama uz nisku potrošnju energije s dobivenim produktima izrazito visoke čistoće, te se stoga i primjenjuje u kemijskoj industriji za proizvodnju kemikalija, pročišćavanje završnog produkta nekog procesa ili kao metoda oporabe vrijednih materijala.

Sam proces kristalizacije se odvija kroz nekoliko faza, a razvojem eksperimentalnih tehnika omogućeno je detaljnije proučavanje karakteristika pojedinih faza. Provedba eksperimenata u šaržnom kristalizatoru omogućuje sagledavanje utjecaja velikog broja operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu i stoga se laboratorijski šaržni kristalizator uspješno koristi za razvoj kinetičkih modela kao i za sagledavanje utjecaja određenih procesnih parametara na kinetiku kristalizacije.

U ovom radu će se provoditi kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja uz uporabu dvaju aksijalnih turbinskih miješala smještenih na istoj osovini. Boraks je kompleksan natrijev borat koji se koristi kao dodatak deterdžentima, fungicidima, insekticidima, herbicidima i dezinfekcijskim sredstvima. U industrijskoj proizvodnji koristi se kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše varenje, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova kod zaštite metala od korozije itd. Posebno je značajna uloga boraksa u staklarskoj industriji budući da borati modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski i termički otpornijim.

Općenito kod procesa kristalizacije, utjecaj operacije miješanja se vrlo često minorizira. Uobičajeno je da se učinak te operacije promatra isključivo kroz oblik i raspodjelu veličina čestica finalnog produkta. Međutim, miješanje može utjecati na gotovo svaki segment kristalizacijskog procesa, a neodgovarajuće miješanje može se bitno odraziti na konačan rezultat procesa. Ta činjenica zahtijeva ozbiljniji pristup primjeni miješanja kod kristalizacijskog procesa koji je temeljen isključivo na znanstvenim spoznajama.

U ovom radu kristalizacija boraksa se odvija uz uporabu dvaju PBT miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini. Primjena dvaju miješala značajno utječe na hidrodinamičke uvjete u reaktorskom sustavu. Cilj ovog rada je sagledati utjecaj pozicije tih dvaju miješala na vrijeme homogenizacije matične otopine kao i na brzinu nukleacije boraksa. Iz dobivenih rezultata će se pokušati iznaći međuovisnost tih dvaju veličina kada se šaržna kristalizacija boraksa provodi postupkom kontroliranog hlađenja.

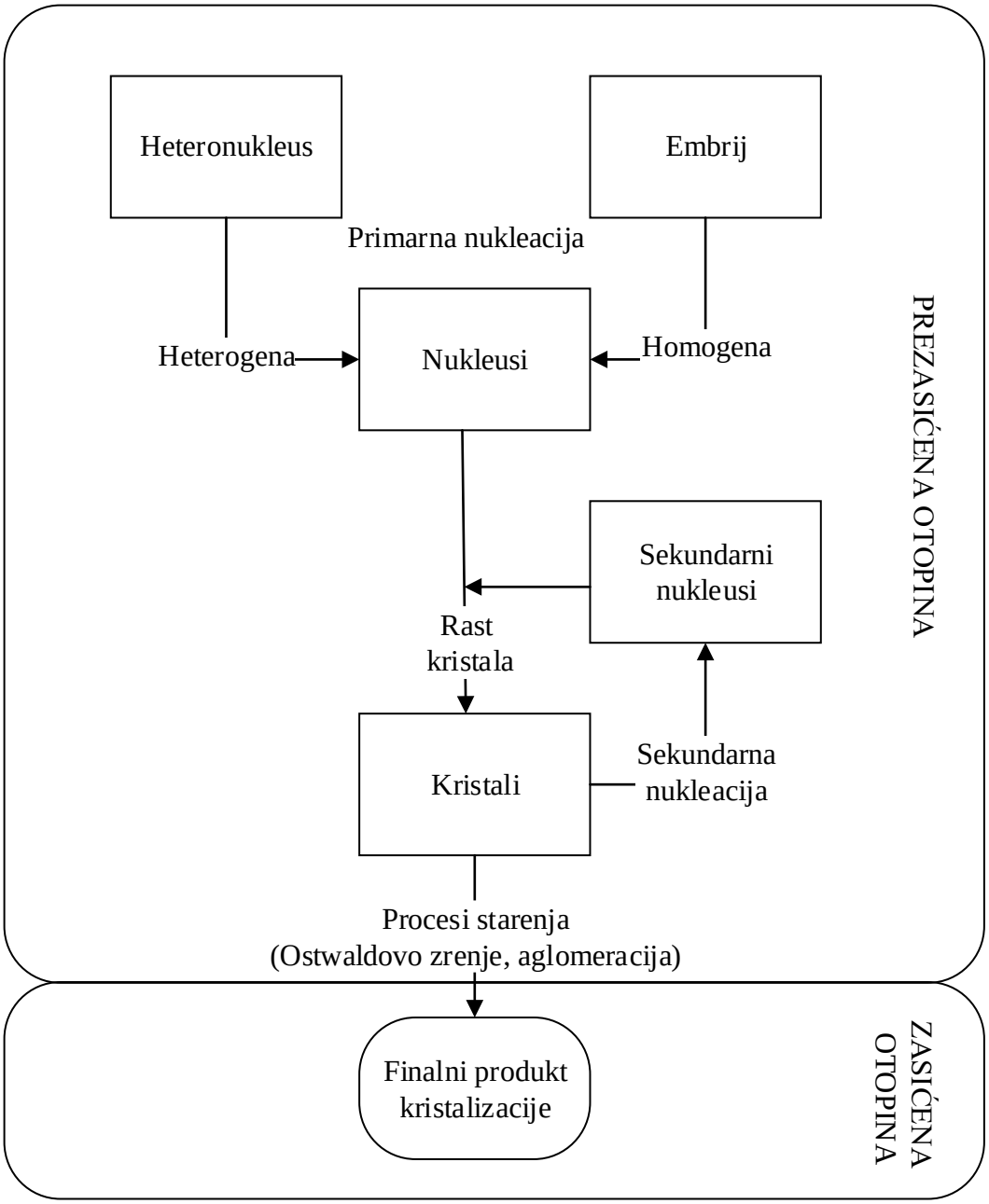
1. OPĆI DIO

1.1. Kristalizacija

Kristalizacija predstavlja proces izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze te predstavlja jedan od osnovnih fizičkih separacijskih procesa u konačnoj obradi produkata kemijske procesne industrije. Primjenjuje se u kemijskoj industriji pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje završnog produkta nekog procesa ili kao metoda oporabe vrijednih materijala. Razlog široke uporabe kristalizacije je taj što se može odvijati pri relativno niskim temperaturama uz nisku potrošnju energije, a dobiveni produkti su izrazito visoke čistoće.

Proces kristalizacije odvija se kroz nekoliko faza, a razvoj eksperimentalnih tehnika omogućio je detaljnije proučavanje karakteristika pojedinih faza. Von Winerman je proučavanjem topljivost anorganskih spojeva, došao do zaključka da u procesu taloženja postoje dva stupnja: stvaranje nukleusa iz iona ili molekula u otopini i rast nastalih nukleusa[1].

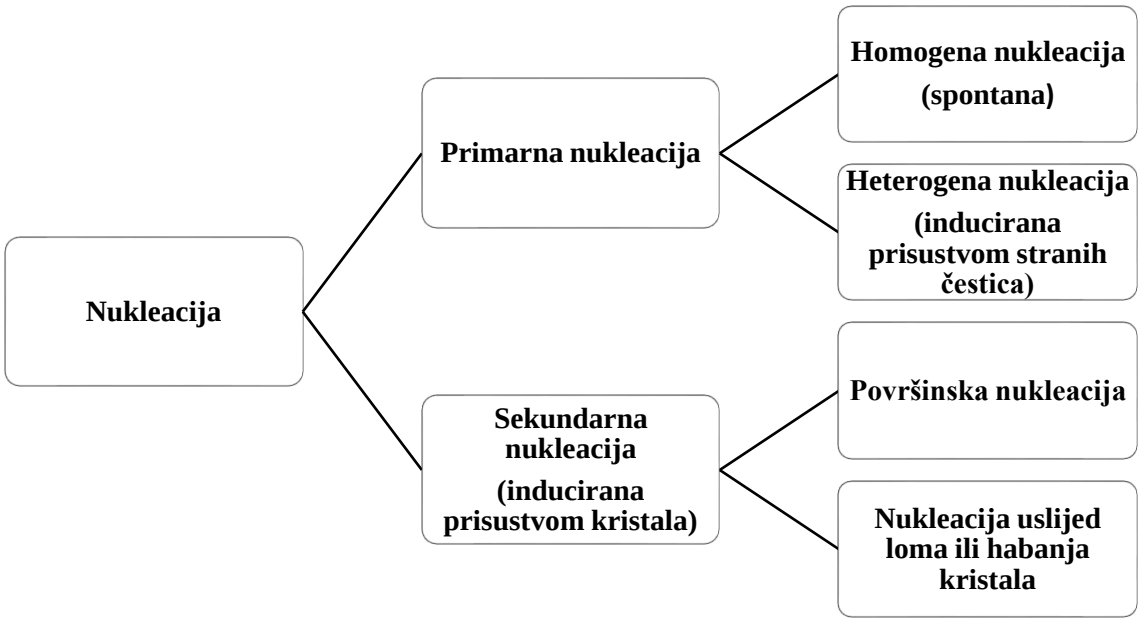
Danas je općenito prihvaćena Nielsenova shema taložnih procesa[2] (*slika 1*), prema kojoj kristalizacija započinje nukleacijom koja se može zbivati na česticama nečistoća koje se nalaze u otopini (heterogena nukleacija) ili stvaranjem embrija (homogena nukleacija). Proces se zatim nastavlja rastom stvorenih nukleusa i nastajanjem kristala, te završava starenjem taloga. Prisutnost kristala u sustavu inducira naknadnu pojavu nukleacije kojom se stvaraju sekundarni nukleusi. Ako su nastali kristali određeno vrijeme u kontaktu sa matičnom otopinom, pri kraju procesa dolazi do procesa starenja kristala. Tim procesom, koji se odvija u uvjetima bliskim ravnotežnim, mijenjaju se fizikalna i kemijska svojstva kristala u smjeru povećanja njihove veličine i stabilnosti.



Slika 1. *Nielsenova shema mehanizma kristalizacije.*

Prilikom izdvajanja čvrste faze iz otopine prvi i energetski najproblematičniji stupanj, obzirom na spontanost reakcije, je nukleacija. Ona odgovara pojavi nukleusa (kristalnih jezgri) koji se dalje razvijaju i rastu dajući kristale. Nukleusi se mogu formirati spontano ili inducirano (uz prisutnost stranih čestica).

Nukleacija se obično dijeli na primarnu i sekundarnu. Primarna nukleacija može biti homogena ili heterogena. Ukoliko dolazi do spontane pojave kristala u prezasićenoj ultračistoj otopini tada se govori o homogenoj nukleaciji, dok se nukleacija smatra heterogenom ako je pojava kristala katalizirana prisutnim krutim nečistoćama. Prisutnost „stranih“ čestica u prezasićenoj otopini smanjuje energiju potrebnu za početak nukleacije. Zbog smanjene energijske barijere heterogena nukleacija se zbiva pri nižem stupnju prezasićenosti od homogene. Sekundarna nukleacija uzrokovana je prisutnošću kristala (tzv. cijepiva). Oni mogu biti namjerno dodani (cijepljene otopine) ili mogu nastati uslijed mehaničkog djelovanja unutar kristalizatora (habanje, lom kristala).



Slika 2. *Osnovni mehanizmi nukleacije*

Prezasićenost, kao pokretačka sila procesa kristalizacije, nužan je uvjet za početak kristalizacije, a definira se kao:

$$\Delta c = c - c^* \tag{1}$$

ili:

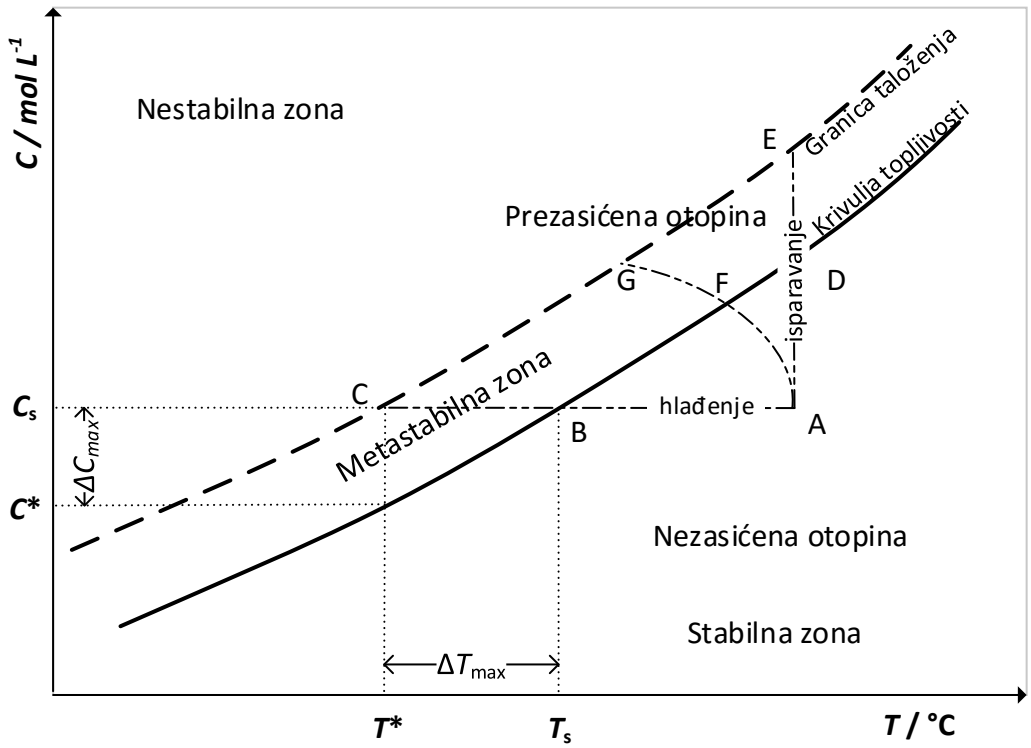
$$\sigma = \frac{c - c^*}{c^*} \tag{2}$$

U navedenom izrazu c predstavlja koncentraciju kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini, a c^* ravnotežnu topljivost (topljivost pri istoj temperaturi). Prezasićenost definirana izrazom (1) naziva se apsolutna, a ona predočena izrazom (2) relativna prezasićenost.

Prezasićenost se u praksi može postići na više načina: hlađenjem, isparavanjem otapala, dodavanjem drugog otapala u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva, dodavanjem soli sa zajedničkim ionom ili hlađenjem taline.

Općenito, prezasićene otopine dijele se na nestabilne i metastabilne. U nestabilnim otopinama nukleacija se zbiva spontano, dok to u metastabilnima nije slučaj. Nestabilna i metastabilna područja moguće je razjasniti koristeći fazni dijagram čvrsto/kapljevito (*slika 3*; fazni dijagram za tvar čija topljivost raste porastom temperature). Područje desno od krivulje topljivosti predstavlja stabilnu zonu (nezasićena otopina). Zbog nezasićenosti otopine nisu zadovoljeni uvjeti za početak kristalizacije. Područje između krivulje topljivosti i granice taloženja naziva se metastabilna zona i u tom području koncentracija otopljene tvari veća je od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi. Spontana nukleacija u ovom području je malo vjerojatna. Nukleacija u sustavu započinje tek kada se postigne granica taloženja. Ta granica predstavlja temperaturne i koncentracijske uvjete pri kojima dolazi do nastajanja prvih vidljivih nukleusa. Područje lijevo od granice taloženja naziva se nestabilnom zonom. U tom području dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije.

Početak nukleacije može se postići na više načina. Ako se nezasićena otopina predstavljena točkom *A* na *slici 3*, hladi po liniji *ABC* spontana nukleacija zbiva se u točki *C* tj. na granici taloženja. Prezasićenost otopine i početak nukleacije također se može postići isparavanjem otapala. Taj postupak prikazan je linijom *ADE*. U praksi se vrlo često primjenjuje kombinirani postupak kristalizacije hlađenjem i isparavanjem koji je prikazan linijom *AFG*.



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

Jedan od značajnih parametara za provedbu procesa kristalizacije je upravo područje metastabilne otopine, odnosno širina metastabilne zone. Širina metastabilne zone definira se kao razlika temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja. Ova veličina, osim što određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije, također utječe na rast i raspodjelu veličina dobivenih kristala, a obično se izražava kao maksimalno postignuto podhlađenje, ΔT_{max}:

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \tag{3}$$

gdje je T_s temperatura zasićenja otopine, a T^* temperatura nukleacije, odnosno temperatura na kojoj se u sustavu pojavljuju prvi vidljivi nukleusi. Širina metastabilne zone može se izraziti i koncentracijom, odnosno kao maksimalno postignuto prezasićenje, Δc_{max}:

$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \tag{4}$$

gdje je c_s koncentracija otopine zasićene na temperaturi T_s, a c^* ravnotežna topljivost tj. koncentracija matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije, T^*.

Širina metastabilne zone, izražena kao Δc_{max} ili ΔT_{max}, smatra se karakterističnim svojstvom svakog sustava. Ona je važan parametar koji utječe na svojstva finalnog produkta tj. na veličinu dobivenih kristala, raspodjelu veličina čestica te oblik kristala. Na širinu metastabilnosti utječu brojni čimbenici od kojih su najvažniji temperatura, prisutnost nečistoća u otopini, brzina hlađenja otopine, prisutnost topljivih dodataka te mehanički utjecaji kao što su miješanje, trešnja ili ultrazvučno djelovanje.

1.1.1. Boraks

Boraks (hidratizirani dinatrijev tetraborat dekahidrat; $Na_2B_4O_7 \times 10\ H_2O$) je kompleksan natrijev borat kojeg je moguće pronaći u prirodi, i to u koritima isparenih jezera (tzv. playa jezera)[3]. Ta jezera obično nastaju u bezvodnim područjima, akumulacijom kišnice tijekom kišnih perioda ili su posljedica slijevanja voda s obližnjih planina. Koncentracija bora je tu tako velika da dolazi do formiranja kristala boraksa ili drugih minerala bora.

Boraks je bijela kristalična sol čija osnovna struktura sadrži lanac u kojem se preklapaju $BO_2(OH)$ trokuti i $BO_3(OH)$ tetraedri povezanih s natrijem i vodom u oktaedarsku strukturu. Spada u klasu karbonata, odnosno podklasu borata[4]. Osnovne fizikalne karakteristike boraksa prikazane su u *tablici 1*.

Tablica 1. *Osnovne fizikalne karakteristike boraksa*

Oblik	Kristaličan
Boja / sjaj	Proziran do bijel / staklast
Prozirnost	Potpuno proziran do zamućen
Kristalična forma	Monoklinska
Talište	75 ^oC
Vrelište	320 ^oC
Relativna gustoća	1.7
Tvrdoća	2 - 2.5
Ploha cijepanja	Izvrsna u jednom smjeru
Okus	Slatko-lužnati
Miris	Bez mirisa
Tlak para pri 20^oC	Zanemariv

Naziv boraks dolazi od arapske riječi "buraq" što znači - bijel. Također je poznat pod nazivom tincal, po sanskrtskoj riječi koja se koristi za pojam - mineral. Njegova uporaba datira još iz faraonskih vremena.

Naime, stari egipćani koristili su ga pri mumificiranju, dok se u starom Rimu koristi kod izrade stakla. Međutim, prva komercijalna nalazišta i komercijalna uporaba boraksa započinje u VIII. stoljeću. On se tada iz tibetanskih presušenih jezera transportira karavanskim putovima, poznatim kao Put svile, do arapskih zlatara i srebrnara. U X. stoljeću "otkrivaju" ga kinezi i koriste za keramičke glazure. Njegova primjena u keramičkoj industriji i danas je veoma značajna. Upotrebljava se da bi se postigao što bolji spoj između glazure i glinenog materijala, a ujedno povećala trajnost i sjaj opeka. U posljednje vrijeme, zahvaljujući svojim toplinskim svojstvima, dodaje se opekama kako bi se umanjio utrošak energije tijekom njihove proizvodnje[5].

Boraks ima široku primjenu u proizvodnji određenih proizvoda namijenjenih kako domaćinstvima tako i daljnjoj industrijskoj proizvodnji. Koristi se kao dodatak deterdžentima, fungicidima, insekticidima, herbicidima, dezinfekcijskim sredstvima, dok se u industrijskoj proizvodnji koristi kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše varenje, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova kod zaštite metala od korozije itd. Posebno veliku ulogu boraks ima u staklarskoj industriji. Naime, borati modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski i termički otpornijim. Ta njegova svojstva koriste se i u proizvodnji ultra tankih LCD ekrana, vatrostalnog stakla i staklene vune.

U SAD-u boraks je danas predmet opsežnih znanstvenih istraživanja koja su vezana uz sigurnu i dugotrajnu zaštitu drva. Drvo je u SAD-u jedan od značajnijih građevnih materijala, ali je sklono biološkim napadima. Štete koje prouzrokuju Formosan termiti na američkim kućama procjenjuju se na više od jedne milijarde dolara godišnje. I u ovom slučaju primjena boraksa je od velike važnosti.

Sjedinjene američke države danas su najveći proizvođač borata, zahvaljujući prvenstveno velikim prirodnim nalazištima u Californiji (Trona, Boron, Dolina smrti). One podmiruju čak 43% svih svjetskih potreba za tim mineralom. Velika prirodna nalazišta borata, osim u SAD-u, nalaze se u Andama, Turskoj i Tibetu.

1.2. Operacije miješanja u kemijskoj industriji

1.2.1. Vrijeme homogenizacije

Vrijeme homogenizacije ili vrijeme miješanja (*eng.* time of homogenization ili mixing time) predstavlja jedan od bitnijih parametara pri odabiru odgovarajuće konfiguracije sustava za miješanje. Taj podatak u kombinaciji s podatcima o snazi miješanja daje uvid o učinkovitosti pojedinog tipa miješala, te također daje korisne informacije o srednjem toku kapljevine u miješalici. Vrijeme homogenizacije obično se definira kao vremenski period potreban da se u sustavu u kome se provodi miješanje postigne određeni stupanj homogenosti.

Za određivanje vremena homogenizacije postoji niz različitih metoda kao što su:

- metoda na temelju kiselo – bazne reakcije
- konduktometrijska metoda
- metoda variranja indeksa loma
- metoda temperaturne varijacije
- metoda svjetlosne apsorpcije

Svim metodama je zajedničko to što se provode injektiranjem određene količine trasera u sustav čije se miješanje promatra. Traser mora imati gustoću i viskoznost sličnu onoj koju ima kapljevina koja se miješa. Uvođenje trasera rezultira promjenom nekog od specifičnih svojstava kontinuirane faze, kao što su: pH, električna provodnost, indeks loma i slično. Pomoću pogodnog detektora, na određenoj poziciji prati se promjena koju uzrokuje traser u sustavu i to u funkciji vremena. Precizno određivanje kriterija za početnu i završnu točku mjerenja je osnovni preduvjet za uspješnu provedbu određivanja vremena homogenizacije.

Vrijeme homogenizacije, u biti, predstavlja vremenski period od trenutka uvođenja trasera do trenutka kada miješani sadržaj postiže traženu homogenost, odnosno do trenutka kada se za sustav može reći da je „izmješan“. U praksi se najčešće primjenjuju metoda na osnovu kiselo – bazne reakcije i konduktometrijska metoda.

Kiselo – bazna metoda naziva se još i dekolorimetrijskom metodom. Naime, kapljevini koja se miješa podesi se određeno pH područje, a zatim se kompletan sadržaj kapljevine oboji pogodnim indikatorom. U određenom trenutku dodaje se traser (kiselina ili baza), te mjeri vrijeme do potpunog obezbojenja kapljevine.

Kod konduktometrijske metode uvođenjem trasera (najčešće otopina KCl ili NaCl) mijenja se električna provodnost osnovne kapljevine, te mjeri vrijeme do uspostavljanja ravnotežne koncetracije, tj. ravnotežne provodnosti.

Električna vodljivost otopina, *G*, ovisi o koncentraciji i električnoj pokretljivosti iona, presjeku stupca otopine između elektroda kroz koji se odvija tok električne struje i razmaku između elektroda ćelije[6]:

$$\mathrm{G} = \kappa \cdot \frac{A}{l} \qquad [S = \Omega^{-1}] \qquad (5)$$

U *izrazu (5)* κ je električna provodnost otopine, *A* površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje, a *l* razmak između elektroda ćelije. Omjer *l* / *A* utvrđuje se eksperimentalno, a naziva se konstanta ćelije. Uporabom ćelije s poznatom konstantom moguće je mjerenjem vodljivosti odrediti električnu provodnost otopine, prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} \qquad [Sm^{-1} = \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}] \qquad (6)$$

Eksperimentalni podaci ukazuju na to da je vrijeme homogenizacije funkcija slijedećih parametara:

$$t_m = f(\rho_L, \mu_L, N, g, D, T, ostali\ geometrijski\ parametri) \qquad (7)$$

Provođenjem dimenzijske analize, uvodi se bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije (Nt_m), a izraz (7) poprima oblik:

$$Nt_m = f(\frac{\rho_L N D^2}{\mu_L}, \frac{N^2 D}{g}, \frac{T}{D}, ostali\ geometrijski\ omjeri) \tag{8}$$

tj.

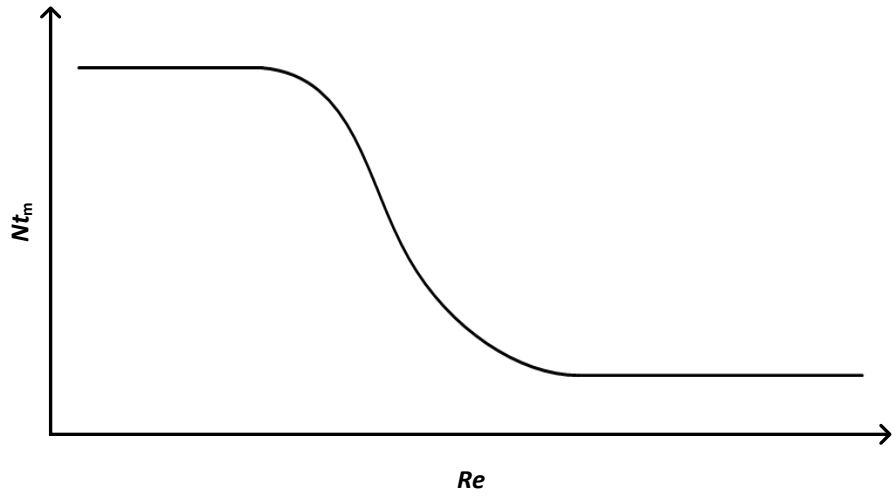
$$Nt_m = f(Re, Fr, geometrijski\ omjeri) \tag{9}$$

Ukoliko u sustavu ne dolazi do stvaranja virova, utjecaj gravitacije, a samim time i Froudova značajka, postaje zanemariva, pa bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije ovisi samo o geometriji sustava i Reynoldsovoj značajci:

$$Nt_m = K \cdot Re^m \tag{10}$$

Ta se funkcionalna ovisnost može grafički prikazati pomoću opće krivulje ovisnosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije o Reynoldsovoj značajci (*slika 4).*

Bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije poprima konstantne vrijednosti kod izrazito laminarnog i izrazito turbulentnog strujanja. U tim područjima bezdimenzijsko vrijeme miješanja ne ovisi o Reynoldsovoj značajci već isključivo o geometriji sustava.



Slika 4. *Opći izgled krivulje ovisnosti bezdimenzijskog vremena miješanja o Reynoldsovoj značajci.*

Inače, stupanj homogenosti kao veličina koja ukazuje na odstupanje od idealne izmiješanosti sustava, može se prikazati kao:

$$U(t) = 1 - \frac{[\Delta c(t)]_{max}}{[\Delta c(0^+)]_{max}} \tag{11}$$

gdje *U(t)* predstavlja stupanj homogenosti, a Δc odstupanje od prosječne koncentracije. Stupanj homogenosti obično se ponaša kao eksponencijalna funkcija pa se izraz (11) može prikazati na sljedeći način:

$$U(t) = 1 - e^{-k_m t_m} \tag{12}$$

gdje je k_m konstanta vremena homogenizacije (s^{-1}), a t_m vrijeme homogenizacije (s). Ove dvije veličine obično se prikazuju u bezdimenzijskom obliku kao k_m/N i $N \cdot t_m$.

Konstanta vremena homogenizacije je funkcija radnih uvjeta i geometrijskih omjera sustava te se uobičava prikazati u bezdimenzijskom obliku:

$$\frac{k_m}{N} = f(Re, Fr, \frac{T}{D}, \frac{c}{D}, \frac{H}{c}, ostali\ geometrijski\ omjeri) \tag{13}$$

Ukoliko u sustavu ne dolazi do stvaranja virova i ukoliko je Reynoldsova značajka veća od 10^4, k_m/N postaje funkcija isključivo geometrije sustava. U većini slučajeva interesantnih sa stanovišta industrijske prakse izraz za k_m poprima oblik:

$$\frac{k_m}{N} = a\left(\frac{D}{T}\right)^b \left(\frac{T}{H}\right)^{0,5} \tag{14}$$

U jednadžbi (14) koeficijenti a i b su funkcija oblika miješala. Kako se u sustavima u industrijskoj praksi često zna koristiti više miješala istodobno, a konstanta vremena homogenizacije iz izraza (14) odgovara za miješalicu s jednim miješalom, uvodi se efektivna konstanta vremena homogenizacije ($k_{m,ef}$) za sustave s više od jednog miješala.

$$k_{m,ef} = \sum_{i=1}^{n} k_{m,i} \tag{15}$$

Općenito, vrijeme homogenizacije definira se kao vrijeme potrebno da se u nekoj količini materijala postigne željeni stupanj homogenosti smjese koja se miješa.

Iz izraza (12) može se odrediti kao:

$$t_m = \frac{-\ln(1-U)}{k_m} \tag{16}$$

1.2.2. Provedba operacije miješanja

Operacija miješanja jedna je od najčešće izvođenih operacija u kemijskoj industriji koja se primjenjuje ukoliko se želi u nekoj količini materijala uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom pogledu te kada se želi ubrzati kemijska reakcija, odnosno postići što intenzivniji prijenos tvari i energije.

Miješanje se može odvijati kako u jednofaznim, tako i u višefaznim sustavima. Tipičan primjer provedbe operacije miješanja u jednofaznim sustavima je homogenizacija mješljivih kapljevina. Ovaj relativno jednostavan problem reduciranja razlike u koncentracijama do prihvatljive razine postaje složeniji u slučajevima veće razlike u viskoznosti i gustoći tretiranih kapljevina. Ako su u nekom procesu prisutne dvije nemješljive kapljevine, tada govorimo o miješanju višefaznih sustava. Operacija miješanja u tom slučaju ima za cilj uspostavu uvjeta pogodnih za prijenos tvari. Prestanak mehaničkog djelovanja uzrokuje razdvajanje tih kapljevina i izrazito smanjenje međufazne površine.

Primjer miješanja u dvofaznim sustavima je i miješanje čvrstih čestica u kapljevini, tzv. suspendiranje. Miješanje u ovom slučaju sprječava stvaranje nakupina čvrstih čestica kao i njihovo taloženje, odnosno plutanje. U kemijskoj industriji se također često može susresti miješanje u sustavima plin / kapljevina. Ta vrsta miješanja obuhvaća kontaktiranje plinova i kapljevina, s ciljem stvaranja disperzije mjehurića plina u kontinuiranoj kapljevitoj fazi. Nastala međufazna površina pogoduje intenzivnijem prijenosu tvari.

Miješanje u trofaznim sustavima je područje još uvijek nedovoljno ispitano i trenutno predstavlja veliki interes znanstvenih istraživanja.

Specifičan primjer operacije miješanja je miješanje čvrstih čestica, tzv. suhih nasipina. Ono se provodi bez prisustva fluida, a miješanje nasipina prisutno je u cijelom nizu tradicionalnih, ali i novih tehnologija. Obično se odvija šaržno, ali u posljednje vrijeme javlja se veliki interes i za kontinuirana postrojenja[7].

Miješanje se najčešće provodi mehaničkim uzgibavanjem u posebno dimenzioniranim posudama. Osnova za izbor i dimenzioniranje opreme za miješanje je razumijevanje toka mase koja se miješa. Različiti oblici gibanja čine tzv. mehanizam miješanja. Mehanizmi miješanja se prikazuju u odnosu na laminarni i turbulentni režim strujanja, budući da se hidrodinamičke karakteristike tih režima izrazito razlikuju. Međutim, potrebno je voditi računa i o postojanju tzv. prijelaznog područja, gdje se uviđaju utjecaji i laminarnog i turbulentnog strujanja.

Laminarni režim strujanja obično se povezuje s vrlo viskoznim kapljevinama u kojima inercijske sile brzo nestaju. Zbog toga rotirajući radni element, tj. miješalo mora zaposjesti veći dio posude ukoliko se želi uspostaviti odgovarajuće gibanje ukupne mase. Uz površinu koja rotira stvara se veliki gradijent brzina. Smična naprezanja nastoje elemente kapljevine deformirati i istegnuti, pri čemu se oni kontinuirano stanjuju i izdužuju. Na taj način dolazi do smanjenja razlike koncentracije između elemenata kapljevine uslijed molekularne difuzije.

Međutim, u većini praktičnih slučajeva tok ukupne mase kapljevine uzrokovan rotacijom miješala u posudi za miješanje je turbulentnog karaktera, a to se posebno odnosi na sustave čije je viskoznost manja od 10 mPa s. Inercijske sile omogućuju cirkulaciju kapljevine u posudi, a neposredno uz miješalo postiže se maksimalna vrtložna difuzija. U ovom slučaju miješanjem se stvaraju znatno veće brzine strujanja kapljevine nego pri laminarnom strujanju. Kako je i molekularna difuzija tada brža nego kod viskoznih fluida, cjelokupni proces je, sve do molekularne razine, brži nego pri laminarnom strujanju[8].

Uspješnost provođenja operacije miješanja ovisi o nekoliko osnovnih čimbenika. Na prvom je mjestu oblik posude u kojoj se provodi miješanje. Geometrija posude i njene dimenzije mogu znatno utjecati na odvijanje postupka miješanja. Konačan cilj provođenja operacije miješanja određuje geometrijske karakteristike posude za miješanje. U svakom slučaju posuda mora imati oblik koji osigurava najpovoljnije strujanje tvari koja se miješa. Tim oblikom nastoji se spriječiti stvaranje mrtvih zona, odnosno područja u kojima su strujanje i efekt miješanja osjetno reducirani.

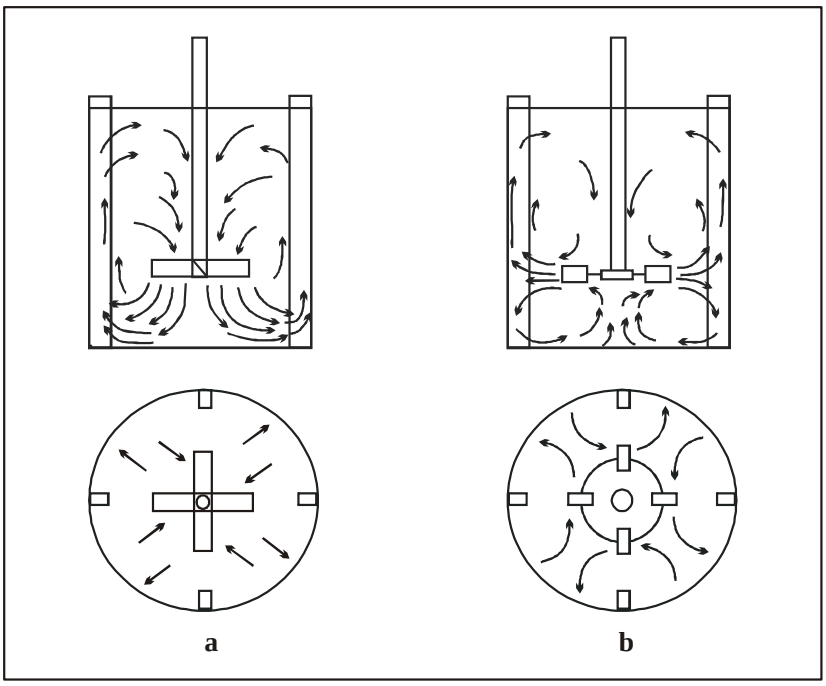
Pri intenzivnijem miješanju često dolazi do nepoželjne pojave nastanka vira u masi koja se miješa. Nastanak vira dovodi do pojave površinske aeracije koja umanjuje učinkovitost operacije miješanja. Da bi se spriječila ta pojava na unutarnju stijenku posude ugrađuju se razbijala virova čija uobičajena širina iznosi 10-12% širine promjera posude. Posebnu pozornost potrebno je usmjeriti na izvedbu dijela razbijala koji se nalazi u blizini dna posude. Nepravilna izvedba tog dijela mogla bi značajno remetiti cirkulaciju kapljevine u posudi za miješanje.

Pravilan odabir miješala predstavlja jedan od najbitnijih zadataka pri izvedbi uređaja za miješanje. Postoje dva osnovna tipa cirkulacije kapljevine u posudi za miješanje: aksijalni i radijalni (*slika 5*). Oni znatno olakšavaju svrstavanje miješala u homologne, geometrijski slične serije.

Miješala s aksijalnom dobavom stvaraju tok kapljevine paralelan s osovinom. Dio mase kapljevine struji niz osovinu miješala, dok uzlazni dio struji uz stijenku posude (*slika 5a*). Ovakvi tipovi miješala primjenjuju se u sustavima gdje se zahtjeva intenzivna cirkulacija kapljevine.

Miješala s radijalnom dobavom izbacuju kapljevinu velikom brzinom prema stijenci posude gdje se tok dijeli na dvije struje. Dio kapljevine struji prema površini, a dio prema dnu posude, odakle opet dospijevaju u os vrtnje (*slika 5b*).

Aksijalnim i radijalnim gibanjem mase kapljevine odvija se takozvano makroskopsko miješanje. Unutar mase kapljevine istodobno se provodi miješanje na mikroskopskoj razini, kao posljedica turbulencije proizvedene djelovanjem miješala i razbijala virova. Makroskopsko miješanje je bitno za dobivanje homogenih smijesa mješljivih kapljevina, a mikroskopsko je odlučujuće za prijenosne pojave kontrolirane unutarnjim trenjem kapljevine. Izbor tipa miješala ovisi prvenstveno o vrsti traženog miješana, veličini posude i viskoznosti kapljevine[9,10].



Slika 5. *Aksijalan (a) i radijalan (b) tok kapljevine u posudi za miješanje*

U *tablici 2* prikazani su osnovni tipovi miješala.

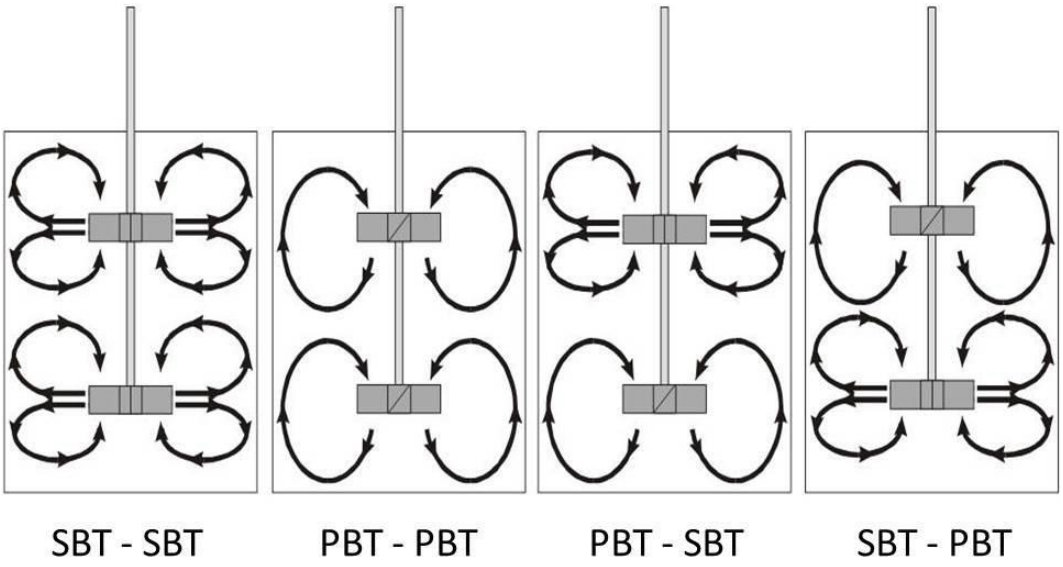
Tablica 2. *Osnovi tipovi miješala.*

NAZIV MIJEŠALA	OBLIK MIJEŠALA	TOK KAPLJEVINE
Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama		Radijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama, tzv. „Rushtonova turbina“		Radijalan tok kapljevine
Propelersko miješalo		Aksijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom		Radijalno – aksijalan tok kapljevine
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

Reaktori s više miješala koja se nalaze na zajedničkoj osovini vrlo su često korišteni u procesnoj industriji. Unatoč tome vrlo je malo znanstvenih radova koji se bave ovom tematikom. U usporedbi sa sustavima s jednim miješalom, sa hidrodinamičkog stanovišta, sustavi s dvama miješalima su mnogo kompleksniji. Te sustave karakterizira „nestandardni“ odnos visine stupca kapljevine, H, i promjera posude, d_T, koji je $H / d_T > 1$. Broj miješala koji je potrebno uvesti u reaktor promjera d_T i visine stupca kapljevine H može se odrediti korištenjem izraza (17)[11]:

$$(H-d_T)/d_T > n > (H-2d_T)/d_T \qquad (17)$$

Uvođenje drugog miješala u sustav značajno mijenja hidrodinamičku sliku reaktorskog prostora, što je prikazano i na *slici 6*. Ta slika bitno ovisi o odabiru tipa miješala, njihovoj međusobnoj udaljenosti te o udaljenosti donjeg miješala od dna posude u kojoj se miješanje provodi.



Slika 6. *Tokovi fluida u sustavu s dva miješala.*

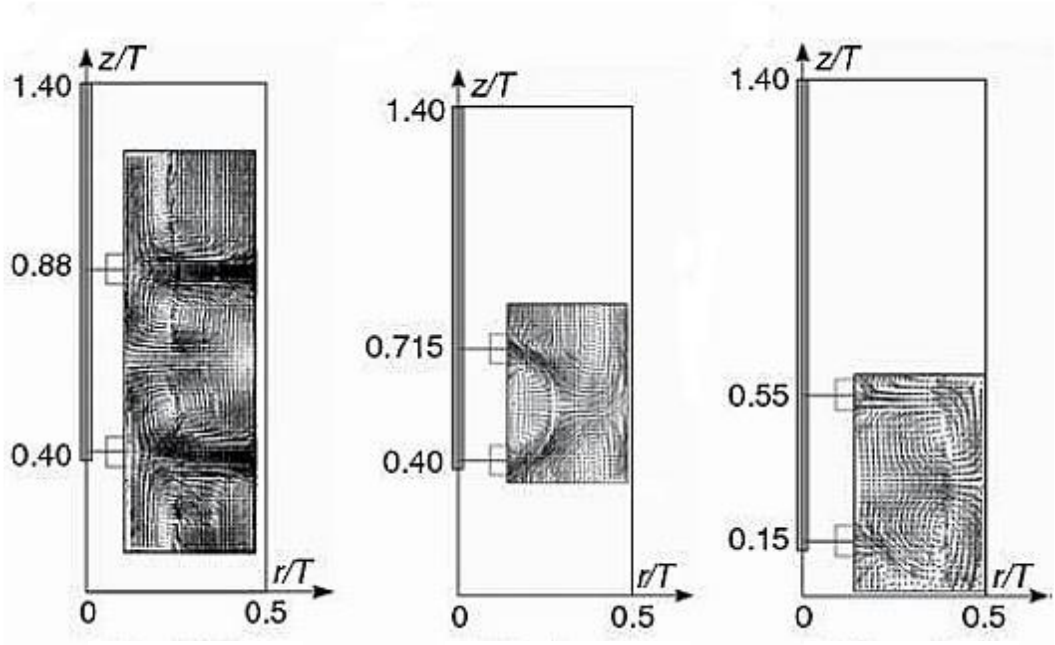
U sustavu s dvama miješalima, u većoj ili manjoj mjeri, dolazi do interakcije tokova koje generiraju pojedina miješala. Sukladno navedenom, u sustavima s dvama miješalima, ovisno o položaju miješala unutar reaktora, mogu se razviti ukupno tri tipa stabilnih tokova: paralelni, konvergentni i divergentni tok[12]. Opisani tokovi su prikazani su na *slici 7*.

Paralelni tok razvija se kada je međusobna udaljenost dvaju miješala veća od njihovog promjera. U tom slučaju formiraju se tokovi koji su potpuno neovisni jedan o drugome.

Konvergentni tok se javlja u posudi za miješanje kada je međusobna udaljenost dvaju miješala manja od njihovog promjera. U tom slučaju, u prostoru između miješala, dolazi do intenzivne interakcije tokova razvijenih od pojedinog miješala.

Divergentni tok se pojavljuje kada je udaljenost donjeg miješala od dna posude manja od njegova promjera, dok je međusobna udaljenost dvaju miješala jednaka njihovom promjeru. U tom slučaju, tok donjeg miješala ne uspijeva se potpuno razviti zbog blizine dna posude, a istovremeno njegov utjecaj na tok gornjeg miješala je vrlo slab.

Pored ova tri stabilna toka, u sustavu se mogu pojaviti različiti tipovi nestabilnih tokova, ovisno o položaju miješala u reaktoru.



Pararelni tok Konvergentni tok Divergentni tok

Slika 7. *Stabilni tokovi kapljevine u sustavu s dva miješala.*

1.2.3. Snaga miješanja

Jedan od osnovnih čimbenika pri izboru i konstrukciji uređaja za miješanje je određivanje utroška snage. Eksperimentalno je utvrđeno da na utrošak snage miješanja utjecaj imaju gustoća i viskoznost kapljevine, brzina vrtnje miješala, geometrijske karakteristike miješala te gravitacijska konstanta. Snaga miješanja se može prikazati kao funkcija slijedećih varijabli:

$$P = f(\rho_L, \mu_L, N, g, D, T, W, H, c, s \ldots) \tag{18}$$

Primjenom dimenzijske analize jednadžba (18) poprima oblik:

$$\frac{P}{\rho_L N^3 D^5} = f\left(\frac{\rho_L N D^2}{\mu_L}, \frac{N^2 D}{g}, \frac{T}{D}, \frac{W}{D}, \frac{H}{D}, \frac{c}{D}, \frac{s}{D} \ldots\right) \tag{19}$$

odnosno:

$$\frac{P}{\rho_L N^3 D^5} = K \left(\frac{\rho_L N D^2}{\mu_L}\right)^m \left(\frac{N^2 D}{g}\right)^n \tag{20}$$

Izraz (20) u biti predstavlja odnos bezdimenzijskih značajki:

$$N_P = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \tag{21}$$

gdje N_P predstavlja značajku snage miješala, *Re* modificiranu Reynoldsovu značajku, *Fr* modificiranu Froudovu značajku, dok je *K* konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava.

Radi zgodnijeg dijagramskog prikazivanja međusobnih ovisnosti navedenih značajki jednadžba (21) se može prikazati na sljedeći način:

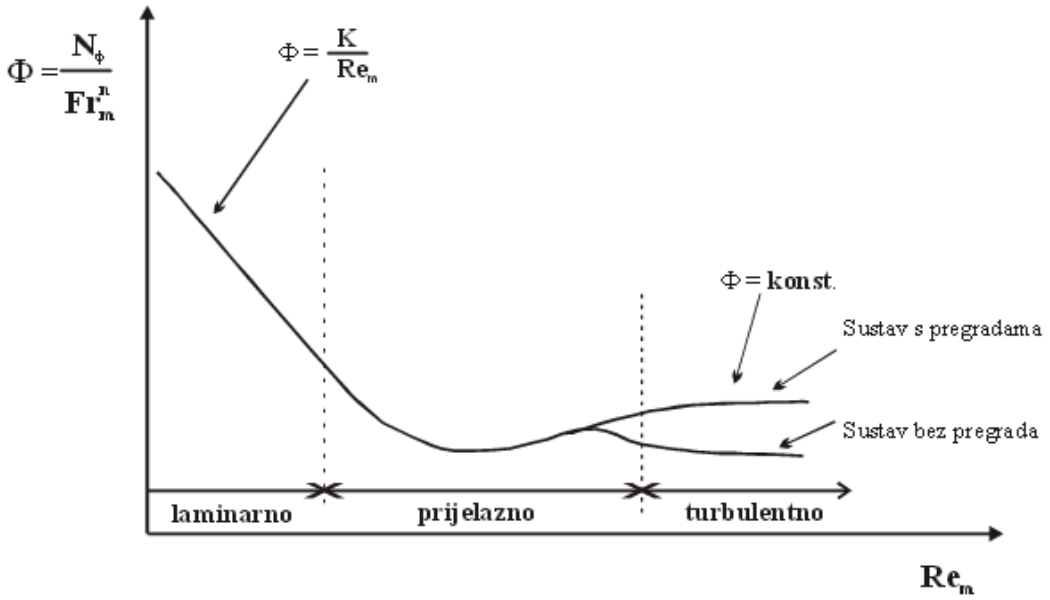
$$\frac{N_p}{Fr^n} = N_\Phi = K \cdot Re^m \tag{22}$$

N_Φ se definira kao značajka funkcije snage. Ukoliko je u sustavu Reynoldsova značajka manja od 300, postoje razbijala virova ili je osovina miješala postavljena izvan centra posude, tada u sustavu ne dolazi do stvaranja vrtloga, sila teže neznatno utječe na sustav, eksponent Freudove značajke jedna je nuli, pa jednadžba (22) poprima oblik:

$$N_\Phi = N_P = K \cdot Re^m \tag{23}$$

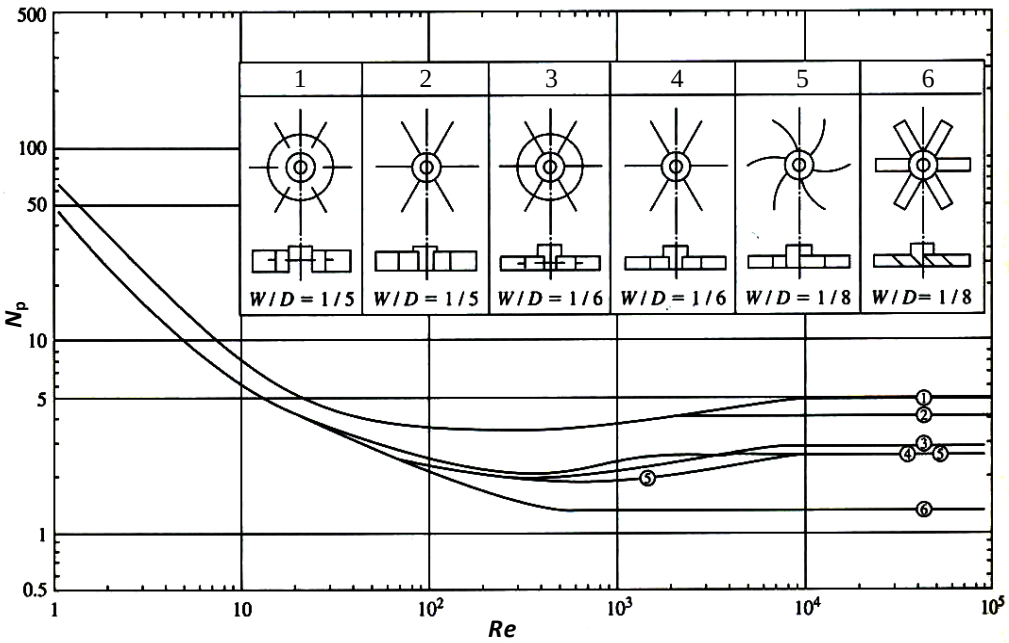
dakle, značajka funkcije snage jednaka je značajci snage.

Grafički prikaz izraza (21) predstavlja tzv. "krivulju snage".



Slika 8. *Opći izgled krivulje snage*

Svakoj geometrijskoj konfiguraciji te svakom tipu i obliku miješala pripada odgovarajuća krivulja snage[13]. Ako se u literaturi ne može pronaći krivulja koja odgovara određenoj geometriji posuda/miješalo nužno je provesti eksperimentalna mjerenja i snimiti krivulju za tu geometriju.



Slika 9. *Krivulje snage za različite geometrije turbinskih miješala*[14].

1.2.4. Miješanje u sustavima čvrsto - kapljevito (suspendiranje)

Postupak suspendiranja čvrstih čestica u kapljevitoj fazi pripada češćim tipovima operacije miješanja. Najčešće se miješaju suspenzije relativno niskih koncentracija čvrste faze koje imaju zanemarujući efekt na viskoznost fluida. Stabilnost čestica nije ugrožena uzgibavanjem. Tipični primjeri operacija suspendiranja su kristalizacija, precipitacija, zatim procesi otapanja, suspendiranja ion - izmjenjivačkih smola, polimerizacija, biofermentacija, heterogeni katalitički procesi, itd. Čvrsta faza, dakle može biti prisutna u sustavu kao element koji ne sudjeluje direktno u reakciji (npr. katalizator), ali isto tako postoji cijeli niz operacija u kojima su čvrste čestice direktno podvrgnute određenim fizikalnim i / ili kemijskim promjenama[15].

Općenito se postupak suspendiranja čvrstih čestica u kapljevini primjenjuje kada se želi ubrzati određena kemijska reakcija između faza (procesi u kojima je dominantan prijenos tvari), zatim kada se želi pospješiti proces otapanja ili pak nastajanja određenog produkta, te postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u određenom sustavu[16].

U većini slučajeva suspendiraju se čvrste čestice čija koncentracija i veličina ima zanemariv utjecaj na reološka svojstva kapljevine. Premda postoji izvjesna abrazija tijekom kontakata čestica/čestica i čestica/miješalo stabilnost takvih čestica nije ugrožena postupkom miješanja[17].

Suspendiranje se najčešće provodi sa česticama čija je gustoća veća od gustoće kapljevite faze (sedimentirajuće čestice). U ovom slučaju osnovni zadatak miješanja je podizanje čestica s dna posude i njihovo dovođenje u stanje neprestanog gibanja. Međutim, suspendiranje se može provoditi i sa česticama čija je gustoća niža od gustoće kapljevite faze (tzv. plutajuće čestice). U ovom slučaju cilj je izvršiti „ugradnju“ čestica sa površine u osnovnu masu kapljevine.

Različiti industrijski procesi zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspendiranog sustava. Ponekad se traži relativno visok stupanj homogenosti, međutim u većini slučajeva zadovoljavajuće je da su sve čestice suspendirane u kapljevini, odnosno da je cijela njihova površina u kontaktu s kapljevinom.

U navedenim slučajevima vrijednosti Reynoldsove značajke obično su veće od $2 \cdot 10^4$ tako da se ti sustavi mogu smatrati izrazito turbulentnim.

Premda se pri suspendiranju primjenjuju miješalice raznih geometrija, ipak se najučinkovitijom pokazala konfiguracija poznata kao Rushtonova. Visina stupca kapljevine tu je jednaka promjeru posude za miješanje ($H = d_T$), a posuda sadrži četiri razbijala vira. Kao miješala koriste se oni tipovi koji uzrokuju aksijalni tok kapljevine ostvarujući pri tome dobru cirkulaciju suspenzije unutar posude. Promjer miješala koji se preporuča pri suspendiranju jednak je 1/3 promjera posude za miješanje.

Sagledavajući osnovne karakteristike stanja u kojima se mogu nalaziti suspendirane čestice obično se razlikuju[18,19]:

- stanje nepotpune suspenzije,
- stanje potpune suspenzije,
- stanje intermedijalne suspenzije,
- stanje homogene suspenzije.

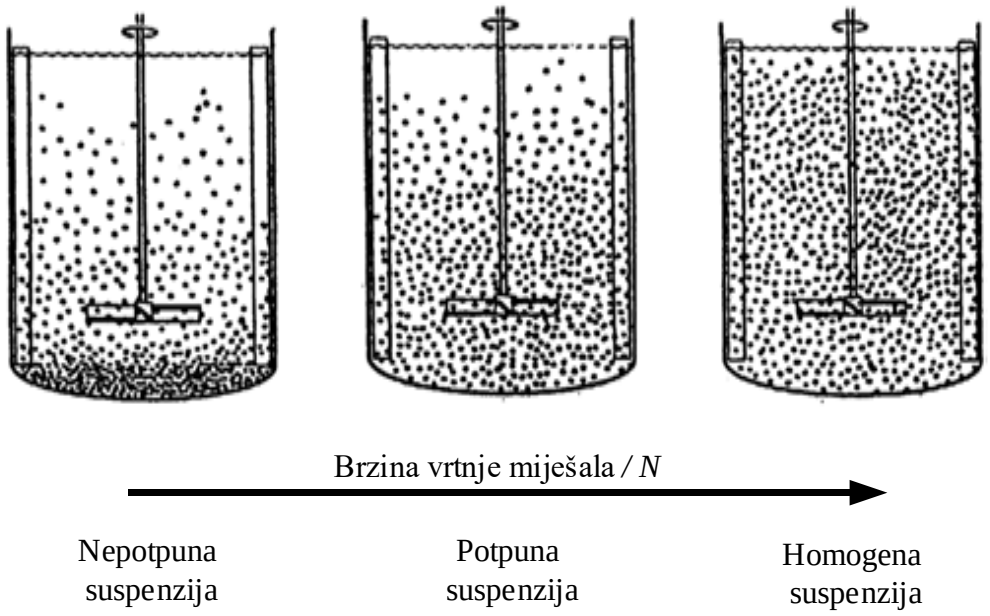
Stanje nepotpune suspenzije karakterizira prisutnost mirujućih nakupina, ili pak nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje ili ukoliko su čestice plutajuće, na površini kontinuirane faze. Sadržaj tih nakupina ne raste s vremenom[20].

Stanje potpune suspenzije postiže se u trenutku kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude, a plutajuće uklonjene s površine kontinuirane faze, te kada se jedne i druge nalaze u stanju gibanja. Pri tome ni jedna čestica ne ostaje duže od nekoliko sekunda na dnu posude, odnosno na površini kapljevine. To stanje odgovara brzini miješanja N_{JS} (*eng.* just suspended) pri kojoj je cjelokupna površina čestica u kontaktu s kapljevinom. Stoga je ovo stanje naročito važno kod operacija u kojima je prisutan prijenos tvari. Eksperimentalno je utvrđeno da brzina prijenosa tvari u sustavima čvrsto / kapljevito raste relativno brzo s porastom brzine miješanja, ali samo do točke kada se postiže stanje potpune suspenzije. Za određivanje stanja poptune suspenzije najčešće se koriste tzv. vizualne metode.

Za eksperimentalno određivanje stanja potpune suspenzije najčešće se koriste tzv. „vizualne metode“. Zwietering[21] smatra da se stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica postiže kod brzine miješanja pri kojoj se nijedna čestica ne zadržava na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. Na osnovu toga i svojih opsežnih eksperimentalnih istraživanja on postavlja analitički izraz koji prikazuje ovisnost brzine vrtnje i radnih parametara:

$$N_{JS} = \frac{s \cdot x_{sr}^{0,2} \cdot \mu_L^{0,1} \cdot (g \cdot \Delta\rho)^{\,0,45} \cdot \omega_p^{0,13}}{\rho_L^{0,55} \cdot D^{0,85}} \tag{24}$$

pri čemu je *s* funkcija geometrijskih karakteristika koja se određuje eksperimentalno. Nedostatak navedene metode je u tome što je ograničena isključivo na promatranje dna posude, bez utvrđivanja stanja u njezinim ostalim dijelovima. Iz tog razloga Einenkel i Mersmann[22] predlažu metodu mjerenja visine suspendiranog sloja tj. visine međupovršine kapljevina/suspenzija. U ovom slučaju stanje potpune suspenzije je postignuto ukoliko visina međupovršine iznosi 0,9 *H*. Stanje potpune suspenzije za plutajuće čestice definirao je Joosten sa suradnicima[23]. Smatra se da ono nastupa kada su nakupine plutajućih čestica na površini uklonjene, tj. razbijene.



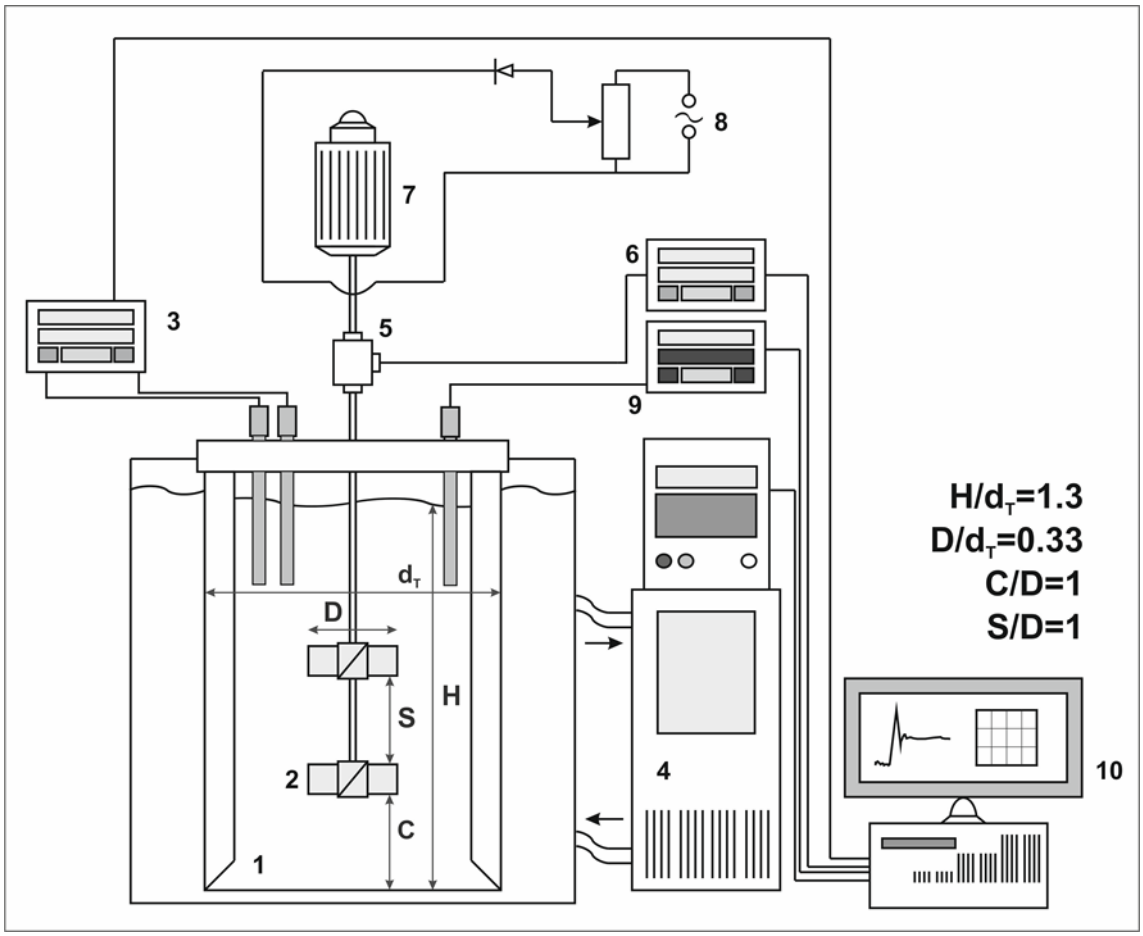
Slika 10. *Osnovna stanja suspenzije.*

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Metodologija

2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

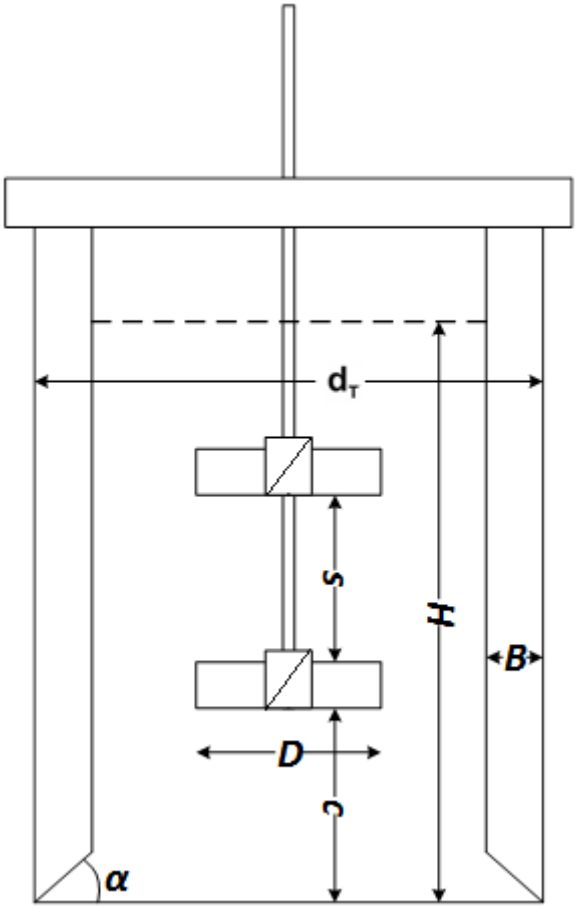
Aparatura za provedbu šaržne kristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja prikazana je na *slici 11*.



Slika 11. *Aparatura za provedbu šaržne kristalizacije hlađenjem*

(1. Kristalizator, 2. Miješalo, 3. Sustav za mjerenje koncentracije, 4. Uređaj za termostatiranje, 5. Osjetilo zakretnog momenta, 6. Mjerilo zakretnog momenta, 7. Elektromotor, 8. Sustav za reguliranje brzine vrtnje miješala, 9. Sustav za mjerenje temperature, 10. Računalo).

Osnovni dio aparature predstavlja kristalizator od prozirnog pleksiglasa, ravnog dna i volumena cca. 15 dm^3. Kristalizator se nalazi u termostatiranoj kupelji također izrađenoj od prozirnog pleksiglasa te je na taj način omogućeno vizualno praćenje stanja unutar šaržnog kristalizatora. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora prikazane su na *slici 12.*



Slika 12. *Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora.*

Kristalizator ravnog dna sadrži četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($B = d_T/10$), smještenih pod kutom od 90° u odnosu na stijenke kristalizatora. Dna razbijala su izvedena pod kutom od 45° kako bi se u posudi pospješila cirkulacija kapljevine, te spriječilo formiranje nakupina kristala tj. stvaranje tzv. „mrtvih zona“.

Miješanje otopine provodilo se s dva aksijalna miješala s nagibom lopatica pod kutem od 45˚ (PBT miješalo; *eng.* pitch blade turbine) koja se nalaze na zajedničkoj osovini. Omjer visine stupca kapljevine i promjera kristalizatora (H/d_T) iznosio je 1,3. Ovakav odnos zahtjeva uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu. Osnovne geometrijske karakteristike korištenih miješala prikazane su u *tablici 3*.

Tablica 3. *Osnovne geometrijske karakteristike korištenih miješala.*

Tip turbinskog miješala	Miješalo s nagibom lopatica pod kutem od 45˚ (PBT, *eng. pitch blade turbine*)
Broj lopatica	4
Promjeri miješala (*D*)	0,080 m (D/d_T = 0,33)
Udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora (*C/D*)	0,016 m (C/D = 0,2); 0,048 m (C/D= 0,6); 0,080 m (C/D = 1,0); 0,104 m (C/D = 1,3);
Brzina vrtnje miješala pri ispitivanim vrijednostima C/D (*N*)	C/D = 0,2; N = 202 o. min^{-1}; (N/N_{JS} = 1,00); C/D = 0,6; N = 238 o. min^{-1}; (N/N_{JS} = 1,00); C/D = 1,0; N = 301 o. min^{-1}; (N/N_{JS} = 1,00); C/D = 1,3; N= 388 o. min^{-1} ; (N/N_{JS} = 1,00)
Udaljenost između miješala (*S/D*)	0,00 m (S/D = 0,0); 0,04 m (S/D = 0,5); 0,08 m (S/D= 1,0); 0,12 m (S/D = 1,5);
Brzina vrtnje miješala pri ispitivanim vrijednostima S/D (*N*)	S/D = 0,0; N = 258 o. min^{-1}; (N/N_{JS} = 1,00); S/D = 0,5; N = 279 o. min^{-1}; (N/N_{JS} = 1,00); S/D = 1,0; N = 301 o. min^{-1}; (N/N_{JS} = 1,00); S/D = 1,5; N= 304 o. min^{-1} ; (N/N_{JS} = 1,00)

2.1.2. Provedba eksperimenta

- **Određivanje brzine vrtnje dvaju miješala potrebne da se tijekom kristalizacije uspostavi stanje potpune suspenzije**

Sva ispitivanja u ovome radu provedena su pri brzinama vrtnje miješala koja u sustavu, tijekom kristalizacije, osiguravaju stanje potpune suspenzije. Ove brzine ovise ne samo o veličini, gustoći kristala boraksa i njihovoj masi, već i o geometrijskim karakteristikama kristalizatora. Prethodnim provedbama šaržne kristalizacije boraksa hlađenjem, u različitim laboratorijskim mjerilima, dobivala se smjesa kristala u kojoj je srednja veličina frakcije najvećih kristala iznosila 275 μm (klase $250 < x < 300$ μm).

U cilju određivanja brzine miješanja koja će se primjenjivati u ispitivanim konfiguracijama kristalizatora, određivana je brzina vrtnje miješala pri kojoj će se postići suspendiranje i tih najvećih kristala očekivanog produkta. Stoga je u otopini boraksa, zasićenoj pri temperaturi od 30 °C, uneseno 600 g kristala veličine klase od 250 do 300 μm. Masa unesenih kristala predstavlja masu soli koja bi teorijski iskristalizirala prilikom hlađenja zasićene otopine boraksa od 30 do 14 °C. Ta masa soli određena je iz podataka o topljivosti soli prema izrazu:

$$m_{teorijsko} = V \cdot (c_0 - c_f) \cdot M_s \tag{25}$$

gdje je:

V – volumen matične otopine,
c_0 – koncentracija zasićene matične otopine na početku procesa kristalizacije,
c_f – koncentracija zasićene matične otopine na kraju procesa kristalizacije,
M_S – molarna masa kristalizirajuće soli.

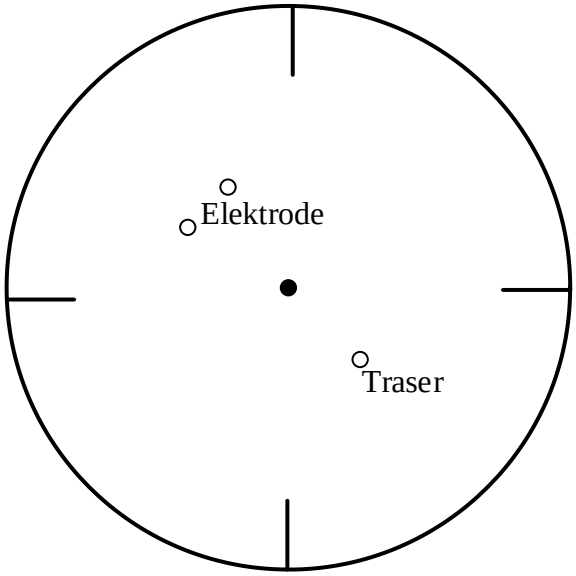
Stanje potpune suspenzije kristala, tj. minimalna brzina vrtnje dvaju miješala potrebna za postizanje tog stanja, N_{JS}, određivano je vizualnim Zweitteringovim kriterijem.

Taj kriterij definira stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica kao i brzinu vrtnje miješala pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. S obzirom na subjektivnost ove vizualne metode svako mjerenje izvršeno je najmanje pet puta, a potom je izračunata srednja vrijednost mjerene veličine.

- **Određivanje vremena homogenizacije**

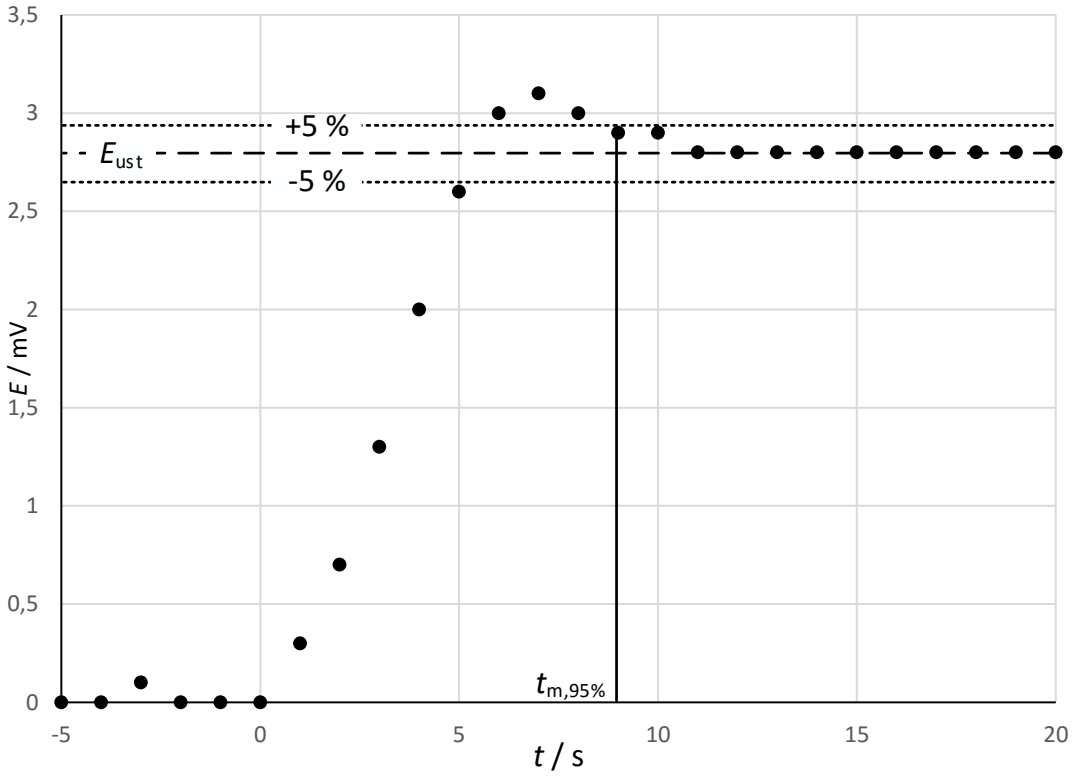
Prije provedbe šaržne kristalizacije boraksa, u istom reaktorskom sustavu izvršena su ispitivanja utjecaja parametara miješanja na vrijeme homogenizacije. Ispitivanja su provedena koristeći vodovodnu vodu koja na sobnoj temperaturi ima fizikalne karakteristike slične vodenoj otopini boraksa (ρ = 998 kg m^{-3}, μ = 1·10^{-3} Pa s).

Određivanje vremena homogenizacije provedeno je brzim uvođenjem 10 mL trasera (zasićena vodena otopina NaCl), uporabom klasične injekcije, u kontinuiranu fazu koja se miješa. Uvođenje trasera ne mijenja reološka svojstva kontinuirane faze. Koristeći *Na*–ion selektivnu elektrodu mjerena je promjena potencijala uzrokovana promjenom koncentracije natrijevih iona u otopini. Traser je injektiran neposredno ispod površine kontinuirane faze, uvijek na istu poziciju (polovina udaljenosti između osi miješala i stjenke posude, između dva razbijala virova). Istu poziciju imala je i *Na*–ion selektivna elektroda, ali na suprotnoj strani kristalizatora (*slika 13*). Sva mjerenja izvršena su najmanje pet puta, te je kao konačni rezultat korištena srednja vrijednost tih mjerenja.



Slika 13. *Položaj elektroda i trasera pri određivanju vremena homogenizacije.*

Za početnu točku određivanja vremena homogenizacije uzeto je vrijeme uvođenja trasera u posudu za miješanje. Mjerenja su provođena do stabilizacije signala tj. do odstupanja potencijala od ± 5 % od njegove konačne, ustaljene vrijednosti. Izmjereno vrijeme homogenizacije predstavlja vrijeme potrebno sustavu za postizanje 95 % izmiješanosti (*slika 14*).



Slika 14. *Određivanje vremena homogenizacije.*

- **Provedba kristalizacije boraksa**

Zasićena otopina boraksa pripremljena je otapanjem kristala boraksa tehničke čistoće u destiliranoj vodi. Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti boraksa pri datoj temperaturi. Pripremljena otopina se miješala do ustaljenja vodljivosti pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od 300 okr. min^{-1}. Zasićena otopina potom je filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje postavljene na Buchnerov lijevak.

Zasićena otopina boraksa bi se tijekom filtriranja zagrijala nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja, kako bi se izbjeglo pothlađenje otopine. Tako filtrirana otopina uvodila se u reaktor te nakon ponovnog ustaljenja temperature zasićenja i konstantnog potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode, hladila do 14 °C konstantnom brzinom hlađenja (b = 6 °C h^{-1}). Miješanje tijekom kristalizacije se provodilo uporabom dvaju PBT miješala.

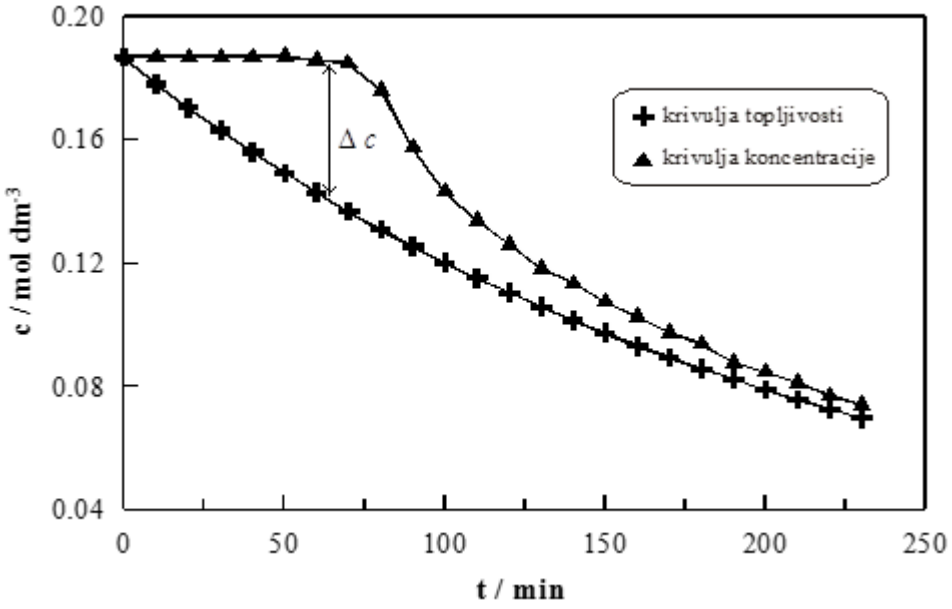
Kristalizacija se provodila pri prethodno određenim brzinama vrtnje koje osiguravaju stanje potpune suspenzije. Tijekom procesa računalo je bilježilo vrijednosti temperature otopine i potencijala ion - selektivne elektrode koji će, uz korištenje već izrađene baždarne krivulje, poslužiti za određivanje koncentracija otopine tijekom procesa.

- **Određivanje širine metastabilne zone**

Profiltritrana zasićena otopina boraksa hlađena je konstantnom brzinom od temperature zasićenja, T_z (ili T^*), do temperature na kojoj se pojave prvi vidljivi nukleusi, $T_{met.}$ Razlika između tih dviju temperatura predstavlja širinu metastabilne zone:

$$\Delta T_{max} = T^* - T_{met} \tag{26}$$

Prezasićenost matične otopine može se definirati na više načina, a u ovom radu ona je definirana kao apsolutna. Apsolutna prezasićenost matične otopine boraksa određena je korištenjem eksperimentalno određenih promjena koncentracije otopine tijekom kristalizacije hlađenjem i podataka koje se odnose na topljivost ispitivane soli (*slika 15*).

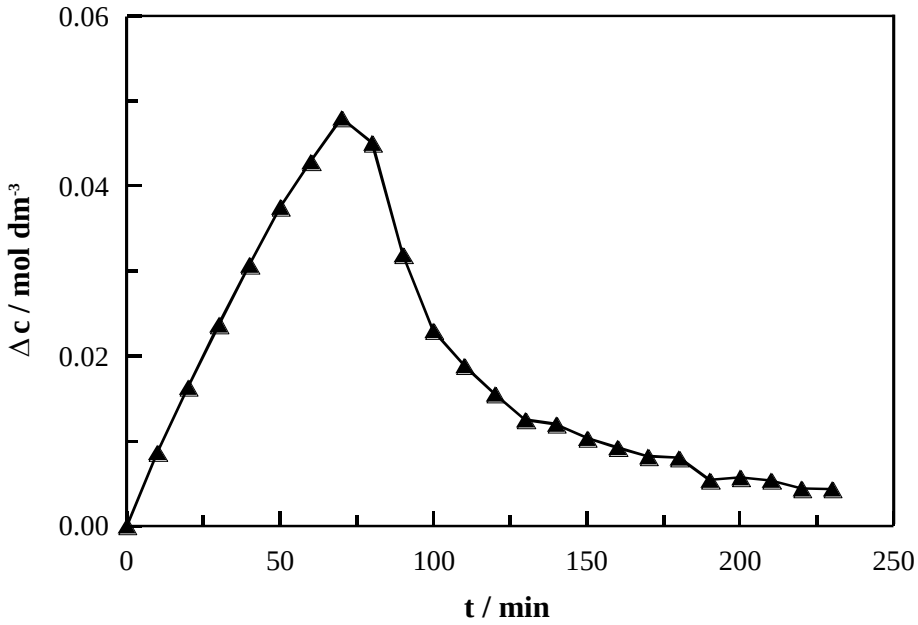


***Slika 15**. Primjer promjene koncentracije otopine i promjene topljivosti boraksa tijekom provedbe kristalizacije (b = 6 °C h^{-1}).*

Vrijednosti apsolutne prezasićenosti otopine, Δc, određene su prema izrazu:

$$\Delta c = c - c^* \tag{27}$$

gdje je c koncentracija matične otopine dinatrijevog teraborat dekahidrata u određenom vremenu, a c^* ravnotežna topljivost te soli pri istoj temperaturi pri kojoj je određena vrijednost c. Ako se razlika tih dviju koncentracija stavi u odnos s procesnim vremenom dobije se krivulja promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem (*slika 16*).



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

Vrijednost maksimalne prezasićenosti, Δc_{max}, predstavlja širinu metastabilne zone.

2.2. Rezultati rada

2.2.1. Utjecaj udaljenosti donjeg PBT miješala od dna kristalizatora na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa

Ova ispitivanja provedena su s ciljem utvrđivanja ovisnosti promjene prezasićenosti matične otopine boraksa o udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora. Ispitivanja su provedena pri četiri različite vrijednosti udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora. Tijekom eksperimenta međusobna udaljenost dvaju PBT miješala iznosila je 0,08 m (S/D = 1). Promjer obaju miješala bio je 0,08 m (D/d_T = 0,33), dok su brzine vrtnje miješala odgovarale vrijednostima N_{JS} (N/N_{JS} = 1).

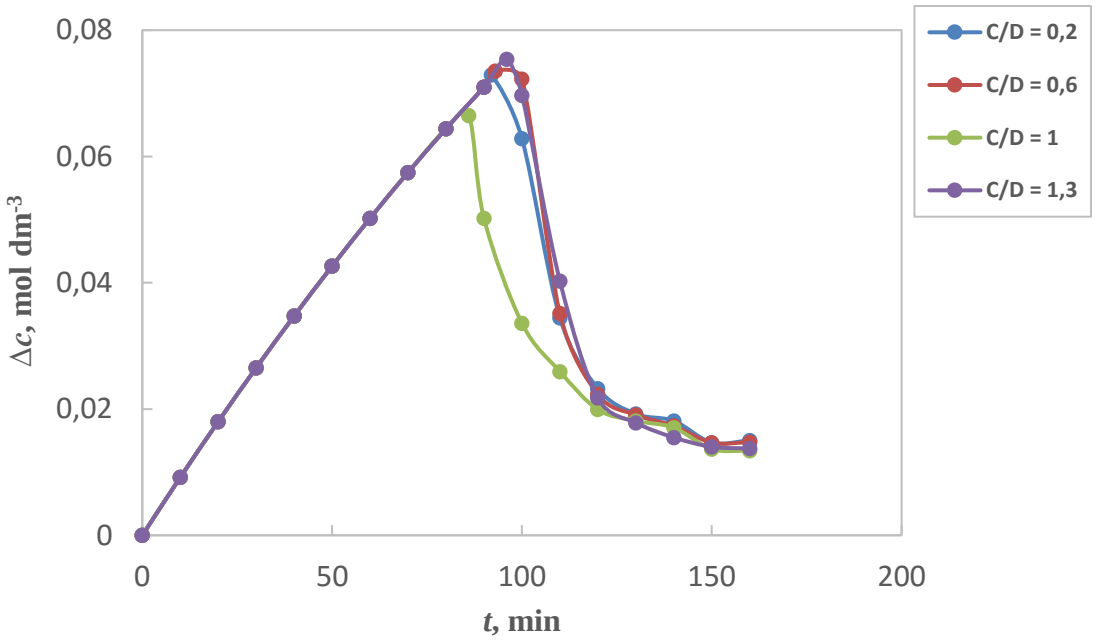
Tijekom provedbe šaržne kristalizacije boraksa praćena je promjena potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode i to u temperaturnom području od 30 °C do temperature od 14 °C. Za izdvojene vrijednosti temperatura i potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode, a uporabom prethodno izrađenih baždarnih tablica očitane su pripadajuće koncentracije otopine. Iz podataka o koncentraciji za sve ispitivane uvjete određena je apsolutna prezasićenost matične otopine, Δc, prema *izrazu 27*.

Ispitivane udaljenosti miješala od dna kristalizatora navedene su u *tablici 4.*:

***Tablica 4**. Ispitivane udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.*

***C*, m**	***C/D***	***N*, o. min^{-1}**	***N/N*$_{JS}$**
0,016	0,2	202	1
0,048	0,6	238	1
0,080	1,0	301	1
0,104	1,3	388	1

Dobiveni rezultati prikazani su na *slici 17* kao odnos Δc – *C/D*.



Slika 17. *Ovisnost promjene apsolutne prezasićenosti o različitim udaljenostima donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora (S/D = 1; N/N_{JS} = 1; D/d_T = 0,33).*

2.2.2. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju PBT miješala na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa

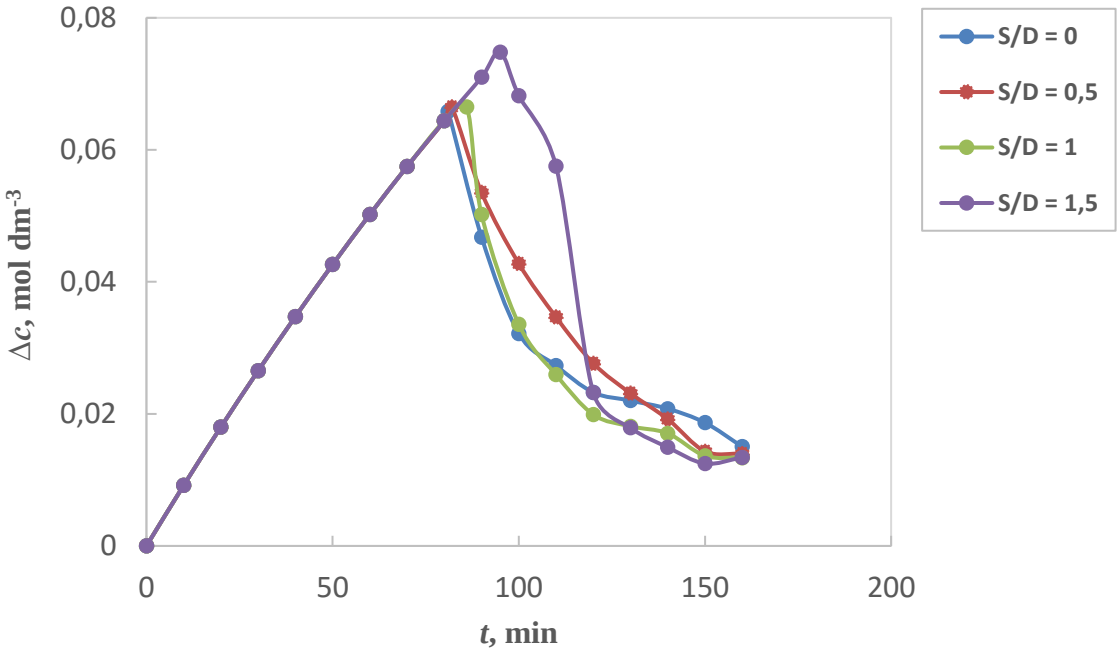
Međusobna udaljenost PBT miješala također može imati utjecaja na promjenu prezasićenosti matične otopine boraksa, te su stoga slijedeća ispitivanja provedena pri četiri različite udaljenosti između miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini.

Udaljenost donjeg miješala od dna posude iznosila je 0,08 m (C/D = 1), promjer korištenih miješala bio je 0,08 m (D/d_T = 0,33), a brzine vrtnje miješala odgovarale su vrijednostima N_{JS}. Udaljenosti između miješala pri kojima su izvršena ispitivanja prikazane su u *tablici 5*:

Tablica 5. *Udaljenosti između dvaju aksijalnih miješala i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.*

***S*, m**	***S/D***	***N*, o. min^{-1}**	***N/N*$_{JS}$**
0,00	0,0	258	1
0,04	0,5	279	1
0,08	1,0	301	1
0,12	1,5	304	1

Rezultati dobiveni pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju PBT miješala prikazani su na *slici 18* kao odnos Δc - t.



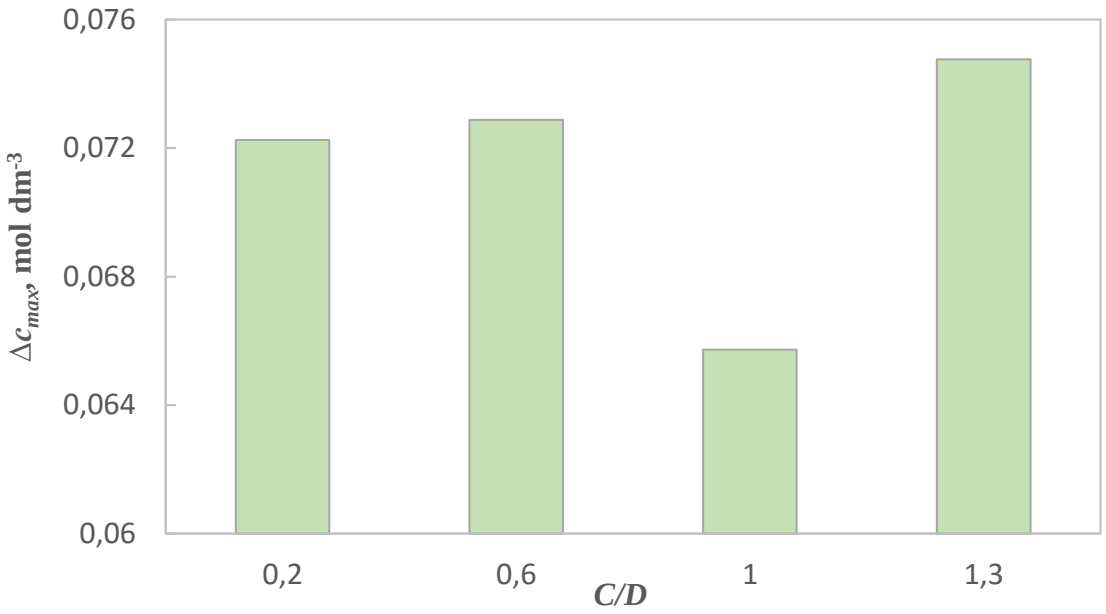
Slika 18. *Ovisnost promjene prezasićenosti o različitim međusobnim udaljenostima dvaju PBT miješala (C/D = 1; N/N_{js} = 1; D/d_T = 0,33).*

2.2.3. Utjecaj udaljenosti donjeg PBT miješala od dna kristalizatora na širinu metastabilne zone matične otopine boraksa

Ispitivanja su provedena s ciljem utvrđivanja ovisnosti širine metastabilne zone o udaljenosti donjeg PBT miješala od dna kristalizatora, a provedena su pri četiri različite vrijednosti udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora. Tijekom eksperimenta korištena su dva PBT miješala čija je međusobna udaljenost iznosila 0,08 m (S/D = 1). Promjer obaju miješala bio je 0,08 m (D/d_T = 0,33), dok su brzine vrtnje miješala odgovarale vrijednostima N_{JS} (N/N_{JS} = 1).

Širina metastabilne zone određivala se prema postupku detaljno opisanom u poglavlju 2.1.2.

Rezultati ispitivanja prikazani su na *slici 19* kao odnos Δc_{max} – C/D time što su vrijednosti Δc_{max} određene direktno iz grafa prikazanog na *slici 17*.



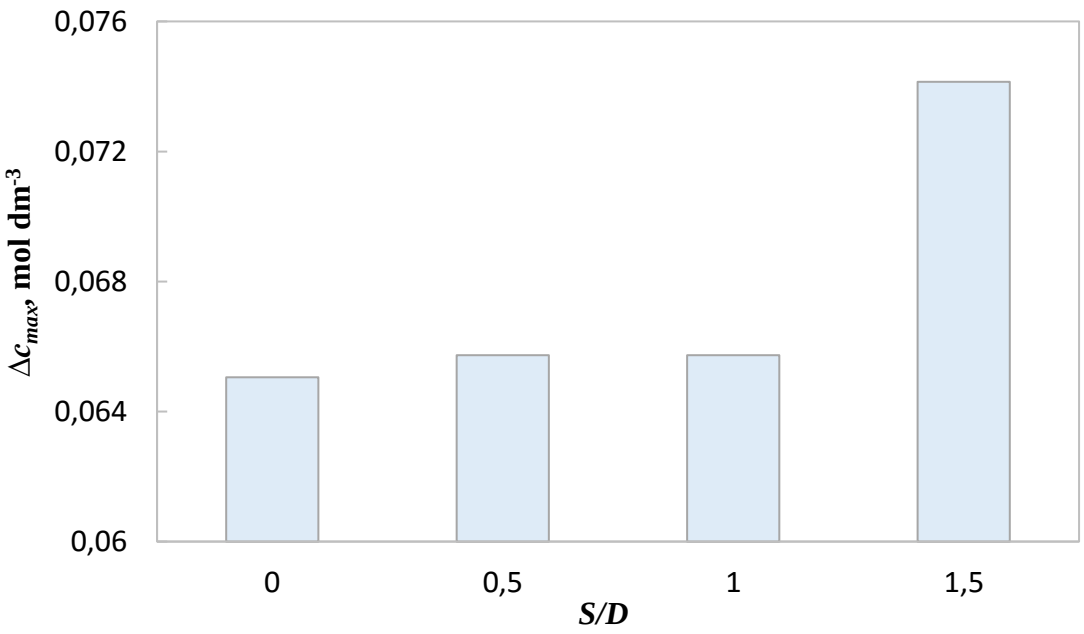
Slika 19. *Ovisnost širine metastabilne zone o različitim udaljenostima donjeg PBT miješala od dna kristalizatora (S/D = 1; N/N$_{JS}$ = 1; D/d$_T$ = 0,33).*

2.2.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju PBT miješala na širinu metastabilne zone matične otopine boraksa

Udaljenost između dvaju PBT miješala može imati utjecaja na promjenu širine metastabilne zone matične otopine boraksa, te su stoga slijedeća ispitivanja provedena pri četiri različite udaljenosti između miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini.

Udaljenost donjeg PBT miješala od dna posude iznosila je 0,08 m (C/D = 1), promjer korištenih miješala bio je 0,08 m (D/d_T = 0,33), a brzine vrtnje miješala odgovarale su vrijednostima N_{JS}.

Rezultati ispitivanja prikazani su na *slici 20* kao odnos Δc_{max} – S/D s time što su vrijednosti Δc_{max} određene direktno iz grafa prikazanog na *slici 18*.



Slika 20. *Ovisnost širine metastabilne* zone *o različitim udaljenostima između dvaju PBT miješala (C/D = 1; N/N$_{JS}$ = 1; D/d$_T$ = 0,33).*

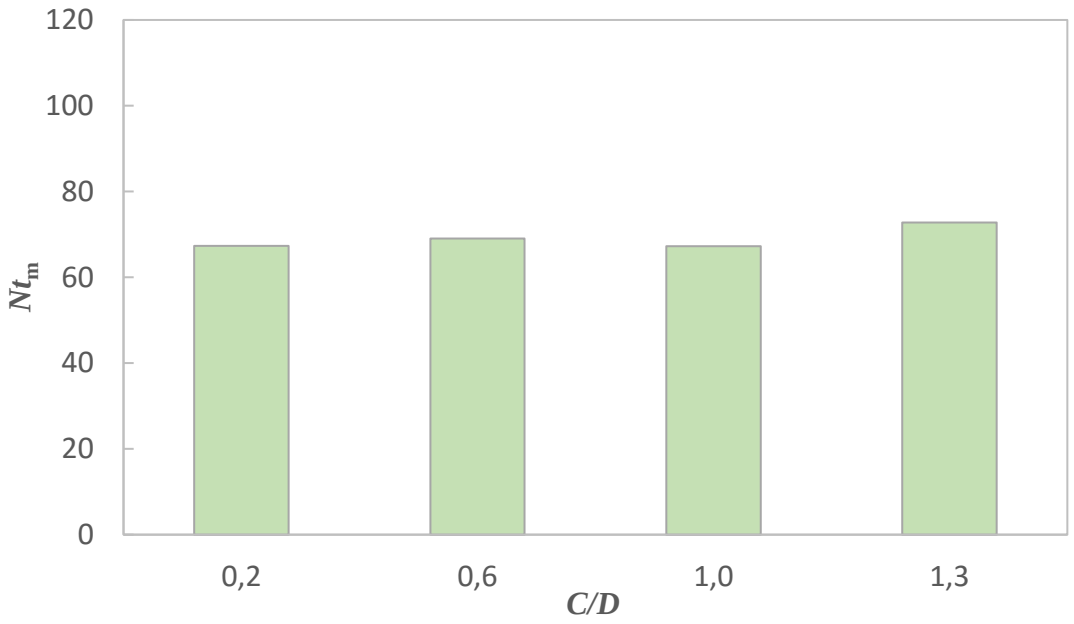
2.2.5. Utjecaj udaljenosti donjeg PBT miješala od dna šaržnog kristalizatora na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije

U ovome radu provedena su ispitivanja koja za cilj imaju utvrđivanje ovisnosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije o udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora. Vrijeme homogenizacije određivano je postupkom detaljno opisanom u poglavlju 2.1.2. uz uporabu otopine NaCl kao trasera. Ispitivanja su provedena pri četiri različite vrijednosti udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora. Za provedbu eksperimenta korištena su dva PBT miješala međusobne udaljenosti 0,08 m (S/D = 1), promjer miješala iznosio je 0,08 m (D/d_T = 0,33), a brzine vrtnje miješala odgovarale su vrijednostima N_{JS} (N/N_{JS} = 1). Ispitivane udaljenosti donjeg PBT miješala od dna kristalizatora navedene su u *tablici 6*:

***Tablica 6**. Ispitivane udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.*

***C*, m**	***C/D***	***N*, o. min^{-1}**	***N/N*$_{JS}$**
0,016	0,2	202	1
0,048	0,6	238	1
0,080	1,0	301	1
0,104	1,3	388	1

Dobiveni rezultati prikazani su na *slici 21* kao odnos Nt_m – C/D.



Slika 21. *Ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije o različitim udaljenostima donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora (S/D = 1; N/N_{JS} = 1; D/d_T = 0,33).*

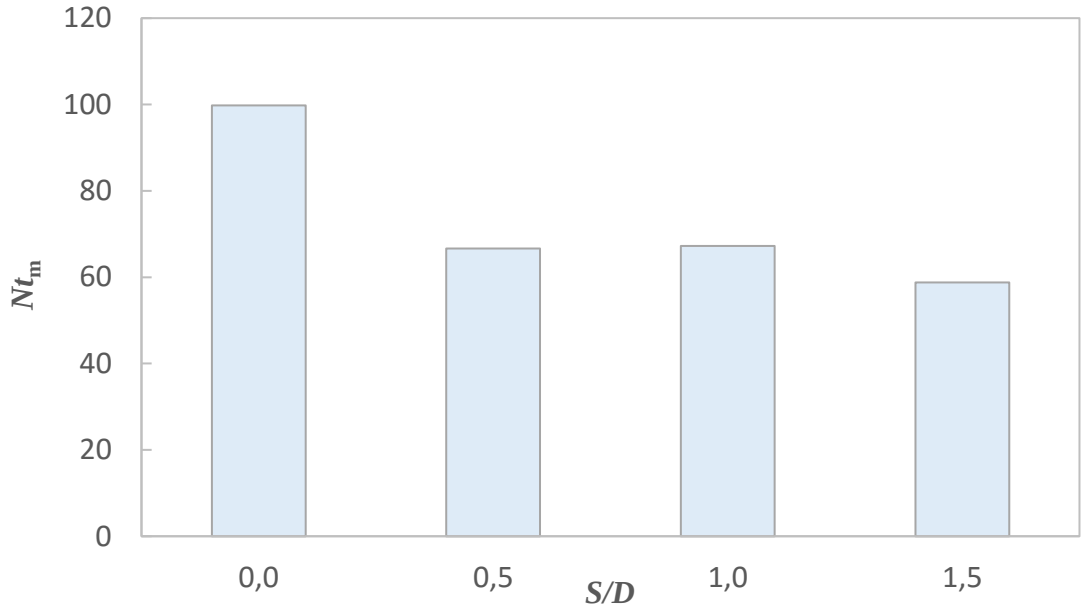
2.2.6. Utjecaj udaljenosti između dvaju PBT miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije

Kao što udaljenost miješala od dna kristalizatora može utjecati na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije tako i međusobna udaljenost dvaju miješala također može imati utjecaj na njegove vrijednosti. Vrijeme homogenizacije određivano je postupkom detaljno opisanom u poglavlju 2.1.2. uz uporabu otopine NaCl kao trasera. Slijedeća ispitivanja provedena su pri četiri različite udaljenosti između miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini. Udaljenost donjeg miješala od dna posude iznosila je 0,08 m (C/D = 1), promjeri korištenih miješala iznosili su 0,08 m (D/d_T = 0,33), a brzine vrtnje miješala odgovarale su vrijednostima N_{JS}. Udaljenosti između miješala pri kojima su izvršena ispitivanja prikazane su u *tablici 7*:

Tablica 7**. Ispitivane udaljenosti između dvaju radijalnih miješala i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.**

***S*, m**	***S/D***	***N*, o. min^{-1}**	***N/N*$_{JS}$**
0,00	0,0	258	1
0,04	0,5	279	1
0,08	1,0	301	1
0,12	1,5	304	1

Dobiveni rezultati prikazani su na *slici 22* kao odnos Nt_m – S/D.



Slika 22. *Ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije o različitim međusobnim udaljenostima dvaju aksijalnih miješala (C/D = 1; N/N_{JS} = 1; D/d_T = 0,33).*

2.2.7. Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije za različite pozicije dvaju turbinskih PBT miješala u šaržnom kristalizatoru

Ukupna brzina nukleacije, B_{uk}, u kristalizacijskom procesu predstavlja sumu brzina četiriju različitih mehanizama nukleacije:

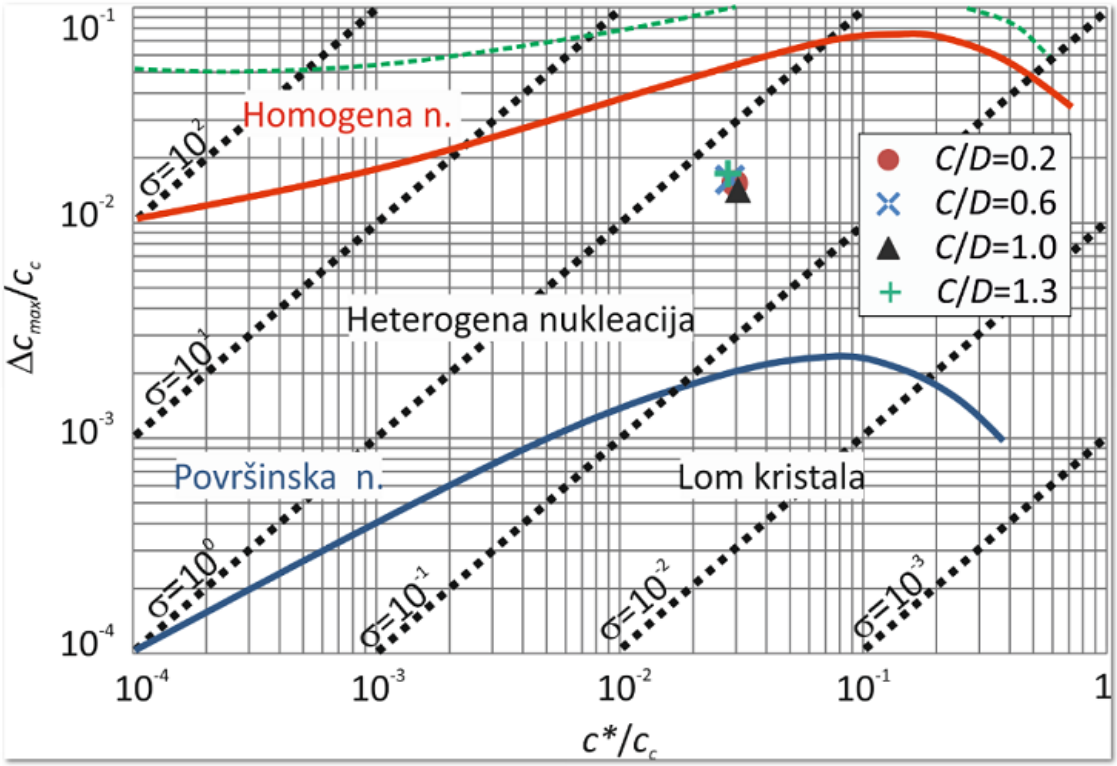
$$B_{uk} = B_{prim} + B_{sek} = B_{hom} + B_{het} + B_{pov} + B_{lom} \tag{28}$$

gdje je B_{prim} brzina primarne nukleacije, B_{sek} brzina sekundarne nukleacije, B_{hom} brzina homogene nukleacije, B_{het} brzina heterogene nukleacije, B_{pov} brzina površinske nukleacije, B_{lom} brzina nukleacije uzrokovana lomom ili habanjem kristala.

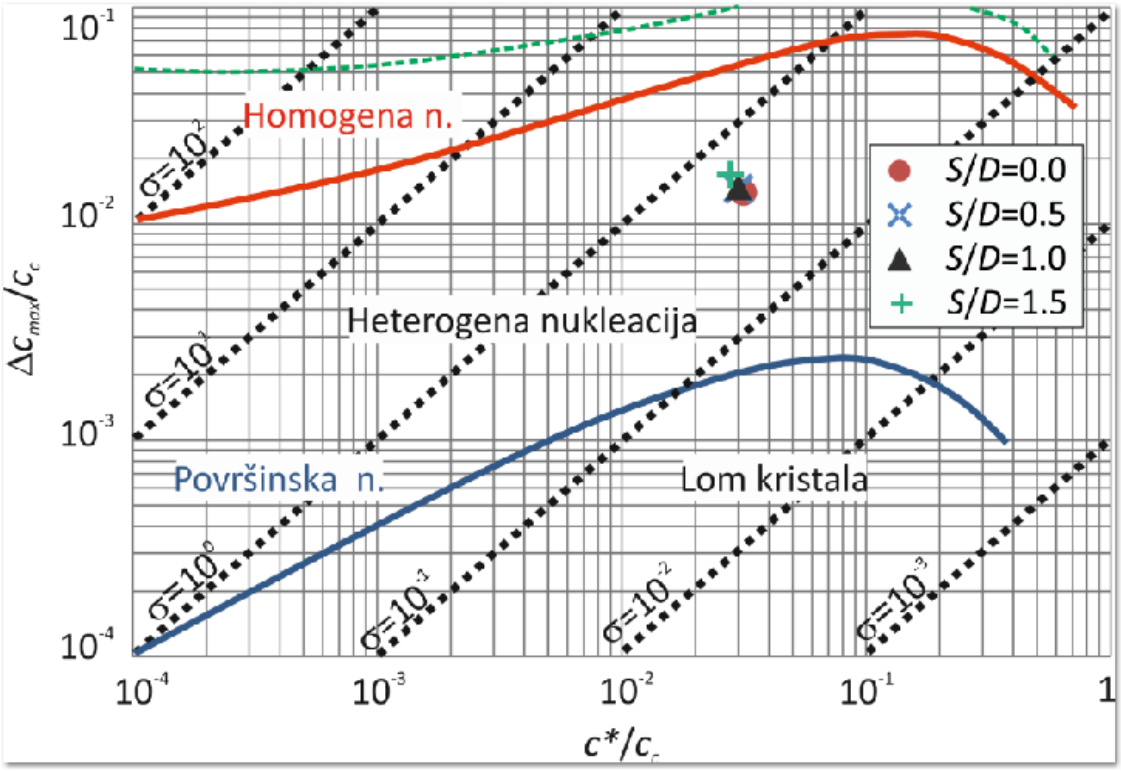
S obzirom da se ispitivanja u ovom radu odnose na kristalizaciju bez uporabe cjepiva, za očekivati je da će se u sustavu odvijati primarna nukleacija te da je, u određenom području prezasićenosti otopine, samo jedan od navedenih nukleacijskih mehanizama dominantan:

$$B = B_{prim} = B_{hom} + B_{het} \tag{29}$$

Za određivanje dominantnog mehanizma u ispitivanom sustavu korišten je Mersmannov nukleacijski kriterij koji predstavlja odnos bezdimenzijske topljivosti, C^*/C_c, i njoj pripadajuće bezdimenzijske širine metastabilne zone, $\Delta C/C_c$[24]. Na *slikama 23* i *24* prikazan je Mersmannov kriterij sa označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmima kada se kristalizacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata provodi uporabom dvaju aksijalnih turbinskih miješala različitih kofiguracija. Utvrđeno je da se u svim ispitivanim slučajevima radi o heterogenoj nukleaciji.



Slika 23. *Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora.*



Slika 24. *Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije pri različitim udaljenostima između dvaju miješala u šaržnom kristalizatoru.*

2.2.8. Određivanje brzine nukleacije boraksa pri različitim pozicijama dvaju turbinskih PBT miješala u šaržnom kristalizatoru

Brzina primarne heterogene nukleacije za sve ispitivane uvjete miješanja određena je izrazom:

$$B_{het} = 0{,}965\varphi_{het}\frac{D_{AB}}{d_m^5}\left(\frac{\Delta C_{max}}{C_c}\right)^{\frac{7}{3}}\sqrt{f_{het}\ln\frac{C_c}{C^*}}\ e^{\left\{-1{,}19\frac{\left(\ln\frac{C_c}{C^*}\right)^3}{(\nu\ \ln S)^2}\right\}} \tag{30}$$

gdje je D_{AB} koeficijent difuzije, C^* topljivosti soli, a C_c množinska gustoća kristala. Uz stupanj zasićenosti uvodi se još i faktor heterogenosti, φ_{het} (čija vrijednost za većinu anorganskih soli iznosi 10^{-11}), te faktor korekcije, f_{het}, čija je vrijednost u ovom radu iznosila 0,1.

Koeficijent difuzije za ispitivani sustav izračunat je pomoću Einstanovog izraza i iznosio je $4{,}95\cdot10^{-10}$ m^2 s^{-1}:

$$D_{AB} = \frac{kT}{4\pi\mu_L d_m} \tag{31}$$

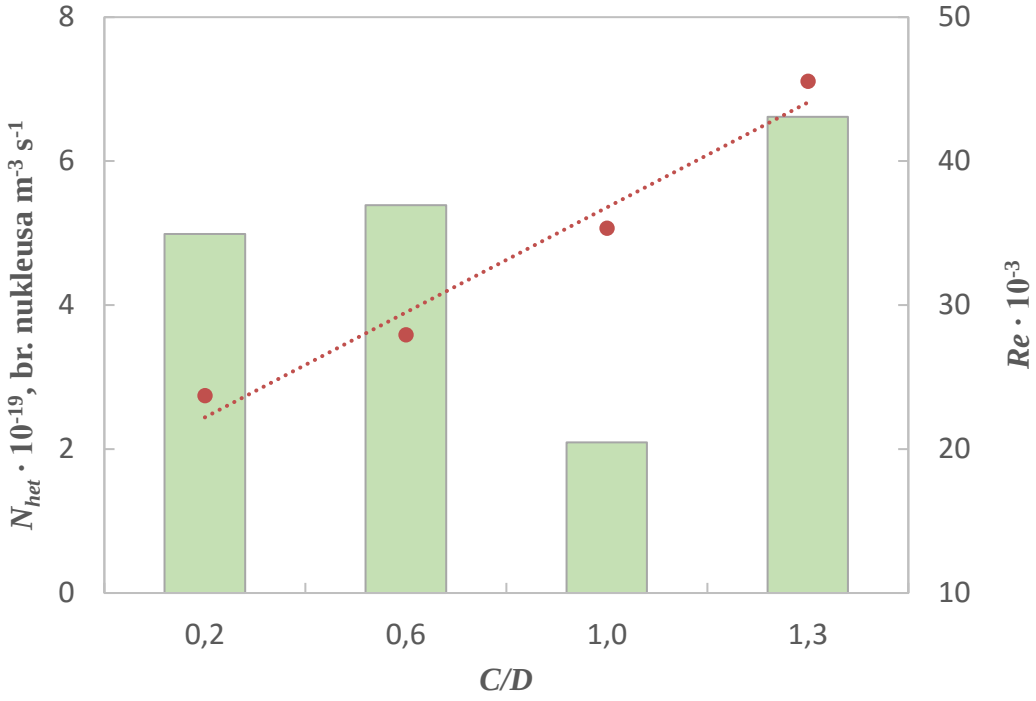
U izrazu (31) k predstavlja Boltzmanovu konstantu, μ_L dinamičku viskoznost zasićene otopine, dok je d_m promjer molekule izračunat prema izrazu:

$$d_m = \left(\frac{1}{C_c N_A}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{32}$$

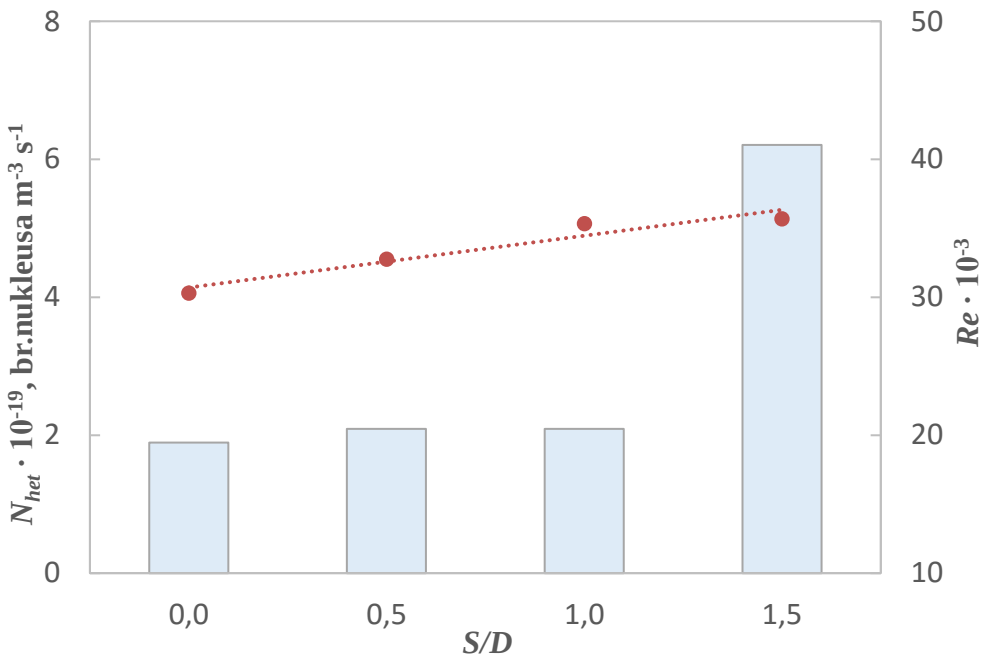
N_A u izrazu (32) predstavlja Avogadrovu konstantu[22].

Dobiveni rezultati za sve ispitivane pozicije dvaju PBT miješala prikazani su na *slikama 25* i *26*.

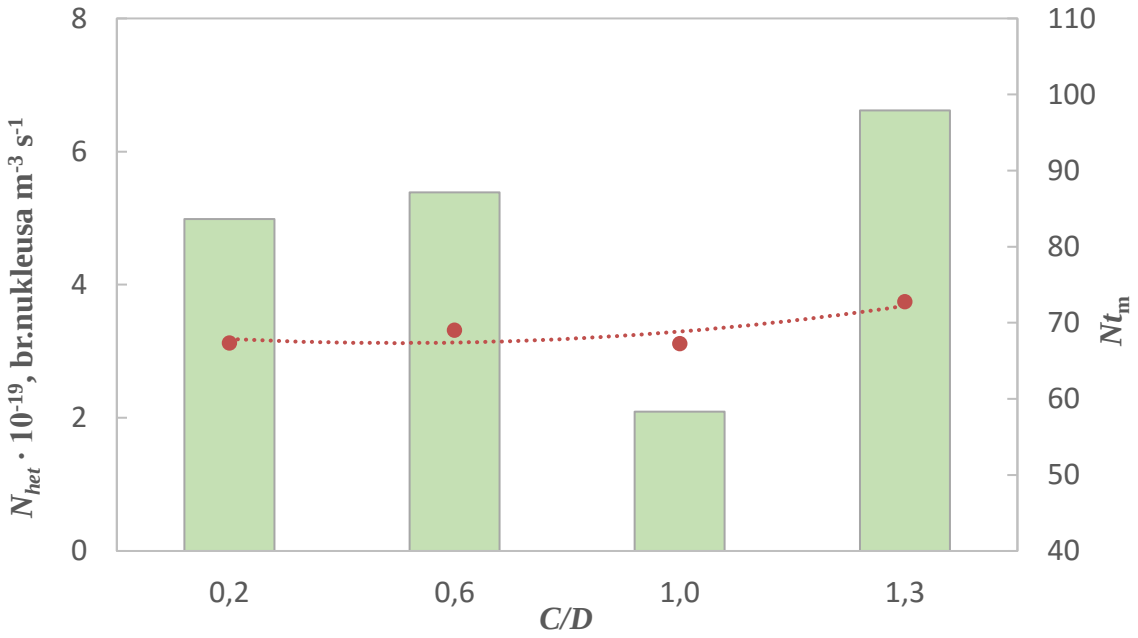
Na *slikama 27* i *28* prikazane su međuovisnosti brzine nukleacije i bezdimenzijskog vremena homogenizacije za različite vrijednosti omjera *C/D* i *S/D*.



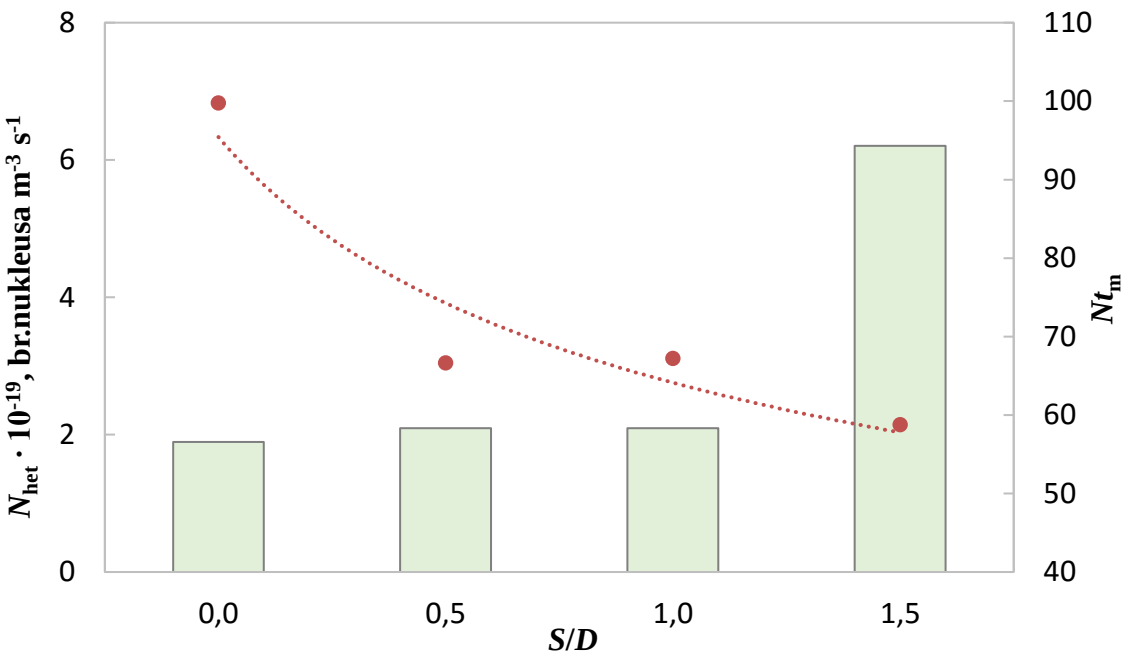
Slika 25. *Ovisnost brzine nukleacije i Re – značajke o različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristlizatora (S/D = 1; D/d_T = 0,33).*



Slika 26. *Ovisnost brzine nukleacije i Re – značajke o različitim udaljenostima između dvaju aksijalnih miješala (C/D = 1; D/d_T = 0,33).*



Slika 27. *Međuovisnost brzine nukleacije i bezdimenzijskog vremena homogenizacije za različite udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora (S/D = 1; N/N_Js = 1; D/d_T = 0,33).*



Slika 28. *Međuovisnost brzine nukleacije i bezdimenzijskog vremena homogenizacije za različite udaljenosti između dvaju PBT miješala (C/D = 1; N/Njs = 1; D/d_T = 0,33).*

3. RASPRAVA

Šaržna kristalizacija je jedna od najzastupljenijih jediničnih operacija koja se provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze iz kapljevite, plinske ili čvrste faze. Postoje različiti uređaji za njenu provedbu, međutim zbog relativno jednostavne opreme, mogućnosti prilagodbe te lakog održavanja, šaržni postupak je veoma zastupljen kako u laboratorijskoj, tako i u industrijskoj praksi. Posebno je pogodan za kemijske sustave izražene viskoznosti, sustave koji sadrže toksične tvari, te za dobivanje monodisperzne raspodjele kristala. Eksperimentima u šaržnom kristalizatoru moguće je sagledati utjecaj velikog broja operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu, te se stoga laboratorijski šaržni kristalizator uspješno koristi za razvoj kinetičkih modela kao i za sagledavanje utjecaja određenih procesnih parametara na kinetiku kristalizacije. U industriji postoje različiti tipovi šaržnih kristalizatora, a najčešće se koristi kristalizator s hlađenjem. Podaci dobiveni u laboratorijskom mjerilu pomažu pri izboru kristalizatora većeg mjerila kojim će se dobiti produkt željene kvalitete.

U ovom radu provodila se šaržna kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata ($Na_2B_4O_7$ x 10 H_20), čiji je trgovački naziv boraks. On inače ima veoma široku primjenu u domaćinstvima i u industrijskoj proizvodnji. Neophodan je dodatak deterdžentima, fungicidima, insekticidima, herbicidima, dezinfekcijskim sredstvima, dok se u industrijskoj proizvodnji koristi kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše varenje, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova kod zaštite metala od korozije itd. Posebno veliku ulogu boraks ima u staklarskoj industriji budući da borati modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski i termički otpornijim. Ta njegova svojstva koriste se i u proizvodnji ultra tankih LCD ekrana, vatrostalnog stakla i staklene vune.

Šaržna kristalizacija boraksa je u ovom radu provođena pri različitim uvjetima miješanja koji su utjecali na promjenu hidrodinamičke slike unutar reaktora. Operacija miješanja jedna je od najčešće izvođenih operacija u kemijskoj industriji, a primjenjuje se ukoliko se želi u nekoj količini materijala uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom pogledu. Kod procesa kristalizacije uobičajeno je da se učinak miješanja promatra isključivo kroz oblik i raspodjelu veličina čestica finalnog produkta. Međutim, operacija miješanja može utjecati na gotovo svaki segment kristalizacijskog procesa.

Neodgovarajuće miješanje može se bitno odraziti na konačan rezultat procesa i stoga se zahtjeva ozbiljan pristup ovom utjecaju temeljen isključivo na znastvenim spoznajama.

U industrijskoj praksi, s obzirom da se radi s relativno velikim volumenima matične otopine, standardna konfiguracija kristalizatora okarakterizirana odnosom $H = d_T$ se vrlo često narušava. Ukoliko je omjer $H / d_T > 1$ nameće se potreba uvođenja drugog miješala na zajedničku osovinu. Uvođenje tog drugog miješala mijenja hidrodinamička zbivanja unutar reaktorskog prostora. Naime, kada se u kristalizatoru primjeni jedno ili dva PBT tipa miješala, sveukupni tok suspenzije može se okarakterizirati kao aksijalan, ali zbog interakcije tokova koja je prisutna u sustavu sa dva PBT miješala, hidrodinamička zbivanja u takvom reaktoru ipak se bitno razlikuju.

Ovaj rad predstavlja dio sveobuhvatnih ispitivanja utjecaja parametara miješanja na proces šaržne kristalizacije boraksa kada se ona odvija uz miješanje s dvama turbinskim miješalima. Detaljno je ispitan utjecaj pozicije dvaju PBT miješala na širinu metastabilne zone, odnosno brzinu nukleacije te vrijeme homogenizacije sustava. Ispitivanja su provedena s ciljem utvrđivanja međuovisnosti tih dvaju veličina, a provodila su se u kristalizatoru volumena 15 dm^3. Visina stupca matične otopine iznosila je $H = 1{,}3 \cdot d_T$ čime je ispunjen nužni uvjet za uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu.

Prije provedbe procesa kristalizacije, u istom reaktorskom sustavu, određena su vremena homogenizacije za sve ispitivane parametre miješanja pri kojima se poslije provodila i šaržna kristalizacija boraksa. Vremena homogenizacije određena su korištenjem vodovodne vode s obzirom da ona na sobnoj temperaturi ima gotovo identična fizikalna svojstva kao i vodena otopina boraksa (ρ = 999 kg m^{-3}; $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ Pa s).

Vrijeme homogenizacije, definirano kao vremenski period potreban da se u sustavu u kome se provodi miješanje postigne određeni stupanj homogenosti, određivano je potenciometrijskom metodom uz uporabu *Na*-ion selektivne elektrode. Pri tome je praćena promjena signala do njegove stabilizacije tj. do odstupanja potencijala od ± 5 % od konačne, ustaljene vrijednosti. Izmjereno vrijeme homogenizacije predstavlja vrijeme potrebno za postizanje 95 % izmiješanosti u sustavu (*slika 14*).

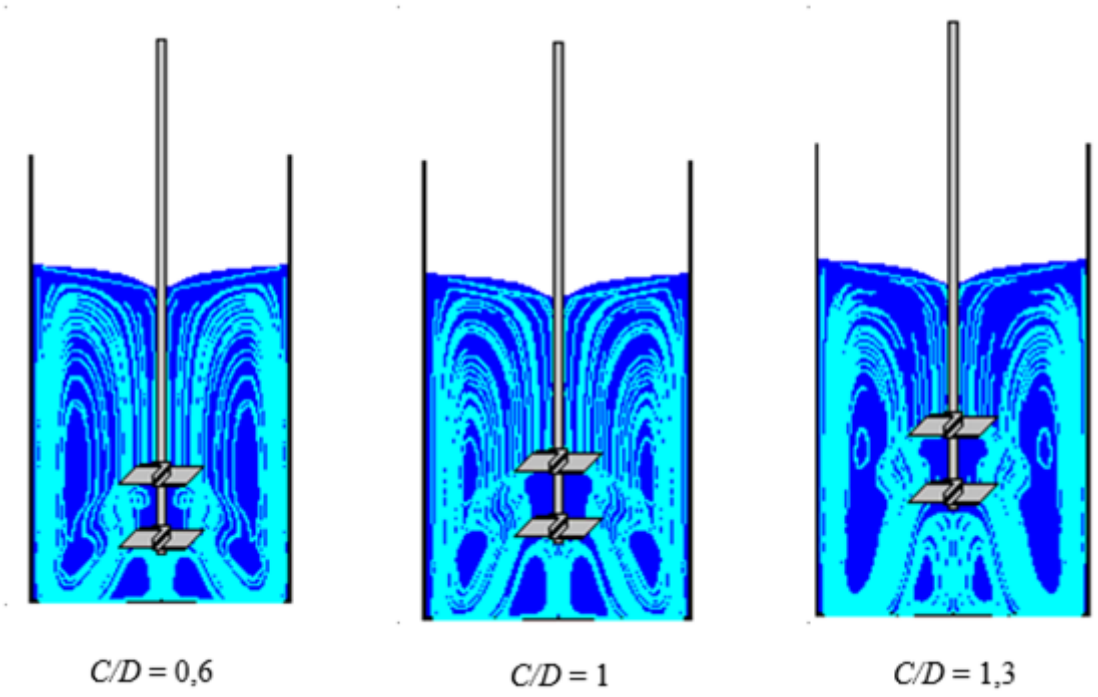
Svako mjerenje izvršeno je minimalno pet puta te je kao konačna vrijednost uzeta srednja vrijednost dobivenih rezultata.

Proces šaržne kristalizacije boraksa odvijao se postupkom detaljno opisanim u poglavlju 2.1.2. Matična otopina hladila se brzinom od 6 ºC / h od temperature zasićenja do temperature završetka procesa, tj. od 30 ºC do 14 ºC. Proces se provodio uz različite udaljenosti dvaju PBT miješala od dna kristalizatora, kao i pri različitim udaljenostima korištenih miješala. Aparatura korištena u ovome radu omogućavala je kontinuirano praćenje i bilježenje temperaturnih promjena matične otopine, kao i promjene njene koncentracije. Podaci o promjenama koncentracije neophodni su kako bi se odredila pokretačka sila procesa kristalizacije tj. prezasićenost otopine.

U prvom djelu rada, na *slikama 17 i 18*, prikazane su promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa kristalizacije boraksa pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna posude (*C/D*), kao i različitim razmacima između dvaju miješala (*S/D*). U svim ispitivanjima uočava se istovjetan oblik krivulje $\Delta c - t$, dok su vrijednosti Δc_{max} različite za različite pozicije dvaju PBT miješala. Početkom kontinuiranog hlađenja vrijednost apsolutne prezasićenosti otopine linearno raste tijekom procesnog vremena sve do postizanja svog maksimuma. Ta najveća postignuta prezasićenost otopine, Δc_{max}, predstavlja uvjete pri kojima započinje proces nukleacije. Ova vrijednost definira širinu metastabilne zone. Područje metastabilnosti tj. metastabilna zona otopine definirana je kao područje prezasićenosti otopine koje se nalazi između krivulja topljivosti i granice taloženja. Širina te zone, odnosno početak nukleacije ovisi o brojnim procesnim parametrima kao što su brzina hlađenja matične otopine, prisutnost otopljenih primjesa, temperatura zasićenja, termička povijest otopine, mehaničko djelovanje na otopinu itd.. Određivanje ove veličine veoma je bitno tijekom izvođenja procesa kristalizacije s obzirom da ona određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije, te utječe na rast nastalih kristala, kao i na raspodjelu veličina finalnog produkta.

Nakon postignutog maksimuma uočljiv je pad vrijednosti apsolutne prezasićenosti, budući da se prezasićenost troši na stvaranje novih nukleusa i njihov rast. Linearni porast prezasićenosti otopine ne ovisi o parametrima miješanja već ovisi isključivo o brzini hlađenja matične otopine i vrsti soli koja se kristalizira.

U radu je potom analiziran odnos širine metastabilne zone (određene kao Δc_{max} iz krivulje $\Delta c - t$) i udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora, odnosno omjera *C/D*. *Slika 19* ukazuje na to da se povećanjem vrijednosti omjera *C/D* ne uočava izrazitija pravilnost širine metastabilne zone. Ono što se odmah uočava je izrazito velika vrijednost širine metastabilne zone u slučaju kada je donje miješalo postavljeno najbliže dnu posude (*C/D* = 0,2). Pri toj vrijednosti omjera *C/D* u sustavu se očito razvija tzv. divergentni tok. Aksijalni tok kojeg generira donje miješalo ne uspijeva se u potpunosti razviti, dapače, on poprima izraženija svojstva radijalnog toka. Ta situacija uzrokuje slabljenje sveukupnog, konvektivnog toka, što se manifestira širom metastabilnom zonom, odnosno početkom nukleacije pri višem stupnju prezasićenosti. Najuža metastabilna zona postignuta je pri standardnoj konfiguraciji dvaju miješala, tj. kada je omjer *C/D* = 1, da bi opet pri vrijednosti *C/D* = 1,3 širina metastabilne zone bila najveća. Naime, PBT miješalo usmjerava tok kapljevine aksijalno prema dnu kristalizatora i to pod kutem od 45°. Kapljevina se usmjerava prema uglu kristalizatora, međutim istovremeno ispod samog miješala dolazi do stvaranja sekundarnog, reverznog toka. Taj tok ima u potpunosti drugačiji smjer gibanja od sveukupnog konvekcijskog toka. Udaljavanjem donjeg miješala od dna kristalizatora dolazi do ekspandiranja reverznog toka ovog miješala, tako da je pri poziciji *C/D* = 1,3 njegova veličina maksimalna. Tako povećani tok smanjuje intenzitet sveukupnog konvekcijskog toka, tj. uvjetuje slabljenje uzmiješanosti sustava. Pri takvim uvjetima vjerojatnost sudara molekula i stvaranje nukleusa određene kritične veličine je znatno niža u odnosu na prethodno ispitivane pozicije, što je uzrokovalo početak nukleacije pri većoj prezasićenosti. Pojava i povećanje reverznog toka se veoma dobro uočava iz simulacije urađene programskim paketom Visi Mix 2000 Turbulent (*slika 29*).



Slika 29. *Simulacija tokova u kristalizatoru s dvama PBT miješalima pri različitim omjerima C/D.*

Rezultati na *slici 20* prikazuju utjecaj međusobne udaljenosti dvaju PBT miješala na širinu metastabilne zone. Bitno je napomenuti da su brzine vrtnje ispitivane konfiguracije miješala bile takve da su tijekom kristalizacijskog procesa osiguravale stanje potpune suspenzije ($N = N_{JS}$), dok je udaljenost donjeg miješala od dna bila konstantna ($C/D = 1$). Pri vrijednostima $S/D \leq 1$ širine metastabilne zone su vrlo bliske i gotovo da se može konstatirati da razmak između miješala, do vrijednosti $S/D = 1$ ne utječe na širinu metastabilne zone. Ipak, potrebno je istaknuti da se najuža širina metastabilne zone postiže se kada su dva miješala spojena i kada ona djeluju kao jedno miješalo. Značajna promjena širine ove zone uočava se pri vrijednosti $S/D = 1{,}5$ što upućuje na slabiju uzmješanost sustava, odnosno manji stupanj turbulencije u kristalizatoru pri tim uvjetima. Prevelika udaljenost PBT miješala uzrokuje stvaranje dva neovisna toka. U području između njih formira se zona slabije izmješanosti. U ovom slučaju došlo je i do ekspanzije reverznih tokova u području ispod gornjeg miješala. Te pojave uzrokuju slabljenje sveukupnog konvekcijskog toka, te proširenje širine metastabilne zone.

Nakon ispitivanja utjecaja različitih pozicija dvaju PBT miješala na širinu metastabilne zone, u istom reaktorskom sustavu sagledalo se kako isti parametri miješanja utječu na vrijeme homogenizacije matične otopine. Na *slici 21* prikazani su rezultati dobiveni mjerenjima vremena homogenizacije pri različitim udaljenostima donjeg aksijalnog miješala od dna šaržnog kristalizatora. Kod ovih ispitivanja međusobna udaljenost dvaju miješala bila je konstantna (*S/D* = 1). Sagledavajući utjecaj Nt_m – *C/D* uočava se da se vrijednosti vremena homogenizacije značajno ne razlikuju. Međutim detaljnijom analizom može se uočiti da je najniža vrijednost vremena homogenizacije postignuta pri standardnoj konfiguraciji kada je omjer *C/D* = 1. Pri toj poziciji miješala širina metastabilne zone je najuža, što potvrđuje dobru izmješanost matične otopine u šaržnom kristalizatoru, kako je ranije pretpostavljeno.

U sustavima s više miješala potrebno je obratiti pozornost na međusobnu udaljenost aksijanih miješala na zajedničkoj osovini. Taj parametar ima značajan utjecaj na hidrodinamička zbivanja unutar reaktorskog prostora, s obzirom da može uzrokovati interakciju tokova koje generiraju pojedinačna miješala. Utjecaj udaljenosti dvaju aksijalnih turbinskih miješala na vrijeme homogenizacije prikazan je na *slici 22*. Pri omjeru *S/D* = 0 dva miješala su spojena i ona djeluju kao jedno, ali sa izmjenjenim geometrijskim karakteristikama. Uslijed nepostojanja razmaka između miješala dolazi do povećanja dobave kapljevine (količine kapljevine koja je zahvaćena lopaticama miješala u jedinici vremena). Takva konfiguracija smanjuje brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije, tj. vrijednost N_{JS} je niža u usporedbi s drugim omjerima *S/D*. Ova činjenica se odražava i na vrijeme homogenizacije sustava. Međutim, kod rada s ovom konfiguracijom postoje značajne razlike lokalnih brzina kapljevine, što je naročito izraženo pri usporedbi lokalnih brzina u zoni oko miješala s brzinama matične otopine u drugim dijelovima kristalizatora. Povećane brzine u zoni oko miješala uzrokuju veću vjerojatnost sudara otopljenih molekula i nastajanje nukleusa kritične veličine već pri manjem stupnju prezasićenosti. Zbog toga je kod te konfiguracije širina metastabilne zone najuža. Kod omjera *S/D* = 1,5 miješala su maksimalno razmaknuta što uzrokuje stvaranje dvaju neovisnih aksijanih tokova u sustavu. Pri takvoj konfiguraciji ne dolazi do interakcije tokova pa samim time ne dolazi i do eventualnih povećanja lokalnih brzina kapljevine.

Takvi hidrodinamički uvjeti pogoduju relativno dobroj uzmješanosti sustava, ali zbog manjeg gradijenta brzine u odnosu na druge udaljenosti, do nukleacije će doći pri većem stupnju prezasićenosti matične otopine. Pri omjerima *S/D* = 0,5 i 1 dolazi do određene interakcije tokova. Bliske vrijednosti širina metastabilnih zona kao i bezdimenzijskih vremena homogenizacije pri ovim dvjema pozicijama ukazuju na slične hidrodinamičke karakteristike tih dvaju konfiguracija.

Za određivanje dominantnog mehanizma nukleacije u ispitivanom sustavu korišten je Mersmannov nukleacijski kriterij koji predstavlja odnos bezdimenzijske topljivosti, C^*/C_c, i njoj pripadajuće bezdimenzijske širine metastabilne zone, $\Delta C/C_c$.

Na *slikama 23* i *24* prikazan je Mersmannov predložak sa označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmima kada se kristalizacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata provodi pri različitim pozicijama dvaju aksijalnih miješala. Utvrđeno je da se pri svim ispitivanim uvjetima provedbe kristalizacije nukleacija odvija primarnim heterogenim mehanizmom. Ovakav rezultat bio je i očekivan s obzirom da se proces provodio bez dodatka cjepiva, te je stoga vjerojatnost da je nukleacija započela sekundarnom nukleacijom, odnosno površinskom i nukleacijom uslijed loma kristala, veoma mala, tj. može se isključiti. S druge strane primarna homogena nukleacija odvija se u izrazito čistim otopinama i ona zbog takvih uvjeta predstavlja više teorijsku postavku nego što je ostvariva. Primarna heterogena nukleacija je mnogo češća u praksi budući da nastajanje heteronukleusa traži nižu razinu energije.

Numerička vrijednost brzine nukleacije, izražena kao broj nukleusa nastao u jedinici vremena i po jedinici volumena matične otopine, određivana je korištenjem jednadžbe (30). Na *slikama 25* i *26* prikazana je ovisnost brzine nukleacije o različitim pozicijama dvaju miješala. S obzirom da je brzina heterogene nukleacije, N_{het}, direktno proporcionalna širini metastabilne zone, vrijednosti brzine nukleacije u odnosu na omjer *C/D* i *S/D* odnose se gotovo identično kao i vrijednosti Δc_{max}. Uspoređujući vrijednosti brzine nukleacije za različite vrijednosti omjera *C/D* i *S/D* uviđa se da je vrijednost brzine nukleacije osjetljivija na udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora, nego što je to slučaj sa međusobnim udaljenostima dvaju aksijalnih miješala.

Slike 27 i *28* pokazuju međuovisnost brzine nukleacije i vremena homogenizacije za različite pozicije dvaju PBT miješala. Sagledavajući odnos vremena homogenizacije i brzine nukleacije za različite vrijednosti omjera *C/D* uočava se sličan trend promjena ovih veličina. Najniže vrijednosti izmjerene su kod standardne konfiguracije, *C/D* = 1. To ukazuje da je brzina nukleacije posljedica hidrodinamičkih uvjeta u kristalizatoru koji se odražavaju kroz intenzitet sveukupnog konvekcijskog toka matične otopine.

Iz *slike 28* uočljivo je da se povećanjem udaljenosti između miješala vrijeme homogenizacije značajno smanjuje, za razliku od brzine nukleacije. Takav trend definitivno je posljedica međudjelovanja tokova razvijenih od strane pojedinog miješala. S povećanjem udaljenosti miješala, tj. omjera *S/D*, vrijednost vremena homogenizacije se smanjuje što ukazuje da se intenzitet sveukupnog konvekcijskog toka matične otopine povećava. Međutim, iznos vremena homogenizacije ne ukazuje na stupanj izmješanosti na lokalnoj razini. Izmješanost na lokalnoj razini je posljedica gradijenta brzina u bilo kojoj točki kristalizatora. Iz odnosa Nt_m - N_{het} se može zaključiti da pri promjeni *S/D*, brzina nukleacije ne ovisi o intenzitetu ukupnog konvekcijskog toka nego o stupnju izmješanosti matične otopine koji je posljedica mikroturbulencija.

Iz ovih ispitivanja uočljivo je da je pozicija dvaju PBT miješala bitan geometrijski parametar koji u znatnoj mjeri diktira hidrodinamička zbivanja u šaržnom kristalizatoru, a samim time i brzinu nukleacije kristalizacijskog procesa.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na utjecaj pozicije dvaju PBT miješala u šaržnom kristalizatoru na vrijeme homogenizacije i brzinu nukleacije boraksa mogu se donjeti sljedeći zaključci:

- Za sve ispitivane pozicije dvaju aksijalnih miješala apsolutna prezasićenost matične otopine se povećava linearno s procesnim vremenom, dostiže određenu maksimalnu vrijednost, te se potom smanjuje do postizanja ravnotežne koncentracije. Taj linearni porast ne ovisi o parametrima miješanja već ovisi isključivo o brzini hlađenja matične otopine i vrsti soli koja se kristalizira. Maksimalna vrijednost prezasićenosti predstavlja širinu metastabilne zone.

- Odabirom odgovarajuće konfiguracije, tj. pozicije dvaju miješala može se utjecati na vrijednosti širine metastabilne zone, a samim time i na brzinu nukleacije, odnosno karakteristike finalnog produkta.

- U izrazito turbulentnim uvjetima, bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije funkcija je geometrijskih karakteristika korištenih aksijalnih miješala, tj. odnosa *C/D* i *S/D*.

- Mersmannovim kriterijem potvrđeno je da se pri svim ispitivanim uvjetima miješanja matične otopine boraksa, nukleacija odvija primarnim heterogenim mehanizmom.

- Promjena udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora znatno više utječe na brzinu nukleacije nego što je to u slučaju promjene omjera *S/D*.

- Vrijeme homogenizacije i brzine nukleacije pokazuju sličan trend promjene za različite omjere *C/D*, što je direktna posljedica hidrodinamičkih zbivanja u kristalizatoru. Međutim, promjena brzine nukleacije s promjenom omjera *S/D* posljedica je mikroturbulencija nazočnih u kristalizatoru.

5. LITERATURA

1. D. Kralj, Procesi taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, *Kem. Ind.* **45** (1) (1996) 3.
2. A. E. Nilsen, Precipitation, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 319.
3. URL: http://www.galleries.com/borax, (28. kolovoza 2016.)
4. I. Filipović, S. Lipovac, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991., str. 875.
5. V. Logmerac, Boraks, Tehnička enciklopedija, svezak, Jugoslavenski leksikografski Zavod, Zagreb, 1966., str. 115.
6. I. Piljac, Elektroanalitičke metode, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1995., str. 375-380.
7. S. Nagata, Mixing – Principles and Applications, Kodansha Ltd and John Wiley & Sons, Tokyo and New York, 1975, str. 297-331.
8. M. Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003, str. 120 - 134.
9. N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow, Mixing in Process Industries, Butterworths, London, 1985, str. 140 – 144.
10. F. A. Holland, F. S. Champman, Liquid and Mixing Processing, Reinhold Publishing Company, New York, 1966, str. 1 - 38.
11. R. Z. Davis, Design and scale-up of production scale stirred tank fermentors. Master of Science Dissertation, Utah State University, Logan, UT, USA, 2010.
12. C. Pan, J. Min, X. Liu, Z. Gao, Investigation of fluid flow in a dual Rushton impeller stirred tank usig particle image velocimetry, *Chin. J. Chem. Eng.* **16** (2008) 693.
13. R. H. Perry, Perry's Chemical Engineers Handbook., 7th ed, McGraw-Hill, 1997, str. 1624 - 1629.
14. URL: http://mgmitpracticals.blogspot.hr/2014/10/write-short-note-on-power-curve-in.html, (1. rujna 2016.)
15. K. S. M. S. Raghav Rao, V. B. Rewatkar, J. B. Joshi, Critical Impeller Speed for Solid Suspension in Mechanically Agitated Contactors, *AICHE J.* **34** (8) (1988) 1332-1340.
16. K. S. M. S. Raghav Rao, J. B. Joshi, Liquid-phase Mixing and Power Consumption in Mechanically Agitated Solid-Liquid Contactors, *Chem. Eng. J.* **39** (1988) 111-124.

17. G. Baldi, R. Conti, A. Gianetto, Giannetto, Concentration profiles for solids suspended in a continuous agitated reactor, *AICHE J.* **26** (6), (1981) 1017.
18. M. Bohnet, G. Neismark, Distribution of Solids in Stirred Suspenzion, *Ger. Chem. Eng. Sci.* **3** (1980) 57.
19. J. Y. Oldshue, Fluid Mixing Tehnology, McGraw Hill Publication Co., New York, (1983) 94 - 124.
20. G. Baldi, R. Conti, A. Giannetto, Concentration profiles for solids suspended in a continuous agitated reactor, *AICHE J.* **26** (6) (1981) 1017 – 1020.
21. N. Zwietering, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 244.
22. W. D. Einenkel, A. Mersmann, The Agitator Speed for Particle Suspension, *Verfahrenstehnik* **11** (1977) 90.
23. 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.
24. J. Gerside, A. Mersmann, J. Nyvlt, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2nd edition, *I. Chem*. (2002) 12 – 172.

6. PRILOZI

6.1. Simboli

A	-	presjek stupca otopine između elektoda konduktometrijske ćelije, (m^2)
B	-	širina razbijala virova, (m)
b	-	brzina hlađenja otopine, ($^oC\ h^{-1}$)
C	-	udaljenost miješala od dna kristalizatora, (m)
c	-	koncentracija otopine, (mol dm^{-3})
c^*	-	ravnotežna topljivost, (mol dm^{-3})
c_z	-	koncentracija zasićene otopine, (mol dm^{-3})
D	-	promjer miješala, (m)
d_T	-	promjer kristalizatora, (m)
F_{zm}	-	sila zakretnog momenta, (N m)
G	-	električna vodljivost, (S)
H	-	visina stupca kapljevine u posudi za miješanje, (m)
k_m	-	konstanta vremena homogenizacije, (s^{-1})
l	-	razmak između elektroda konduktomertijske ćelije, (m)
N	-	brzina vrtnje miješala, (okr. min^{-1})
N_{Fr}	-	Froudova značajka, (/)
N_{het}	-	brzina heterogene nukleacije, (br. nukleusa $m^{-3}\ s^{-1}$)
N_{JS}	-	brzina vrtnje miješala pri stanju potpune suspenzije, (okr. min^{-1})
N_p	-	značajka snage, (/)
Nt_m	-	bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije, (/)
N_{Re}	-	Reynoldsova značajka, (/)
Ms	-	molarna masa kristalizirajuće soli, (kg mol^{-1})
P	-	snaga miješanja, (W)
r_z	-	udaljenost od osi miješala u horizontalnom smjeru (m)
S	-	međusobna udaljenost dvaju miješala, (m)
T	-	temperatura, (^oC)
t_m	-	vrijeme homogenizacije, (s)
T_{met}	-	temperatura nukleacije, (°C)

T_z	-	temperatura zasićenja otopine, (°C)
V	-	volumen matične otopine, (dm^3)
α	-	kut između razbijala virova i dna posude za miješanje, (º)
Δc	-	apsolutna prezasićenost matične otopine, (mol dm^{-3})
Δc_{max}	-	maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine, (mol dm^{-3})
ΔT_{max}	-	širina metastabilne zone, (ºC)
ϕ	-	funkcija snage, (/)
κ	-	električna provodnost, (S cm^{-1})
μ_L	-	dinamička viskoznost kapljevine, (Pa s)
ρ_L	-	gustoća kapljevine, (kg m^{-3})