

# Vrijeme homogenizacije i brzina nukleacije boraksa u kristalizatoru s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala

---

Jurun, Zvonimir

Undergraduate thesis / Završni 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:167:232539>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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



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

**VRIJEME HOMOGENIZACIJE I BRZINA NUKLEACIJE  
BORAKSA U KRISTALIZATORU S RAZLIČITIM  
KONFIGURACIJAMA DVAJU TURBINSKIH MIJEŠALA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ZVONIMIR JURUN**

**Matični broj: 779**

**Split, rujan 2016.**



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

**VRIJEME HOMOGENIZACIJE I BRZINA NUKLEACIJE  
BORAKSA U KRISTALIZATORU S RAZLIČITIM  
KONFIGURACIJAMA DVAJU TURBINSKIH MIJEŠALA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ZVONIMIR JURUN**

**Matični broj: 779**

**Split, rujan 2016.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADNETE STUDY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

**MIXING TIME AND NUCLEATION RATE IN DUAL IMPELLER  
CRYSTALLIZER USING DIFFERENT TURBINE IMPELLER  
CONFIGURATIONS**

**BACHELOR THESIS**

**ZVONIMIR JURUN**

**Parent number: 779**

**Split, September 2016.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet  
Preddiplomski studij Kemijske tehnologije  
Smjer: Kemijско inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

**Tema rada:** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta

**Mentor:** prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

**Pomoć pri izradi:** Antonia Kaćunić dipl. kem. ing.

### VRIJEME HOMOGENIZACIJE I BRZINA NUKLEACIJE BORAKSA U KRISTALIZATORU S RAZLIČITIM KONFIGURACIJAMA DVAJU TURBINSKIH MIJEŠALA

Zvonimir Jurun, 779

**Sažetak:** Utjecaj operacije miješanja na proces šaržne kristalizacije često se zanemaruje, premda utječe gotovo na svaki segment tog procesa. S obzirom da se u industrijskoj praksi procesi kristalizacije provode u sustavima volumena i do nekoliko desetaka m<sup>3</sup>, pri čemu se značajno odstupa od standardnih geometrija reaktora s miješanjem, nameće se potreba uvođenja drugog ili više miješala na zajedničku osovinu. Pri odabiru optimalne konfiguracije miješala, nužno je voditi računa o energetskim utrošcima kao i o hidrodinamičkim zbivanjima u sustavu. Vrijeme homogenizacije, brzina nukleacije kao i utrošena snaga miješanja su veličine koje pri tome mogu pružiti veoma korisne informacije.

Svi eksperimenti u ovom radu provedeni su u kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem volumena 15 dm<sup>3</sup> te omjera visine stupca matične otopine boraksa i promjera kristalizatora 1,3, što je omogućilo uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu. Cilj je bio sagledati kako različite konfiguracije dvaju turbinskih miješala mogu utjecati na gore navedene parametre. U ispitivanjima su korištene različite konfiguracije dvaju miješala: PBT-PBT, SBT-SBT te PBT-SBT pri čemu je brzina vrtnje miješala osiguravala stanje potpune suspenzije u sustavu.

Vrijeme homogenizacije je određivano potenciometrijskom metodom korištenjem Na-ion selektivne elektrode, dok je brzina nukleacije određivana iz podataka o prezasićenosti matične otopine primjenom Mersmannovog kriterija. Utrošak snage miješanja je kontinuirano praćen tijekom eksperimenta mjerenjem zakretnog momenta.

Dobiveni rezultati ukazuju na to da se geometrijske i hidrodinamičke karakteristike ovakvih sustava značajno odražavaju na vrijeme homogenizacije, širinu metastabilne zone te brzinu nukleacije. S obzirom na navedeno, odgovarajućim odabirom konfiguracije dvaju miješala moguće je direktno utjecati na karakteristike finalnog produkta procesa šaržne kristalizacije.

**Ključne riječi:** vrijeme homogenizacije, brzina nukleacije, sustav s dvama miješalima, SBT miješalo, PBT miješalo.

**Rad sadrži:** 54 stranica, 27 slika, 1 tablica, 29 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 29.09.2016.

**Rad je u tiskanom i elektroničnom obliku (pdf format) pohranjen** u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 33

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
Undergraduate Study of Chemistry and Technology

**Scientific area:** Technical area

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject:** was approved by Faculty Council of Chemistry and Tehnology session on 4.

**Mentor:** prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

**Technical assistance:** Antonia Kaćunić dipl. kem. ing.

### MIXING TIME AND NUCLEATION RATE IN DUAL IMPELLER CRYSTALLIZER USING DIFFERENT TURBINE IMPELLER CONFIGURATIONS

Zvonimir Jurun, 779

**Abstract:** An influence of mixing on crystallization is often ignored even though it affects almost every segment of the process. Considering the fact that in industrial scale, crystallizer volume goes up to several cubic meters and that its geometry deviates from the standard one, a need to install a second impeller in such a system arises. In order to select an optimal impeller configuration, energy input as well as the hydrodynamics in the system should be taken into account. The values that render such useful information are mixing time, nucleation rate and power consumption.

All experiments in this work were conducted in a 15 dm<sup>3</sup> batch cooling crystallizer with a liquid height to crystallizer diameter ratio of 1,3. This aspect ratio enabled an installation of a second impeller on the same shaft in order to investigate the extent to which different dual turbine impeller configurations influence parameters listed above. Impeller configurations used in this research were: PBT-PBT, SBT-SBT, PBT-SBT. Impeller speed at which measurements were conducted ensured the state of complete suspension.

Mixing time was determined by potentiometric method using a *Na*-ion selective electrode while nucleation rate was determined from supersaturation profile using the Mersmann's nucleation criterion. Power consumption was calculated from the values of torque which was monitored over process time.

Results obtained in this investigation showed that geometric and hydrodynamic characteristics of a dual impeller system significantly affect the values of mixing time, metastable zone width and nucleation rate. Considering the stated, by choosing a proper impeller configuration it is possible to influence the properties of the final product of batch cooling crystallization.

**Keywords:** mixing time, nucleation rate, dual impeller system, SBT impeller, PBT impeller.

**Thesis contains:** 54 pages, 27 figures, 1 table, 29 references

**Original in:** Croatian

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Maja Kliškić - chair person
2. doc. dr. sc. Marija Čosić - member
3. prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – supervisor

**Defence date:** 29.09.2016.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Librari of Faculty of Chemistry and Tehnology Split, Ruđera Boškovića 33

*Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod vodstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića u razdoblju od 29. ožujka do 15. travnja 2016. godine. Ispitivanja u ovom radu sastavni su dio projekta HETMIX (8959) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost.*

*Dio rada je predstavljen na 20. međunarodnoj tehnologijadi u Rovinju 5. svibnja 2016. godine.*



*Zahvaljujem svima koji su me podupirali pri izradi ovog rada, a na poseban način mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću i asistentici Antoniji Kaćunić, dipl. kem. ing. koji su svojim sugestijama značajno pridonijeli njegovoj kvaliteti.*

*Ovaj rad posvećujem svom najvećem uzoru u poštenju, nesebičnom pomaganju i neizmjerne ljubavi koju pruža meni i mojoj petorici braće. Osobi koja stoji iza svakog mog uspjeha u životu. Mojoj majci.*

# ZADATAK

1. Izvršiti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborata dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranim hlađenjem korištenjem jednog i dvaju turbinskih miješala s četiri ravne lopatice koji se nalaze na zajedničkoj osovini.
2. Ispitati utjecaj tipa turbinskog miješala na brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije u kristalizadoru s jednim miješalom.
3. Sagledati utjecaj konfiguracija miješala na brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije u kristalizadoru s dvama turbinskim miješalima.
4. Ispitati utjecaj tipa turbinskog miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije u kristalizadoru s jednim miješalom.
5. Analizirati utjecaj konfiguracije miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije u kristalizadoru s dvama turbinskim miješalima.
6. Opisati utrošak snage miješanja u kristalizadoru s jednim i dvama turbinskim miješalima
7. Odrediti brzinu nukleacije boraksa u šaržnom kristalizadoru s jednim i dvama turbinskim miješalima
8. Na temelju dobivenih rezultata provesti analizu učinkovitosti različitih konfiguracija miješala.

# SAŽETAK

Utjecaj operacije miješanja na proces šaržne kristalizacije često se zanemaruje, iako može utjecati gotovo na svaki segment tog procesa. S obzirom da se u industrijskoj praksi procesi kristalizacije provode u sustavima volumena i do nekoliko desetaka  $m^3$ , pri čemu se značajno odstupa od standardnih geometrija reaktora s miješanjem, nameće se potreba uvođenja drugog ili više miješala na zajedničku osovinu. Pri odabiru optimalne konfiguracije miješala, nužno je voditi računa o energetske utrošcima kao i o hidrodinamičkim zbivanjima u sustavu. Vrijeme homogenizacije, brzina nukleacije kao i utrošena snaga miješanja su veličine koje pri tome mogu pružiti veoma korisne informacije.

Svi eksperimenti u ovom radu provedeni su u kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem volumena  $15 \text{ dm}^3$  te omjera visine stupca matične otopine boraksa i promjera kristalizatora 1.3, što je zahtjeva uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu. Cilj je bio sagledati kako različite konfiguracije dvaju turbinskih miješala mogu utjecati na gore navedene parametre. U ispitivanjima su korištene različite konfiguracije dvaju miješala: PBT-PBT, SBT-SBT te PBT-SBT pri čemu je brzina vrtnje miješala osiguravala stanje potpune suspenzije u sustavu.

Vrijeme homogenizacije je određivano potenciometrijskom metodom korištenjem *Na*-ion selektivne elektrode, dok je brzina nukleacije određivana iz podataka o prezasićenosti matične otopine primjenom Mersmannovog kriterija. Utrošak snage miješanja je kontinuirano praćen tijekom eksperimenta mjerenjem zakretnog momenta.

**Ključne riječi:** vrijeme homogenizacije, brzina nukleacije, sustav s dvama miješalima, SBT miješalo, PBT miješalo.

# SUMMARY

An influence of mixing on crystallization is often ignored even though it affects almost every segment of the process. Considering the fact that in industrial scale, crystallizer volume goes up to several cubic meters and that its geometry deviates from the standard one, a need to install a second impeller in such a system arises. In order to select an optimal impeller configuration, energy input as well as the hydrodynamics in the system should be taken into account. The values that render such useful information are mixing time, nucleation rate and power consumption.

All experiments in this work were conducted in a 15 dm<sup>3</sup> batch cooling crystallizer with a liquid height to crystallizer diameter ratio of 1.3. This aspect ratio enabled an installation of a second impeller on the same shaft in order to investigate the extent to which different dual turbine impeller configurations influence parameters listed above. Impeller configurations used in this research were: PBT-PBT, SBT-SBT, PBT-SBT. Impeller speed at which measurements were conducted ensured the state of complete suspension.

Mixing time was determined by potentiometric method using a Na-ion selective electrode while nucleation rate was determined from supersaturation profile using the Mersmann's nucleation criterion. Power consumption was calculated from the values of torque which was monitored over process time.

Results obtained in this investigation showed that geometric and hydrodynamic characteristics of a dual impeller system significantly affect the values of mixing time, metastable zone width and nucleation rate. Considering the stated, by choosing a proper impeller configuration it is possible to influence the properties of the final product of batch cooling crystallization.

**Keywords:** mixing time, nucleation rate, dual impeller system, SBT impeller, PBT impeller.

# SADRŽAJ

<b>1. OPĆI DIO .....</b>	<b>16</b>
<b>1. 1. Operacija miješanja u kemijskom inženjerstvu .....</b>	<b>2</b>
1. 1. 1. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito .....	7
1. 1. 2. Vrijeme homogenizacije .....	9
1. 1. 3. Snaga miješanja .....	10
<b>1. 2. Kristalizacija .....</b>	<b>12</b>
1. 2. 1. Nukleacija .....	13
1. 2. 2. Rast kristala i sekundarni procesi.....	15
<b>1. 3. Dinatrijev tetraborat dekahidrat .....</b>	<b>17</b>
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1. METODOLOGIJA.....</b>	<b>20</b>
2.1.1. Opis aparature za provedbu eksperimenta .....	20
2.1.2. Provedba eksperimenta .....	22
<b>2.2. Rezultati rada.....</b>	<b>28</b>
2.2.1. Utjecaj tipa turbinskog miješala na brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije u kristalizatoru s jednim miješalom.....	28
2.2.2. Utjecaj konfiguracija miješala na brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije u kristalizatoru s dvama turbinskim miješalima.....	30
2.2.3. Utjecaj tipa turbinskog miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije u kristalizatoru s jednim miješalom .....	32
2.2.4. Utjecaj konfiguracije miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije u kristalizatoru s dvama turbinskim miješalima .....	34
2.2.5. Utrošak snage miješanja u kristalizatoru s jednim i dvama turbinskim miješalima .....	36
2.2.6. Brzina nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s jednim i dvama turbinskim miješalima .....	38
<b>3. RASPRAVA .....</b>	<b>20</b>
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>20</b>
<b>5. LITERATURA .....</b>	<b>49</b>
<b>6. SIMBOLI .....</b>	<b>50</b>

**UVOD**

Kristalizacija predstavlja jednu od najstarijih jediničnih operacija u procesnom kemijskom inženjerstvu koja se provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnom obliku iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze.

Još u davnim vremenima kristalizacija se koristila za dobivanje soli iz morske vode, pri proizvodnji šećera ili boja, kao metoda uporabe vrijednih metala itd.. Do nedavno njena primjena je bila uglavnom usmjerena na proizvodnju kemikalija. Međutim, radi njene relativno jeftine opreme, lakog održavanja reakcijskoj sustava te jednostavne prilagodbe traženim zahtjevima, šaržna kristalizacija se uveliko primjenjuje u kemijskoj industriji kao separacijska metoda dobivanja finalnog produkta visoke čistoće te željenih fizikalno-kemijskih karakteristika uz male energetske utroške. Pomoću eksperimanata u šaržnom kristalizadoru moguće je, u relativno kratkom vremenu, sagledati utjecaj velikog broja procesnih varijabli na finalni produkt.

Zbog navedenih karakteristika šaržne kristalizacije, laboratorijski šaržni kristalizador uspješno se koristi za razvoj kinetičkih modela kao i za sagledavanje utjecaja pojedinih procesnih parametara na kinetiku nukleacije i rasta kristala koji direktno utječu na fizikalno-kemijske karakteristike finalnog produkta kristalizacije. Na temelju podataka dobivenih u laboratorijskom mjerilu odabiru se procesni uvjeti koji će omogućiti dobivanje se dobiti produkta željenih karakteristika. Od različitih tipova šaržnih kristalizatora najčešće se u industrijskoj praksi koristi kristalizador s kontroliranim hlađenjem.

U skladu s općeprihvaćenom Nielsenovom teorijom svaki proces kristalizacije započinje nukleacijom u prezasićenoj otopini te se nastavlja procesom rasta nastalih nukleusa, odnosno kristala. Nakon rasta slijedi tzv. starenje kristala, cijeli proces završava kada matična otopina ponovno postane zasićena.

U ovom radu će se provoditi kristalizacija hidratiziranog dinatrijevog tetraborata dekahidrata ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ) komercijalnog naziva boraks i to šaržnim postupkom uz kontrolirano hlađenje. Miješanje matične otopine odvijat će se uporabom dvaju turbinskih miješala s četiri ravne lopatice koja se nalaze na zajedničkoj osovini. Ovim radom želi se sagledati utjecaj parametara miješanja na navedeni proces. Cilj rada je ispitati utjecaj konfiguracije miješala u sustavu s jednim, a potom i s dvama turbinskim miješalima na brzinu vrtnje miješala koja osigurava stanje potpune suspenzije u sustavu, na vrijeme homogenizacije te utrošak snage miješanja.



## **1. OPĆI DIO**

## 1. 1. Operacija miješanja u kemijskom inženjerstvu

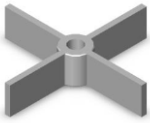
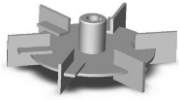



Operacija miješanja predstavlja jednu od najčešće izvođenih operacija koja se primjenjuje u procesnom kemijskom inženjerstvu. Miješanje se provodi kako bi se smanjio stupanj mehaničke, kemijske ili termičke neujednačenosti određenog sustava.

Ono se može odvijati u jednofaznim i višefaznim sustavima. Miješanje u jednofaznim sustavima predstavlja najjednostavniji oblik miješanja jer u takvim sustavima nije nazočan prijenos tvari te nije zastupljena kemijska reakcija. Primjer provedbe operacije miješanja u jednofaznom sustavu je homogenizacija mješljivih kapljevina.<sup>1</sup>

Ukoliko se miješanje izvodi u sustavima u kojima su nazočna dva agregatna stanja ili kapljevine koje nisu mješljive, tada se radi o miješanju u dvofaznim sustavima. Sustav čvrsto/kapljevito je primjer sustava u kojem su prisutna dva agregatna stanja. U takvom sustavu miješanje ima ulogu mehaničke ujednačenosti sustava tj. sprječavanje stvaranja nakupina čvrstih čestica, njihovo taloženje, odnosno plutanje te ravnomjernu raspodjelu veličina čestica u sustavu. Drugi primjer dvofaznog sustava je sustav plinovito/kapljevito. U takvom sustavu miješanje, slično kao kod nemješljivih kapljevina, ima ulogu povećanja kontaktne površine dviju faza, plina i kapljevine, te se time pospješuje prijenos tvari.

Miješanje u trofaznim sustavima još uvijek nije dovoljno istraženo. Ono predstavlja vrlo važno područje te zbog toga izaziva veliki interes znanstvenih istraživanja. Primjer takvih sustava je kristalizacija isoljavanjem te flotacija.<sup>2,3,4</sup>

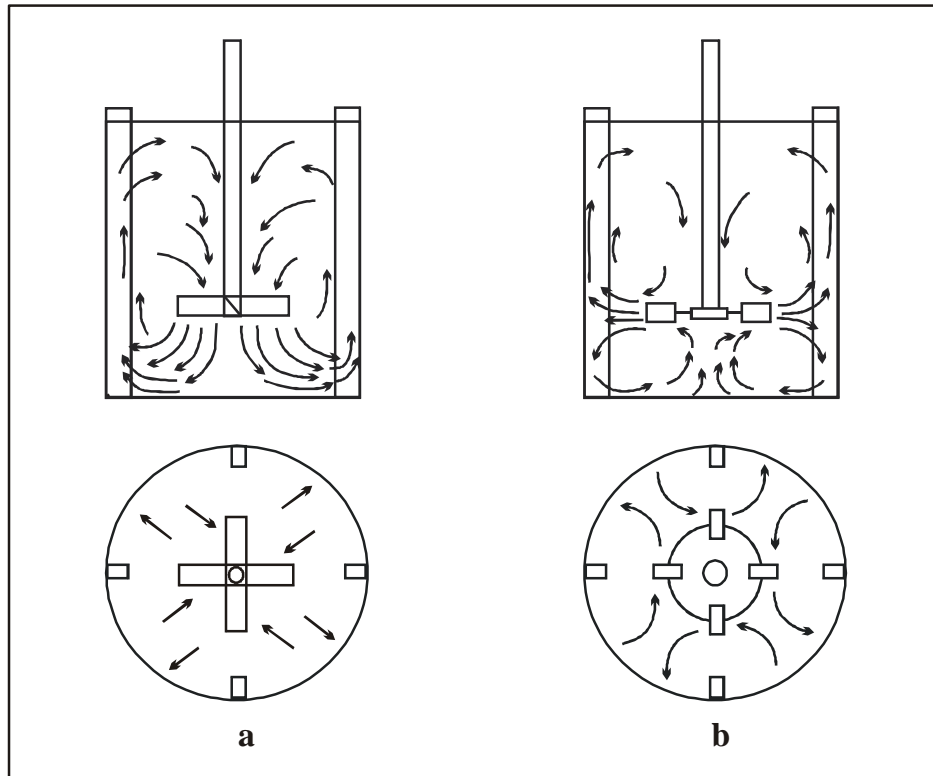
Miješanje se najčešće provodi mehaničkim uzgibavanjem u posebno dimenzioniranim posudama. Posebnu pozornost potrebno je usmjeriti na pravilan odabir mijašala jer ovisno o njihovim geometrijskim karakteristikama u posudi se razvijaju različiti tipovi cirkulacije kapljevine (*slika 1*).

Naziv miješala	Oblik miješala	Tok kapljevine
Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama		Radijalni tok kapljevine
Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina)		Radijalni tok kapljevine
Turbinsko miješalo sa zakrivljenim lopaticama		Radijalno-aksijalni tok kapljevine
Propelersko miješalo		Aksijalni tok kapljevine
Spiralno miješalo		Tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

*Slika 1. Osnovni tipovi miješala*

Miješala koja uzrokuju aksijalno strujanje (*slika 2a*), razvijaju tok kapljevine koji je paralelan s osovinom miješala. Naime, miješalo usmjerava tok kapljevine prema dnu posude. Kapljevina se potom, uz stijenku posude giba do međufazne površine kapljevine/zrak, da bi se zatim uz osovinu vratila u zonu miješala. Takav tok kapljevine razvijaju miješala s nagnutim lopaticama. Miješala koja uvjetuju radijalni tok kapljevine (*slika 2b*) „izbacuju“ kapljevinu velikom brzinom prema stijenci reaktora gdje se tok dijeli na dvije struje. Jedan dio kapljevine ide prema površini te se vraća niz osovinu u os vrtnje, dok drugi dio ide prema dnu reaktora, također uz stijenku te se vraća u os vrtnje gibajući se uz dno reaktora. Aksijalno i radijalno gibanje kapljevine pridonosi miješanju na makroskopskoj razini. Ono je bitno za ujednačavanje, odnosno homogenizaciju mješljivih kapljevina. Osim miješanja na makroskopskoj razini, kao posljedica turbulencije zbog intenzivnog miješanja unutar mase

kapljevine, istodobno se događa i miješanje na mikroskopskoj razini. Ono je zaslužno za prijenosne pojave kontrolirane unutarnjim trenjem kapljevine. Izbor tipa miješala ovisi prvenstveno o cilju miješanja, veličini posude te viskoznosti kapljevine.<sup>5</sup>



**Slika 2.** Aksijalan (a) i radijalan (b) tok kapljevine u posudi za miješanje

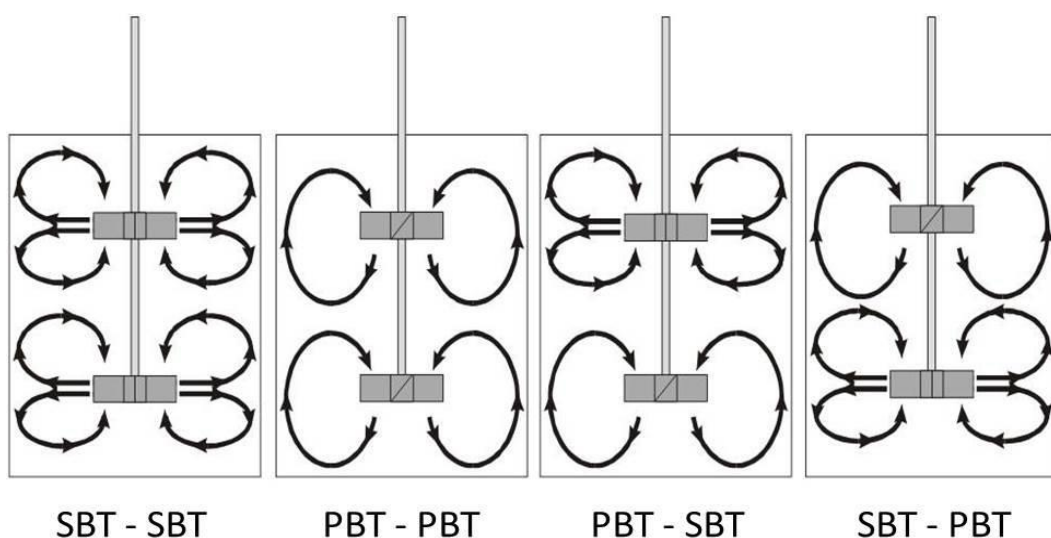
Različiti oblici gibanja kapljevine čine tzv. mehanizam miješanja koji može biti laminarni ili turbulentni. Hidrodinamičke karakteristike tih dvaju režima izrazito se razlikuju. Međutim, ne smije se zanemariti činjenica o postojanju režima strujanja koji ima karakteristike i laminarnog i turbulentnog režima tzv. prijelazno područje.

U industrijskoj praksi tok kapljevine izazvan rotacijom miješala uglavnom poprima karakteristike turbulentnog režima strujanja. To se posebno odnosi na sustave kod kojih je viskoznost kapljevine manja od 10 m Pa s. Inercijske sile omogućuju cirkulaciju kapljevine u posudi, dok je neposredno uz miješalo izražena maksimalna vrtložna difuzija.<sup>6</sup>

Uspješnost provođenja operacije miješanja ovisi o nekoliko osnovnih čimbenika. Na prvom mjestu su oblik i geometrija posude u kojoj se vrši operacija miješanja.<sup>7</sup> Posuda mora imati odgovarajući oblik koji neće omogućiti nastajanje tzv. mrtvih zona, odnosno zona reaktora u kojima će efekt miješanja biti znatno umanjen. Kod provođenja turbulentnog režima strujanja, zbog velike brzine strujanja kapljevine, dolazi do nepoželjne pojave stvaranja virova u masi kapljevine. Nastali virovi povećavaju se kontaktnu površinu kapljevine i okolnog zraka što uzrokuje površinsku areaciju. Površinska areacija znatno umanjuje učinkovitost operacije miješanja. Kako bi se ta pojava spriječila ili barem maksimalno smanjila, u posudu se ugrađuju tzv. razbijala virova čija uobičajena širina iznosi 10 - 12 % širine posude za miješanje. Važno je naglasiti kako donji dio razbijala virova mora biti izveden na načina koji minimalno remeti cirkulaciju kapljevine u posudi za miješanje.

Kod standardnih konfiguracija miješalica sugerira se da visina stupca kapljevine koja se miješa bude jednaka promjeru posude za miješanje ( $H = T$ ), dok bi promjer miješala trebao odgovarati trećini promjera posude ( $D = 1/3 T$ ). Ukoliko je omjer  $H/T$  veći od 1,2 tada se nameće potreba uvođenja dodatnog miješala na zajedničku osovinu.

Uvođenje drugog miješala u sustav značajno mijenja hidrodinamiku unutar reaktorskog volumena kao što je vidljivo na *slici 3*. Hidrodinamičke karakteristike sustava ovise o brzini vrtnje i tipu miješala te udaljenosti između dvaju miješala, odnosno o udaljenosti donjeg miješala od dna posude.



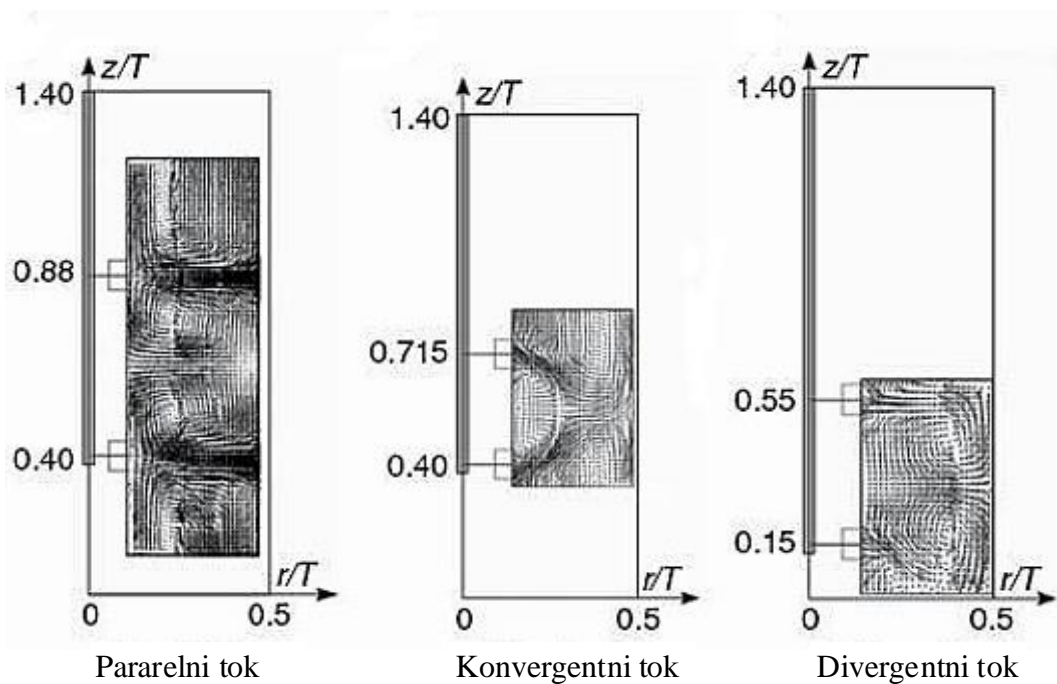
*Slika 3. Tokovi fluida u sustavu s dvama miješalima*

Uslijed postojanja dvaju tokova kapljevine razvijenih od pojedinih miješala, u sustavu može doći do njihove interakcije što se odražava na ukupni tok kapljevine. Ovisno o udaljenosti dvaju miješala, razlikuju se tri vrste stabilnih ukupnih tokova kapljevine (slika 3):

- *paralelni tok* koji se javlja ukoliko je razmak između miješala veći od njihovog promjera. Zbog „dovoljne“ udaljenosti između miješala, razvijeni tokovi su potpuno neovisni jedan o drugome te u tom slučaju ne dolazi do interakcije između tokova.

- *konvergentni tok* koji se u sustavu javlja ukoliko je razmak između tokova manji od njihova promjera. U tom slučaju dolazi do interakcije razvijenih tokova uzrokovane blizinom dvaju miješala.

- *divergentni tok* koji je uzrokovan maloj udaljenošću donjeg miješala od dna posude. Tok donjeg miješala se ne uspijeva u potpunosti razviti zbog blizine dna posude, a istovremeno je njegov utjecaj na gornje miješalo vrlo slab.<sup>8</sup>



*Slika 4. Stabilni tokovi kapljevine u sustavu s dvama miješalima*

### 1. 1. 1. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito

Postupak suspendiranja krutih čestica u kapljevitoj fazi se primjenjuje u brojnim operacijama koje imaju izuzetan značaj u procesnom kemijskom inženjerstvu. Tipični primjeri takvih operacija su procesi otapanja, kristalizacije, precipitacije, zatim procesi suspendiranja ion-izmjenjivačkih smola, polimerizacije itd. Čvrsta faza u takvim sustavima može biti prisutna kao element koji direktno ne sudjeluje u reakciji, međutim isto tako postoji niz operacija u kojima čvrsta faza predstavlja osnovni element koji sudjeluje u fizikalnim i/ili kemijskim promjenama.<sup>9</sup>

Suspendiranje se najčešće provodi s česticama čija je gustoća veća od gustoće kapljevine što rezultira sedimentacijom čestica prije početka miješanja. U takvom slučaju miješanje ima ulogu podizanja sedimentirajućih čestica s dna posude te omogućiti njihovo neprestano gibanje u reaktorskom volumenu.

Različiti industrijski procesi zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspendiranog sustava. Prema osnovnim karakteristikama stanja, suspendirane čestice se mogu nalaziti u četiri osnovna stanja suspenzije:<sup>11,12</sup>

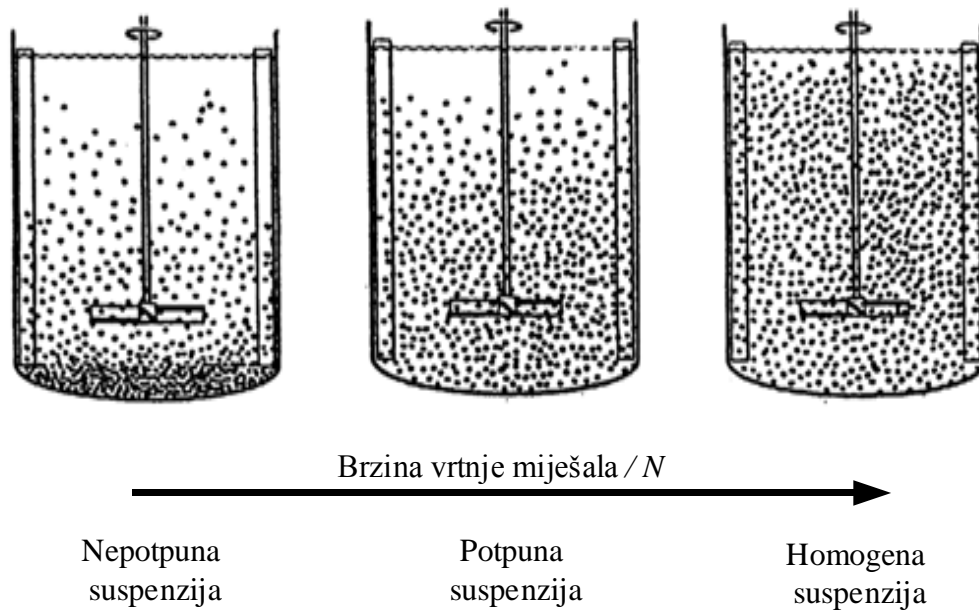
- *stanje nepotpune suspenzije* karakterizira pojava nakupina na dnu posude za miješenje. Bitno je naglasiti kako sadržaj tih nakupina ne raste s vremenom.

- *stanje potpune suspenzije* predstavlja stanje kod kojeg se sve čestice nalaze u stanju gibanja u masi kapljevine. Pri tome ni jedna čestica ne ostaje duže od jedne ili dvije sekunde na dnu posude. Za postizanje tog stanja potrebno je nariniti kritičnu brzinu vrtnje,  $N_{JS}$  (eng. *just suspended*), koja osigurava maksimalnu kontaktnu površinu između čestica i kapljevine. Zbog toga je od velike važnosti kod procesa u kojima prijenos tvari ima značajnu ulogu.

Za određivanje stanja potpune suspenzije najčešće se koriste općeprihvaćene vizualne metode. Zwietering<sup>13</sup> smatra da se stanje potpune suspenzije postiže pri brzinama vrtnje miješala pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od jedne ili dvije sekunde. Nedostatak ovog kriterija je ograničavanje na promatranje isključivo dna posude. Stoga Einkenkel i Mersmann<sup>14</sup> predlažu drugu metodu po kojoj se stanje potpune suspenzije postiže kada se oblak suspendiranih čestica podigne na visinu 90% visine stupca kapljevine ( $0,9 H$ ).<sup>15</sup>

• *stanje intermedijalne suspenzije* predstavlja stanje suspenzije u kojoj se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu posude čak ni u onom kratkom vremenu predviđenom za stanje potpune suspenzije. Takvi uvjeti se najčešće zahtijevaju kod procesa gdje postoji izražena mogućnost aglomeracije čestica (npr. plimerizacijski procesi).

• *stanje homogene suspenzije* je postignuto ukoliko je koncentracija čvrstih čestica te raspodjela veličina tih čestica ista u cijelom volumenu posude u kojoj se odvija suspendiranje. Brzina vrtnje miješala za postizanje stanja homogene suspenzije,  $N_{JH}$ , mnogo je veća nego li  $N_{JS}$  što uzrokuje i veći utrošak snage. Dakle radi se o graničnom stanju koje je vrlo teško ostvarivo. Moguće ga je realizirati, ako se radi o malim koncentracijama suspenzije kod kojih promjer čvrstih čestica jako malen. Stanje homogene suspenzije (ili stanje vrlo blizu tome) obično se zahtijeva kod kontinuiranih procesa gdje koncentracija i raspodjela čestica u miješalici i izlaznom toku mora biti ista.



*Slika 5. Osnovna stanja suspenzije*



### 1. 1. 2. Vrijeme homogenizacije

Vrijeme homogenizacije (eng. *mixing time*) predstavlja jedan od bitnijih parametara pri odabiru odgovarajuće konfiguracije sustava za miješanje. S tim podatkom, u kombinaciji s podatkom o snazi miješanja, moguće je uspoređivati učinkovitost pojedinih tipova miješala i dobiti korisne informacije o srednjem toku kapljevine u miješalici.

Vrijeme homogenizacije najčešće se definira kao vremenski period potreban da se u sustavu u kojem se provodi miješanje postigne određeni stupanj homogenosti. Eksperimentalno je utvrđeno da je vrijeme homogenizacije funkcija fizikalnih karakteristika kapljevine, radnih uvjeta te geometrije sustava:

$$t_m = f(\rho_L, \mu_L, N, g, D, T, \text{ostali geometrijski omjeri}) \quad (1)$$

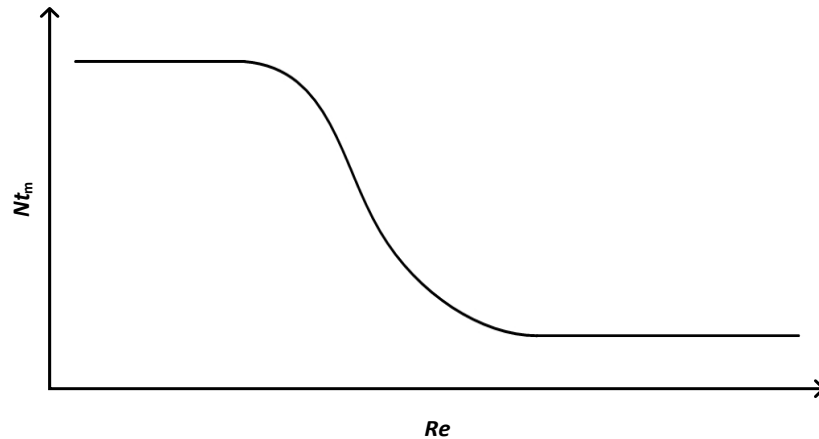
Provedbom dimenzijske analize uvodi se bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije,  $N \cdot t_m$ , koje je funkcija radnih uvjeta i geometrijskih omjera sustava:

$$N \cdot t_m = f\left(Re, Fr, \frac{T}{D}, \frac{c}{D}, \frac{H}{D}, \text{ostali geometrijski omjeri}\right) \quad (2)$$

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

$$N \cdot t_m = f(Re, \text{geometrijski omjeri}) \quad (3)$$

Bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije poprima konstantne vrijednosti u izrazito laminarnom i izrazito turbulentnom području (*slici 6*) što ukazuje da u tim područjima  $N \cdot t_m$  ovisi isključivo o geometriji sustava.



*Slika 6. Opći izgled krivulje ovisnosti bezdimenzijskog vremena miješanja o Reynoldsovoj značajci*

### 1. 1. 3. Snaga miješanja

Utrošak snage za pogon miješala, tzv. snaga miješanja, jedan je od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje. Ona predstavlja energiju koja se preko miješala dovodi u sustav. Eksperimentalno je utvrđeno da snaga miješanja ovisi o brzini vrtnje miješala,  $N$ , promjeru miješala  $D$ , gustoći kapljevine  $\rho_L$  i gravitacijskom ubrzanju  $g$  te se ona i prikazuje kao funkcija tih varijabli:<sup>16,17</sup>

$$P = f(N, D, \rho_L, g) \quad (4)$$

Dimenzijskom analizom dolazi se do korelacije:

$$N_P = K \cdot Re_m^m \cdot Fr_m^n \quad (5)$$

gdje je:  $N_P = \frac{P}{\rho_L \cdot N^3 \cdot D^5}$  značajka snage miješala,  $K$  konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava,  $Re_m = \frac{\rho_L \cdot N \cdot D^2}{\mu_L}$  modificirana Reynoldsova značajka u kojoj je karakteristična veličina promjer miješala, a kao brzina figurira obodna brzina,  $v = N \cdot D$ , dok je  $Fr_m = \frac{D \cdot N^2}{g}$  modificirana Froudova značajka.

Radi zgodnijeg prikazivanja odnosa bezdimenzijskih značajki, jednačba (5) se prikazuje na slijedeći način:

$$\frac{N_P}{Fr_m^n} = \phi = K \cdot Re_m^m \quad (6)$$

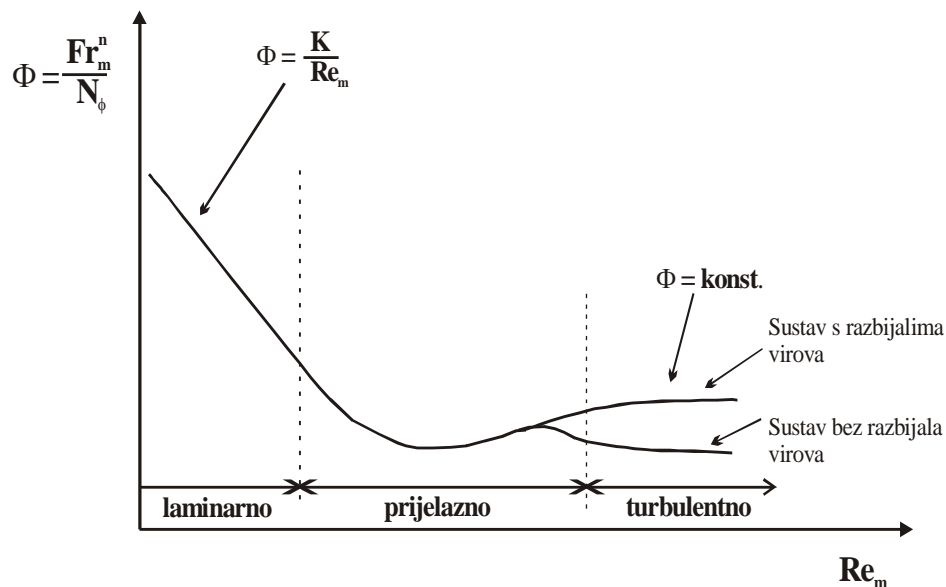
gdje je  $\phi$  predstavlja značajku funkcije snage.

Ukoliko u sustavu postoje razbijala virova, odnosno ukoliko ne dolazi do stvaranja virova. Utjecaj sile teže je zanemariv pa je vrijednost  $Fr_m^n = 1$ . Jednačba (6) tada poprima slijedeći oblik:

$$N_P = \phi = K \cdot Re_m^m \quad (7)$$

U tom slučaju značajka funkcije snage je jednaka značajki snage kao što je vidljivo na grafu (slika 7).

Grafički prikaz ovisnosti značajke funkcije snage o Reynoldsovoj značajki naziva se „krivulja snage“. Svakom tipu miješala te svakoj geometrijskoj konfiguraciji odgovara određena krivulja snage. Ukoliko u literaturi ne postoji odgovarajuća krivulja snage, nužno je provesti eksperimentalna ispitivanja i „snimiti“ krivulju za tu geometriju.



Slika 7. Primjer krivulje snage

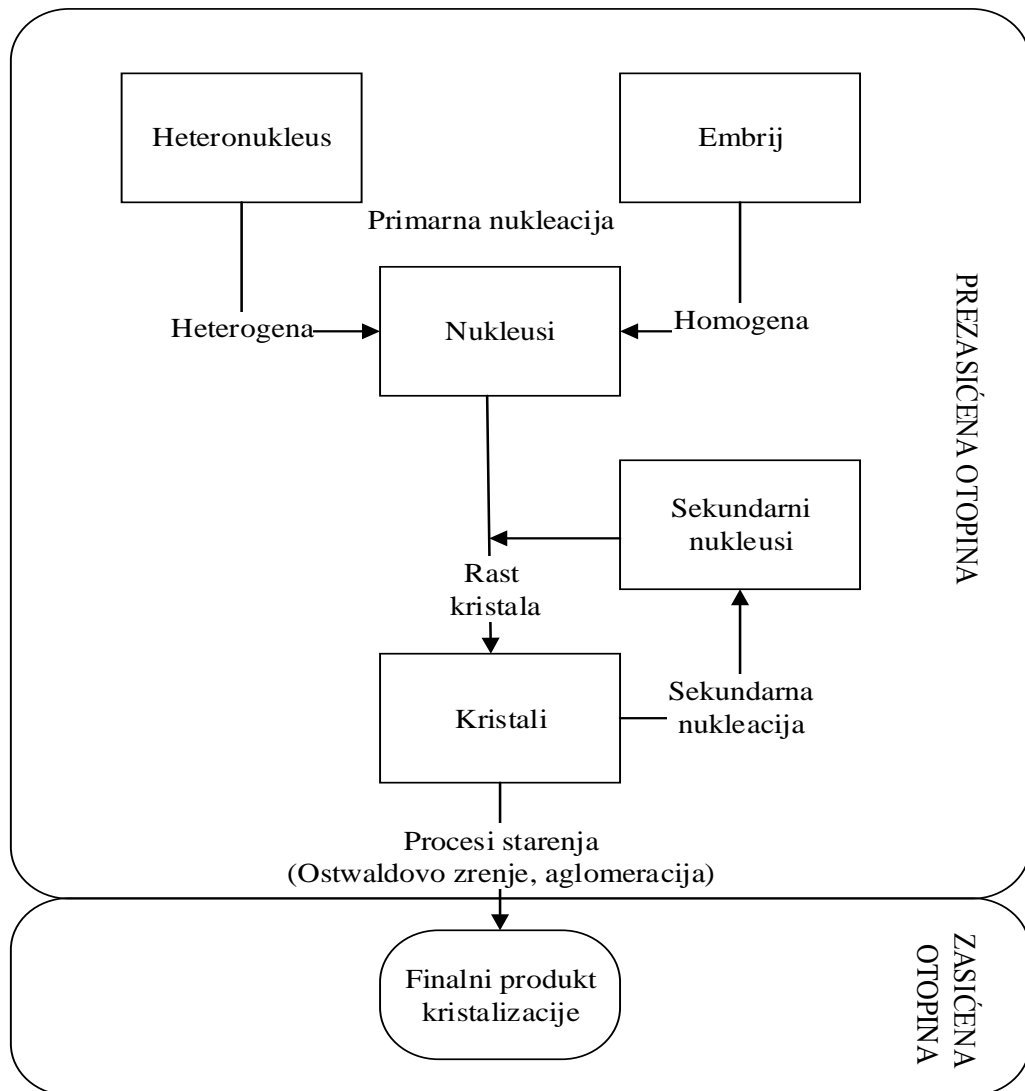
## 1. 2. Kristalizacija

Kristalizacija predstavlja jednu od najstarijih jediničnih operacija u procesnom kemijskom inženjerstvu pomoću koje se čvrsta faza u kristalnom obliku izdvaja iz kapljevite, plinske ili amorfne čvrste faze. Primjenjuje se u kemijskoj i srodnim industrijama za pročišćavanje finalnih produkata određenih procesa, pri proizvodnji kemikalija ili kao metoda uporabe vrijednih metala.<sup>18</sup>

Da bi došlo do kristalizacije sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti. Prezasićenost se može postići slijedećim metodama:

- hlađenjem otopine soli čija topljivost raste s porastom temperature,
- isparavanjem otapala,
- vakuum kristalizacijom koja u biti predstavlja kombinaciju dvaju već spomenutih postupaka,
- isoljavanjem tj. dodavanjem drugih tvari koje sadržavaju zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- dodavanjem manje djelotvornog otapala koje je mješljivo s primarnim otapalom,
- kemijskom reakcijom.<sup>19</sup>

Proces kristalizacije odvija se u reaktorskim sustavima tzv. kristalizatorima i to kroz nekoliko međufaza. Prema općeprihvaćenom Nielsenovom shemim<sup>21</sup> taložnih procesa (*slika 8*) svaki proces kristalizacije započinje nukleacijom u prezasićenoj otopini. Proces se nastavlja rastom nastalih nukleusa, a kako se nastali nukleusi i novonastali kristali nalaze još uvijek u prezasićenoj otopini proces se nastavlja starenjem kristala. Rast, odnosno starenje kristala se odvija sve dok se u sustavu ponovno ne uspostavi ravnotežno stanje, odnosno zasićena otopina.

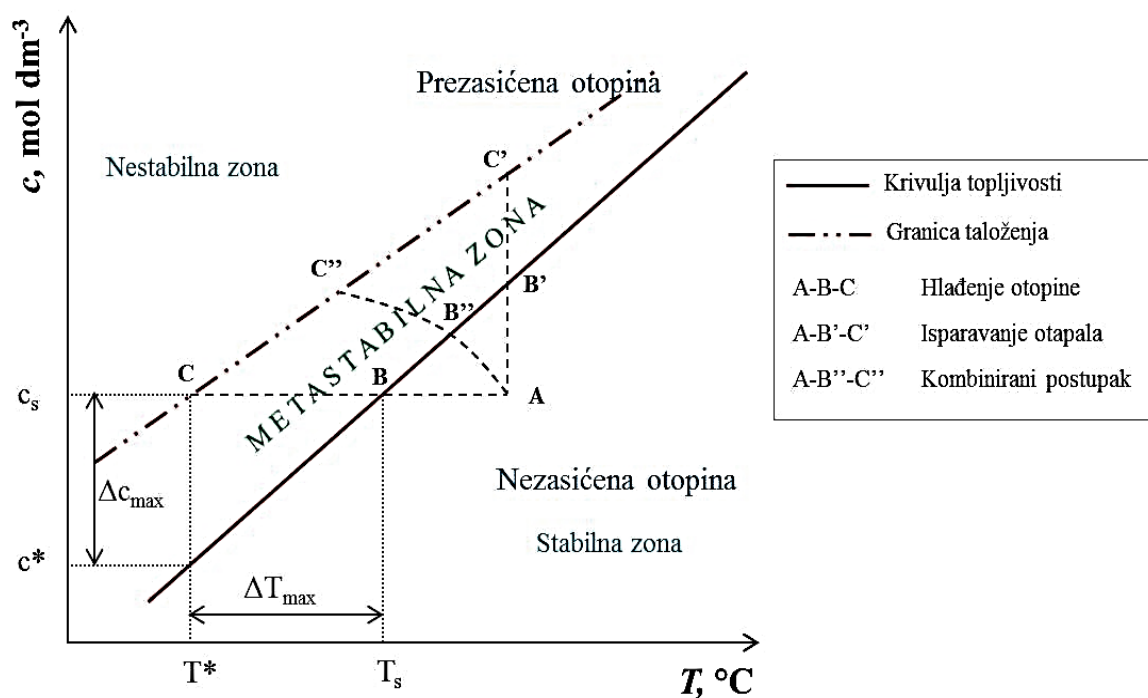


Slika 8. Nielsenova shema mehanizma kristalizacije

### 1. 2. 1. Nukleacija

Nukleacija predstavlja prvi, često energetski najzahtjevniji korak u izdvajanju čvrste faze iz prezasićene otopini. Kao što je ranije rečeno, prezasićena otopina predstavlja nestabilan sustav te se takav nestabilan sustav uravnoteži izdvajanjem klastera koji nakon kritične veličine prelaze u čvrste jedinice tzv. nukleuse.<sup>22</sup> Međutim, postoji područje prezasićenosti u kojem je vrlo mala vjerojatnost da će doći do nukleacije. To područje naziva se metastabilna zona (slika 9). Ona je omeđena dvjema krivuljama: krivuljom topljivosti i

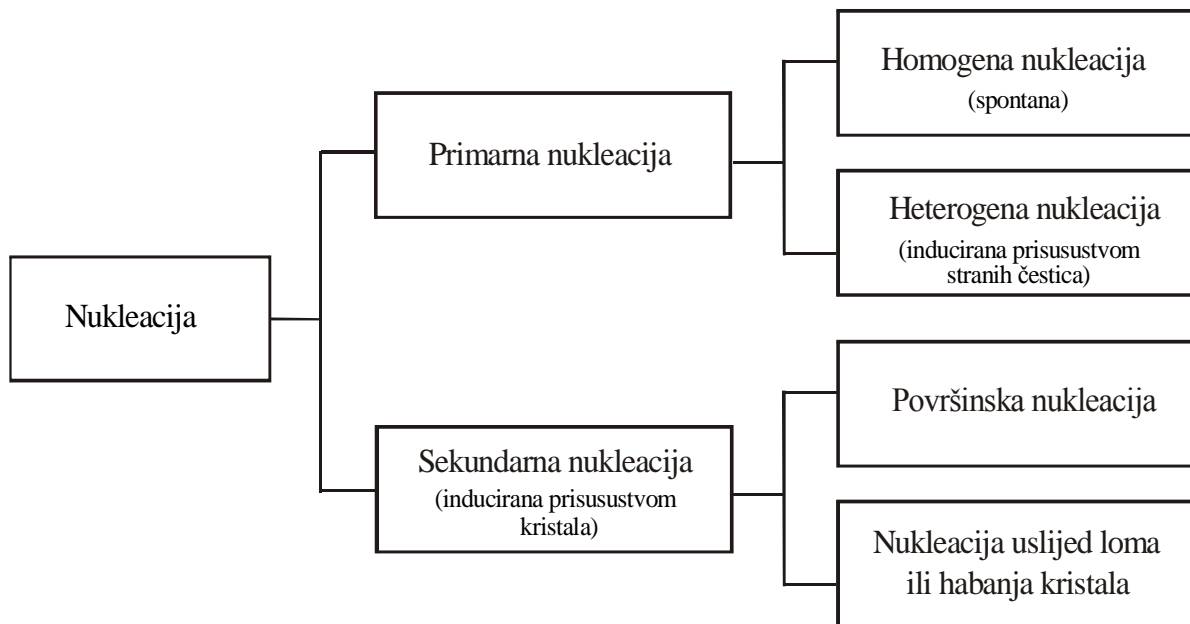
granicom taloženja. Područje desno od krivulje topljivosti predstavlja stabilan sustav, nezasićenu otopinu, dok je u područje lijevo od krivulje topljivosti nestabilan sustav, prezasićena otopina. Nukleacija, dakle, započinje tek kada se postignu određeni temperaturni i koncentracijski uvjeti definirani granicom taloženja.



**Slika 9.** Shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito

Nukleacija može biti primarna ili sekundarna. Ukoliko dolazi do nukleacije uvjetovane samo promjenom temperature i/ili koncentracije matične otopine, tada se radi o primarnoj nukleaciji. Ona može biti homogena ili heterogena. Do homogene nukleacije će doći ukoliko se prekorači kritična vrijednost prezasićenosti te dolazi do sudara iona i molekula čija je posljedica formiranje prvih nukleusa. Ukoliko su u sustavu nazočne „strane“ čestice one će smanjiti energiju potrebnu za početak nukleacije.

Sekundarna nukleacija inicirana je prisustvom kristala koji mogu biti namjerno dodani u sustav ili mogu nastati uslijed mehaničkog djelovanja unutar kristalizatora

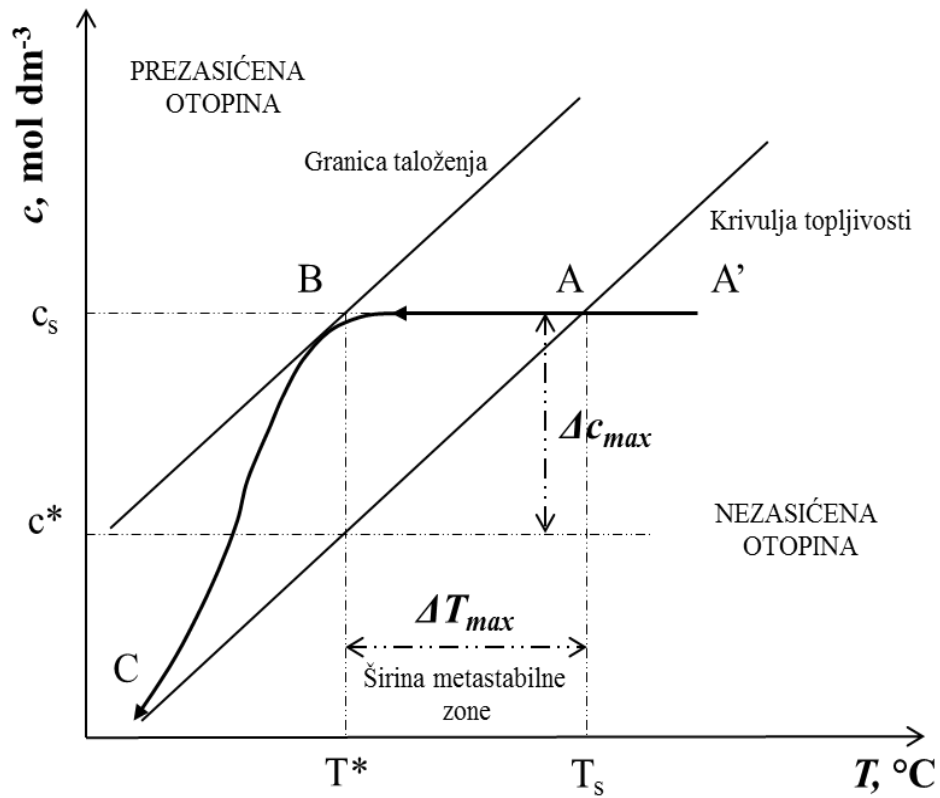


*Slika 10. Osnovni mehanizmi nukleacije*

### 1. 2. 2. Rast kristala i sekundarni procesi

Nakon formiranja nukleusa pod utjecajem pokretačke sile kristalizacije, prezasićenosti, dolazi do ugradnje iona ili molekula iz prezasićene otopine u kristalnu rešetku. Taj dio procesa kristalizacije poznat je pod nazivom rast kristala.<sup>22,23</sup> Rast kristala, odvija se sve dok se u sustavu ponovno ne uspostavi ravnotežno stanje. Ukoliko se proces rasta kristala promatra kroz fazni dijagram čvrsto/kapljevito, on se odvija u području od granice taloženja do krivulje topljivosti, u metastabilnoj zoni (*slika 11*).

Sve dok se nastali kristali nalaze u matičnoj otopini, na njih djeluju različiti procesi koji im uzrokuju dodatne fizičke i kemijske promjene čija je posljedica smanjenje slobodne energije sustava. Sekundarni kristalizacijski procesi koji mogu djelovati na već nastali kristal su: rekristalizacija, dozrijevanje, agregiranje, aglomeriranje, koagulacija te inkludiranje. Navedene promjene objedinjene su zajedničkim nazivom „starenje taloga“.

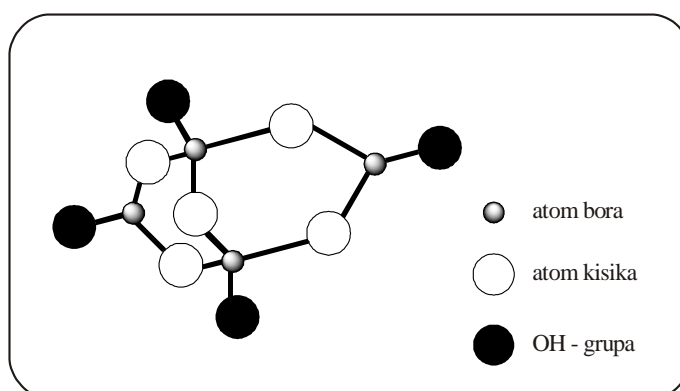


*Slika 11. Promjena koncentracije soli tijekom šaržne kristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja*



### 1. 3. Dinatrijev tetraborat dekahidrat

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ ) je kompleksna hidratizirana sol popularnog naziva boraks. Specifičnost njegove strukture je prisutnost aniona sastavljenog od  $\text{BO}_3^-$  i  $\text{BO}_4^-$  grupa.<sup>24</sup> Naziv boraks potječe od arapske riječi „*buraq*“ čije je značenje bijel.



Slika 12. Struktura iona  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

Boraksa je moguće pronaći u prirodi i to prvenstveno u koritima isparenih jezera. Takva jezera nastaju u bezvodnim područjima slijevanjem voda s obližnjih planina tijekom kišnih razdoblja. Zbog visoke koncentracije bora u takvim vodama, dolazi do formiranja kristalne rešetke boraksa i drugih minerala bora.<sup>25</sup>

Danas boraks ima veoma široku primjenu kako u domaćinstvu, tako i u industriji.<sup>26,27</sup> Neophodan je dodatak deterdžentima, fungicidima, herbicidima, dezinfekcijskim sredstvima, dok se u industriji koristi kao pufer u raznim procesima, disperzijsko sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše vrenje, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova u cilju zaštite metala od korozije itd. Posebnu ulogu borati imaju u industriji stakla. Naime, oni modificiraju strukturu stakla čineći ga mehanički, kemijski i termički otpornijim. Njegove fizikalne karakteristike prikazane su u *tablici 1*.

<i>Oblik</i>	Kristaličan
<i>Boja / sjaj</i>	Proziran do bijel / staklast
<i>Prozirnost</i>	Potpuno proziran do zamućen
<i>Kristalni sustav</i>	Monoklinski
<i>Talište</i>	75 ° C
<i>Vrelište</i>	320 ° C
<i>pH otopine</i> ( $T_S = 20\text{ °C}$ )	9,2
<i>Relativna gustoća</i>	1,7
<i>Tvrdoća</i>	2 - 2,5
<i>Ploha cijepanja</i>	Izvrсна u jednom smjeru
<i>Okus</i>	Slatko-lužnati
<i>Miris</i>	Bez mirisa
<i>Tlak para pri</i> 20 ° C	Zanemariv

**Tablica 1.** Fizikalne karakteristike boraksa

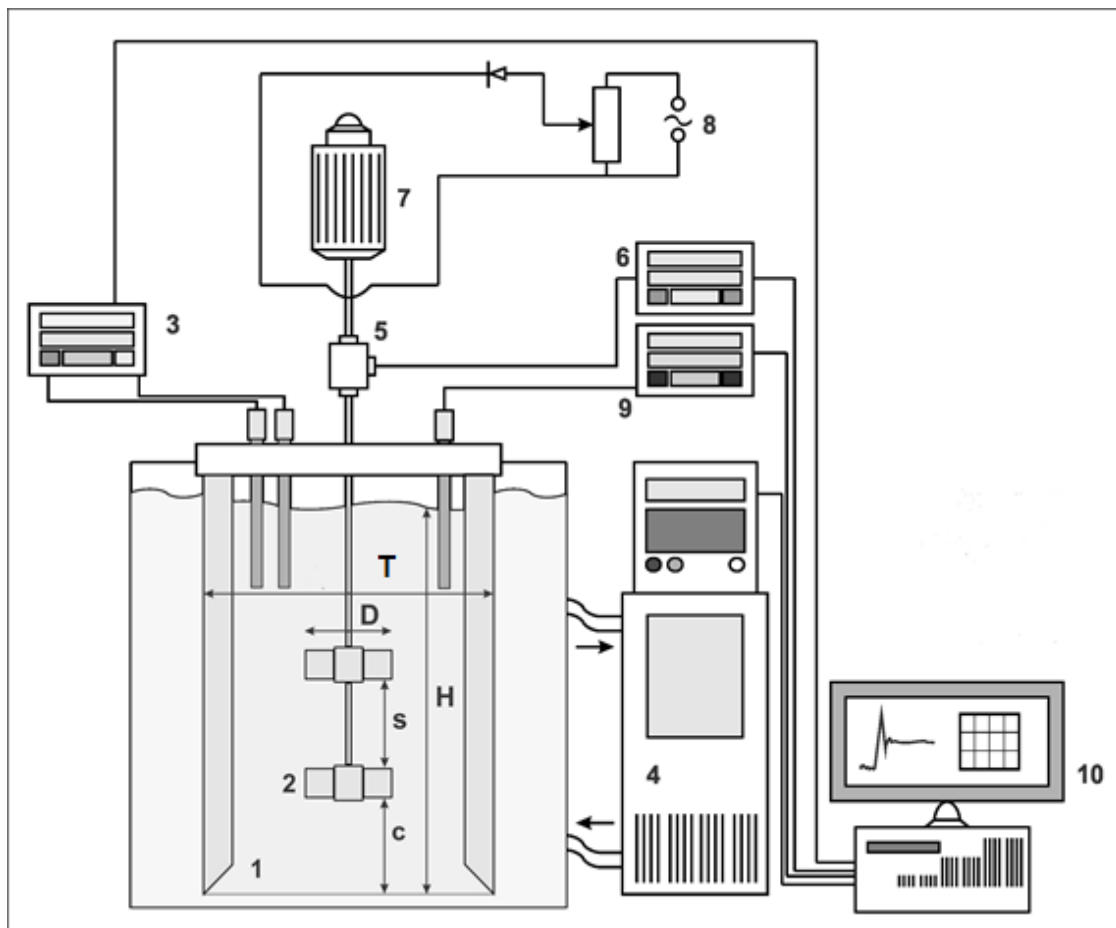
Za komercijalnu primjenu boraks se uobičajeno dobiva postupkom šaržne kristalizacije rude tinkala ili kontinuiranim postupkom kristalizacije u vakuum kristalizatorima iz rude kernita. Danas je njegov najveći proizvođač SAD, zahvaljujući prvenstveno velikim prirodnim nalazištima u Kaliforniji kao što su Trona, Boron i Dolina smrti. SAD podmiruje 43% svjetskih potreba za tim mineralom. Međutim, osim u SAD-u, velika nalazišta boraksa se nalaze u i Andama, Turskoj te Kini.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. METODOLOGIJA

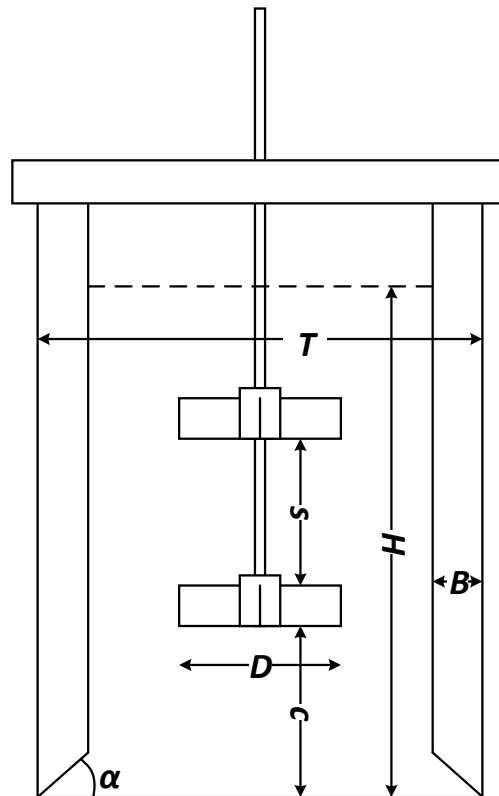
### 2.1.1. Opis aparature za provedbu eksperimenta

Utjecaj parametara miješanja na vrijeme homogenizacije i brzinu nukleacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata u šaržnom kristalizadoru postupkom kontroliranog hlađenja ispitan je u aparaturu prikazanoj na slici 13.



*Slika 13. Aparatura za provedbu šaržne kristalizacije hlađenjem. 1. kristalizador; 2. miješala; 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*

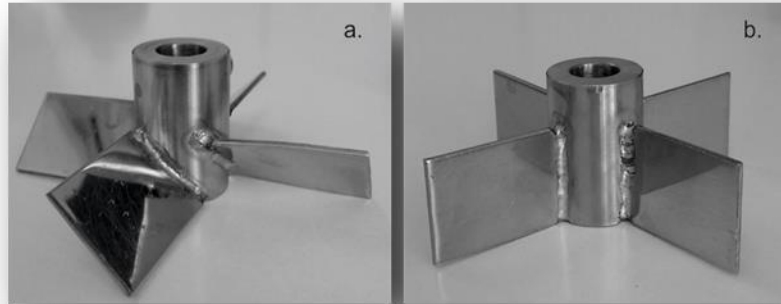
Osnovni dio aparature je kristalizator ravnog dna volumena  $15 \text{ dm}^3$ . Kristalizator se nalazi u termostatoranoj kupelji te je na taj način omogućena provedba postupka kontroliranog hlađenja. Kristalizator i termostatorana kupelj izrađeni su od pleksiglasa kako bi bilo moguće vizualno pratiti stanje unutar kristalizatora. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora prikazane su na slici 14.



Slika 14. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora

U kristalizatoru su ugrađena četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $B = 0,1 T$ ), smještenih pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenku kristalizatora. Dna razbijala su izvedena pod kutom od  $45^\circ$  kako bi se omogućila neometana cirkulacija matične otopine.

Miješanje otopine se provodilo s dva tipa turbinskih miješala s četiri lopatice. Miješala s četiri ravne lopatice, čiji je akronim SBT (*eng. straight blade turbine*), razvijaju u kristalizatoru radijalni tok kapljevine, dok miješala s nagnutim lopaticama pod kutom od  $45^\circ$  tzv. PBT miješala (*eng. pitch blade turbine*) u sustavu generiraju aksijalni tok (slika 15).



**Slika 15.** Tipovi turbinskih miješala s četiri lopatice  
(a. PBT tip miješala; b. SBT tip miješala)

Osnovne geometrijske karakteristike korištenih miješala odgovarale su standardnoj Rushtonovoj konfiguraciji. Tijekom eksperimenta omjer visine stupca kapljevine,  $H$ , i promjera kristalizatora,  $T$ , iznosio je  $H/T = 1,3$ . Taj omjer zahtijevao je uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu. Međusobna udaljenost dvaju miješala,  $s$ , bila je konstantna ( $s/D = 1$ ), isto kao i udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora ( $c/D = 1$ ). Sva mjerenja odvijala su se pri brzinama vrtnje miješala koja je u kristalizatoru osiguravala stanje potpune suspenzije ( $N = N_{JS}$ ).

### 2.1.2. Provedba eksperimenta

#### • Određivanje brzine vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije

Sva ispitivanja u ovome radu provedena su pri brzinama vrtnje miješala koja u sustavu, tijekom kristalizacije, osiguravaju stanje potpune suspenzije. Iznimka su ispitivanja koja se odnose na sagledavanje utjecaja brzine vrtnje dvaju miješala na ispitivane veličine. Ove brzine ovise ne samo o veličini i gustoći kristala boraksa, njihovoj masi, nego 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  $275 \mu\text{m}$  (klase  $250 < x < 300 \mu\text{m}$ ).

U cilju određivanja brzine miješanja koja će se primjenjivati u ispitivanim konfiguracijama kristalizatora, određivana je brzina vrtnje miješala pri kojoj se postiže suspendiranje i 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:

$$m_{teorijsko} = V \cdot (C_0 - C_f) \cdot M_s \quad (8)$$

gdje  $V$  predstavlja volumen matične otopine,  $C_0$  koncentraciju zasićene matične otopine na početku procesa kristalizacije,  $C_f$  koncentraciju zasićene matične otopine na kraju procesa kristalizacije, a  $M_s$  molarnu masu kristalizirajuće soli.

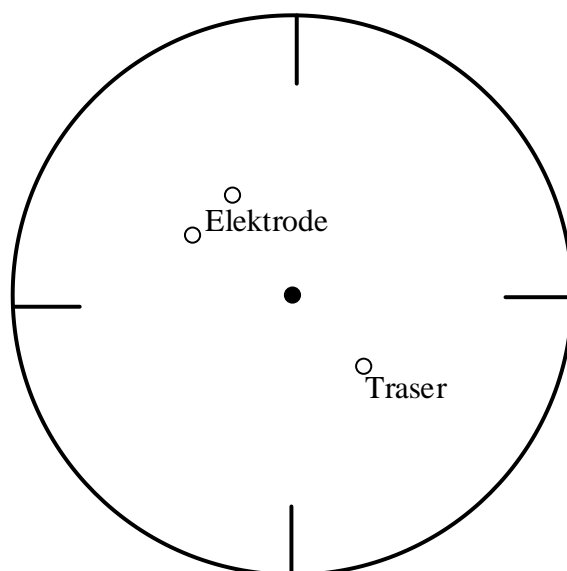
Stanje potpune suspenzije kristala tj. minimalna brzina vrtnje dvaju miješala potrebna za postizanje tog stanja,  $N_{JS}$ , određivano je vizualnim Zweitteringovim kriterijem. Taj kriterij definira stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica kao i brzinu vrtnje miješala pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude dulje od jedne do dvije 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 kristalizatorskom sustavu izvršena su ispitivanja utjecaja parametara miješanja na vrijeme homogenizacije. Ispitivanja su provedena koristeći destiliranu vodu koja na radnoj temperaturi ima fizikalne karakteristike gotove indentične otopini boraksa ( $\rho = 999 \text{ kg m}^{-3}$ ;  $\mu = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ ).

Određivanje vremena homogenizacije provedeno je trenutnim 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. Mjerena je promjena potencijala uzrokovana promjenom koncentracije natrijevih iona u otopini koristeći  $Na$ -ion selektivnu elektrodu. Traser je injektiran neposredno ispod površine kontinuirane faze uvijek na istu poziciju (polovina udaljenosti između osi miješala i stjenke posude, između dva

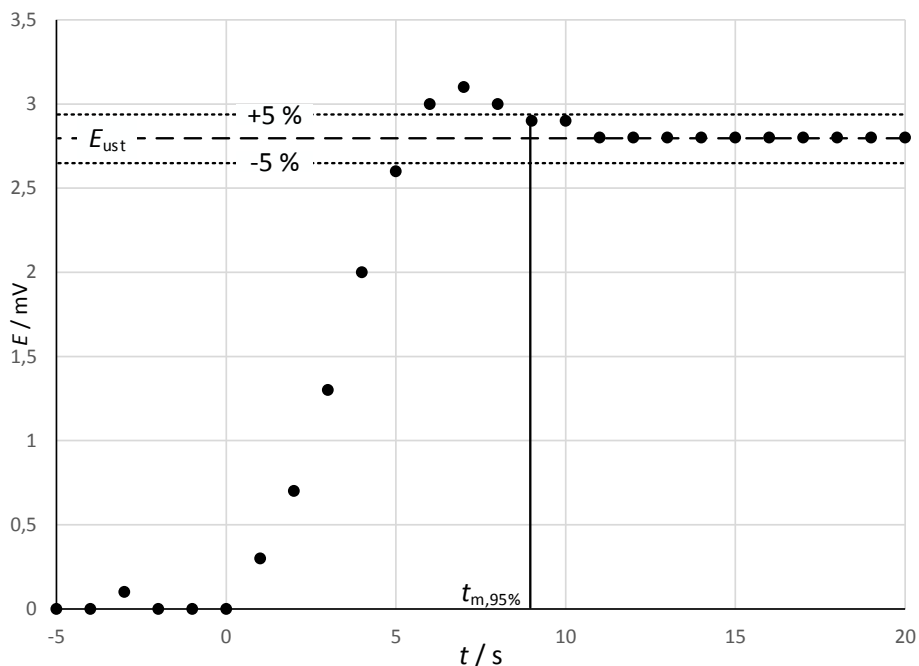
razbijala virova). Istu poziciju je imala i *Na*-ion selektivna elektroda, ali na suprotnoj strani posude (slika 16). Sva mjerenja izvršena su najmanje pet puta, te je kao konačni rezultat korištena srednja vrijednost tih mjerenja.



**Slika 16.** Položaj traser i elektroda pri određivanju vremena homogenizacije

Za početnu točku određivanja vremena homogenizacije uzeto je vrijeme uvođenja traser u posudu za miješanje. Mjerenja su provođena do stabilizacije signala tj. do odstupanja potencijala od  $\pm 5\%$  od njegove konačne, ustaljene vrijednosti. Izmjereno vrijeme homogenizacije predstavlja vrijeme potrebno sustavu za postizanje 95 %-ne izmiješanosti (slika 17).



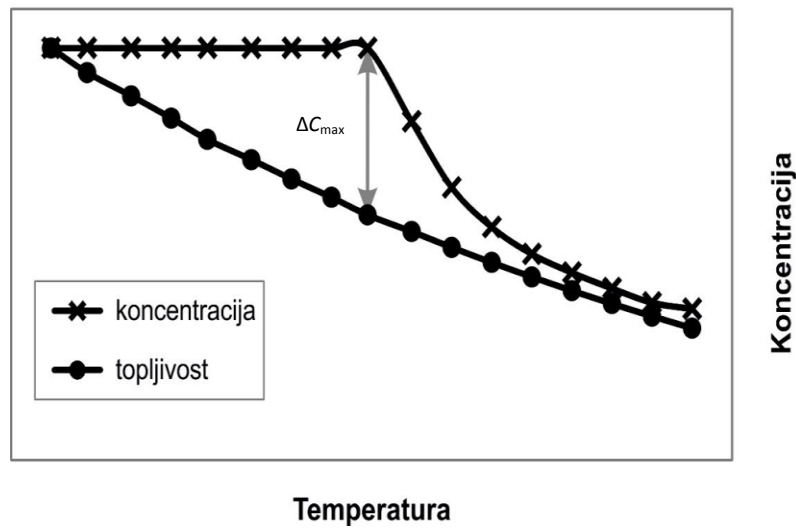


**Slika 17.** Određivanje vremena homogenizacije

#### • Provedba kristalizacije boraksa

Zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala čistoće p.a. u ultračistoj vodi ( $\kappa = 0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksum masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti boraksa pri datoj temperaturi. Zasićena otopina je filtrirana kroz stakleni sinter-lijevak čiji je otvor pora iznosio od 10 do 16  $\mu\text{m}$  (N° 4). Tako filtrirana otopina uvođila se u kristalizator te nakon ponovnog ustaljenja temperature zasićenja i konstantnog potencijala  $\text{Na}$ -ion selektivne elektrode, hladila do 14 °C konstantnom brzinom hlađenja ( $b = 6 \text{ °C h}^{-1}$ ). 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 su, uz korištenje baždarne krivulje, poslužili za određivanje koncentracije otopine tijekom procesa.

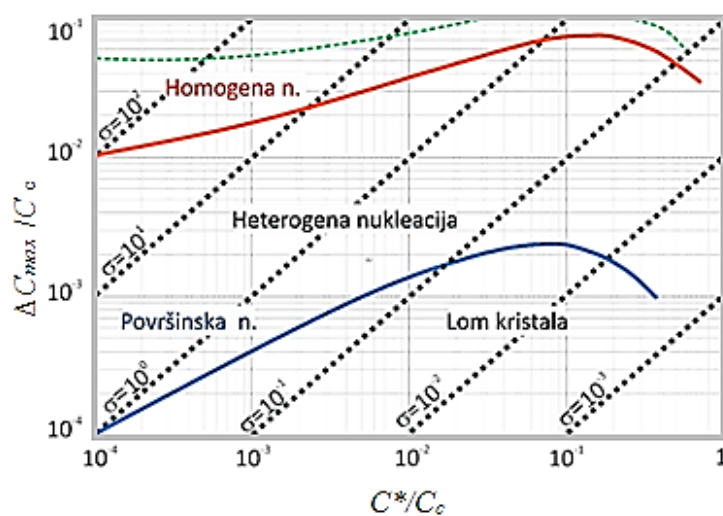
Širina metastabilne zone određena je općeprihvaćenom vizualnom metodom koja podrazumijeva promatranje otopine i određivanje temperature pri kojoj se javljaju prvi vidljivi nukleusi. Obzirom da je temperatura, ali i koncentracija matične otopine kontinuirano mjerena u procesu, bilo je moguće za temperaturu pri kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi odrediti i koncentraciju matične otopine u točki nukleacije (slika 18).



Slika 18. Određivanje vrijednosti maksimalne prezasićenosti matične otopine,  $\Delta C_{max}$

#### • Određivanje brzine nukleacije

Da bi se odredila brzina nukleacije neophodno je prije toga odrediti mehanizam kojim se ona odvija. 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,  $\Delta C_{max}/C_c$  (slika 19).



Slika 19. Mersmannov kriterij za određivanje dominantnog mehanizma nukleacije

Polazeći od izraza za brzinu nukleacije kojeg daje klasična teorija nukleacije, te pretpostavke da brzina primarne nukleacije ovisi o koeficijentu difuzije,  $D_{AB}$ , topljivosti soli,  $C^*$ , množinskoj gustoći kristala,  $C_c$ , i stupnju zasićenosti,  $S$ , Mersmann i suradnici izvide izraz kojim definiraju brzinu primarne homogene nukleacije, a koji je korišten i u ovom radu:

$$B_{het} = 0,965\varphi_{het} \frac{D_{AB}}{d_m^5} \left(\frac{\Delta C_{max}}{C_c}\right)^{\frac{7}{3}} \sqrt{f_{het} \ln \frac{C_c}{C^*}} e^{\left\{-1,19 \frac{(\ln \frac{C_c}{C^*})^3}{(v \ln S)^2}\right\}} \quad (9)$$

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

$$d_m = \left(\frac{1}{C_c N_A}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

Dok je faktor korelacije u izrazu (9),  $\varphi_{het}$ , iznosio 0,1.

U izrazu (10)  $k$  predstavlja Boltzmanovu konstantu,  $\mu_L$  dinamičku viskoznost zasićene otopine, dok je  $d_m$  promjer molekule izračunat prema izrazu:

$$d_m = \left(\frac{1}{C_c N_A}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (112)$$

$N_A$  u izrazu (10) predstavlja Avogadrovu konstantu<sup>28,29</sup>.

### • Određivanje snage miješanja

Jedan od osnovnih parametara pri konstrukciji i izboru uređaja za miješanje je utrošak snage miješanja. U ovom radu snaga miješanja,  $P$ , je određivana mjerenjem sile zakretnog momenta,  $F_{ZM}$  i brzinom vrtnje miješala,  $N$ , na temelju izraza:

$$P = F_{ZM} \cdot N \quad (12)$$

Kako bi se korištene konfiguracije miješala mogle što potpunije uspoređivati utrošak snage miješanja prikazan je po jedinici mase otopine koja se miješa,  $P/m$ .

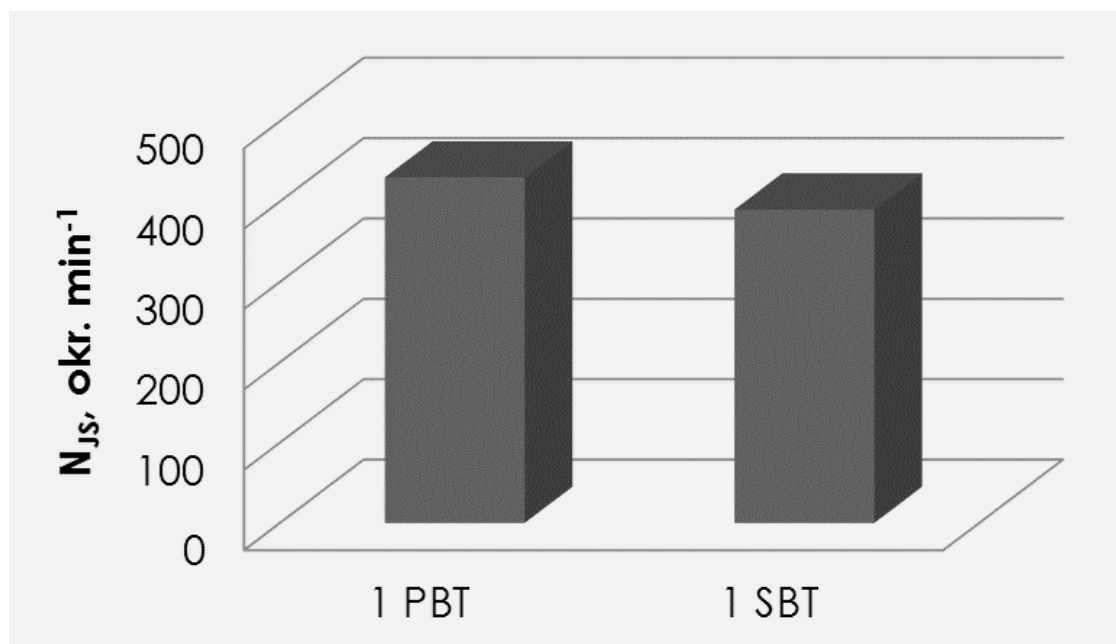
## 2.2. Rezultati rada

### 2.2.1. Utjecaj tipa turbinskog miješala na brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije u kristalizadoru s jednim miješalom

U ovom dijelu rada sagledao se utjecaj tipa miješala u sustavu s jednim miješalom na brzinu vrtnje miješala koje osigurava stanje potpune suspenzije ( $N = N_{JS}$ ).

Ispitivanja su provedena s jednim PBT miješalom i s jednim SBT miješalom. Promjer korištenih miješala iznosio je 0,08 m ( $D/T = 1/3$ ) isto kao i udaljenost miješala od dna kristalizatora ( $c/D = 1$ ) Vrijednosti kritične brzine vrtnje miješala,  $N_{JS}$ , određene su postupkom opisanom u *poglavlju 2.1.2.*

Rezultati dobivenih mjerenja prikazani su na *slici 20.*



**Slika 20.** Ovisnost kritične brzine vrtnje o tipu miješala u kristalizatoru s jednim miješalom

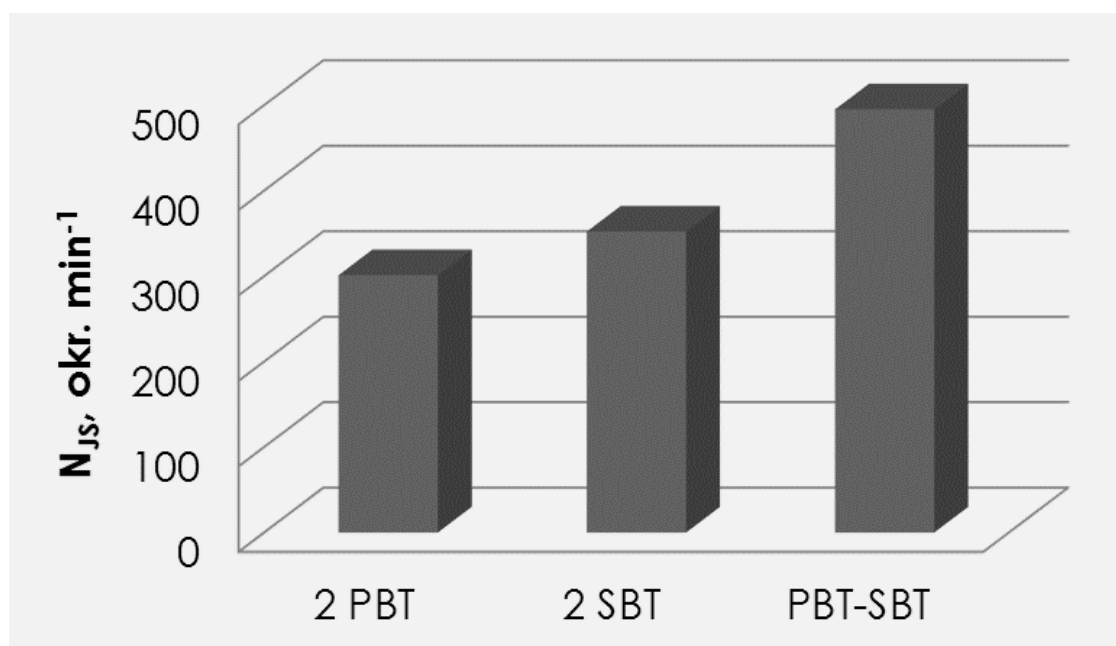
### **2.2.2. Utjecaj konfiguracija miješala na brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije u kristalizadoru s dvama turbinskim miješalima**

Nakon provedbe ispitivanja u sustavima s jednim miješalom, pristupilo se ispitivanju utjecaja konfiguracije miješala u sustavu s dvama turbinskim miješalima.

Tijekom rada korištene su tri različite konfiguracije dvaju turbinskih miješala: PBT-PBT, SBT-SBT i PBT-SBT. Prvi akronim odnosi se na miješalo bliže dnu kristalizatora.

Korištena miješala bila su promjera 0.08 m ( $D/T = 1$ ), dok je razmak između miješala, odgovarao je standardnoj konfiguraciji miješalica s dva miješala ( $s/D = 1$ ). Udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora također je odgovarao standardnoj konfiguraciji i iznosio je  $c/D = 1$ .

Kritična brzina miješanja određivana je uporabom kriterija  $0,9 H$ . Dobiveni rezultati, koji predstavljaju srednju vrijednost pet izvršenih mjerenja, prikazani su na *slici 21*.



*Slika 21. Ovisnost kritične brzine vrtnje o tipu miješala u sustavu s dvama turbinskim miješalima*

### 2.2.3. Utjecaj tipa turbinskog miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije u kristalizadoru s jednim miješalom

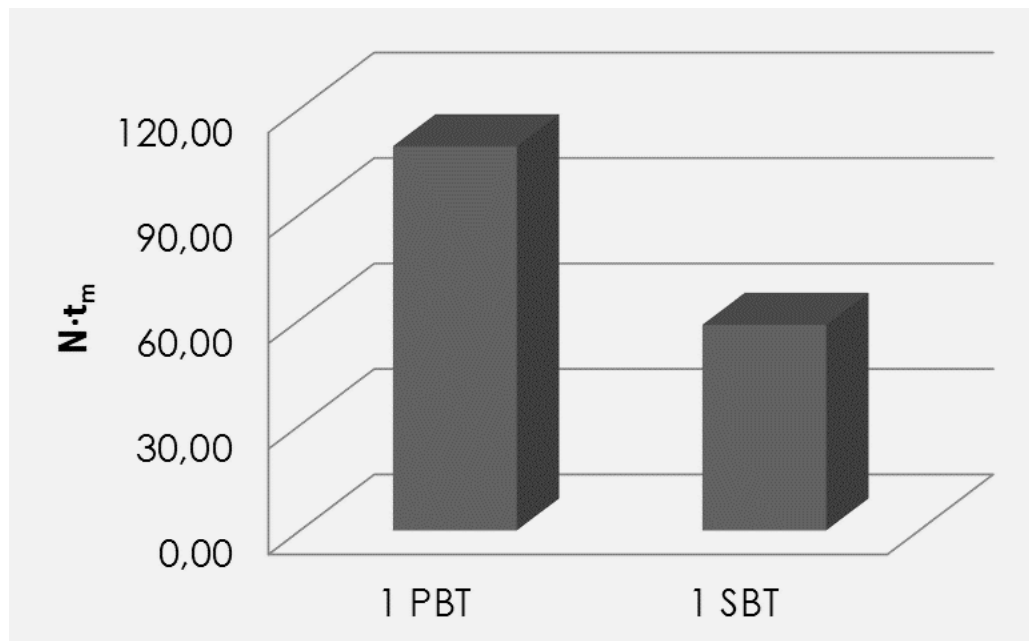
Slijedeća ispitivanja provedena su s ciljem utvrđivanja utjecaja tipa turbinskog miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije. U sustavu s jednim miješalom korišteno je PBT i SBT miješalo promjera 0,08 m ( $D/T = 1$ ), postavljeno na udaljenosti od dna kristalizatora koje je odgovaralo omjeru  $c/D = 1$ .

Ispitivanja su provedena pri kritičnim brzinama vrtnje miješala:

- PBT miješalo:  $N_{JS} = 430$  okr./min
- SBT miješalo:  $N_{JS} = 390$  okr./min

Vremena homogenizacije određivana su postupkom opisanom u *poglavlju 2.1.2.* i rezultati su prikazani na *slici 22.*





*Slika 22. Ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije o tipu miješala u sustavu s jednim miješalom*

#### **2.2.4. Utjecaj konfiguracije miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije u kristalizatoru s dvama turbinskim miješalima**

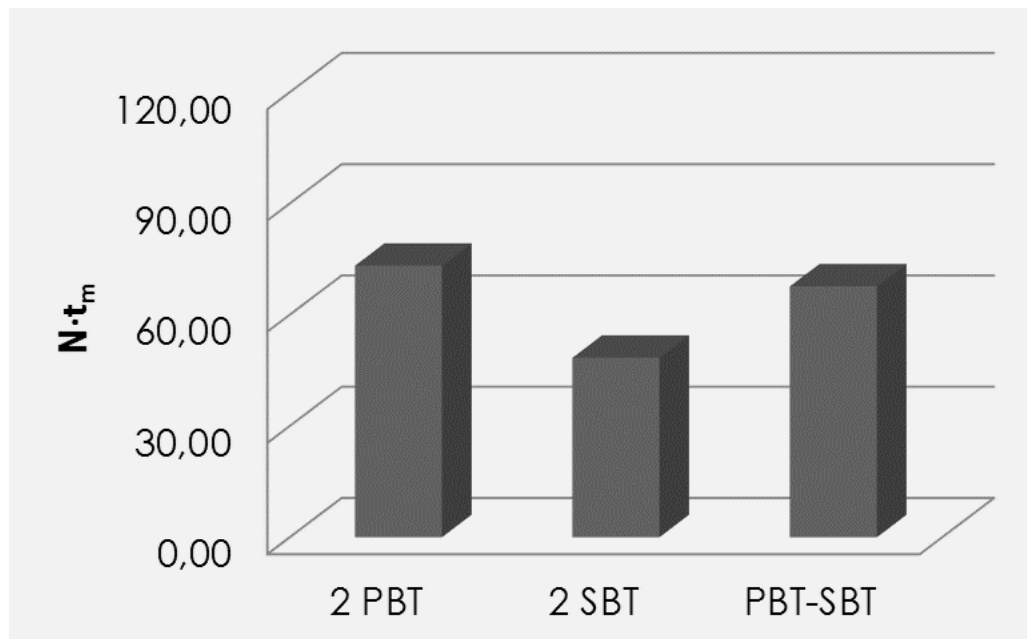
Vrijeme homogenizacije određivano je i pri uporabi različitih konfiguracija dvaju turbinskih miješala u šaržnom kristalizatoru. Tijekom ispitivanja korištene su tri konfiguracije dvaju miješala: PBT-PBT, SBT-SBT i PBT-SBT.

Promjer miješala iznosio je 0,08 m ( $D/T = 1$ ). Omjer udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora i promjera miješala, kao i omjer međusobne udaljenosti miješala i promjera miješala bio je jednak jedinici ( $s/D = 1$ ,  $c/D = 1$ ).

Brzine vrtnje miješala odgovarale su vrijednostima  $N_{JS}$ :

- PBT – PBT:  $N_{JS} = 301$  okr./min
- SBT – SBT:  $N_{JS} = 352$  okr./min
- PBT – SBT:  $N_{JS} = 495$  okr./min

Na *slici 23* prikazane je ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije o konfiguraciji miješala u sustavima s dvama turbinskim miješalima.

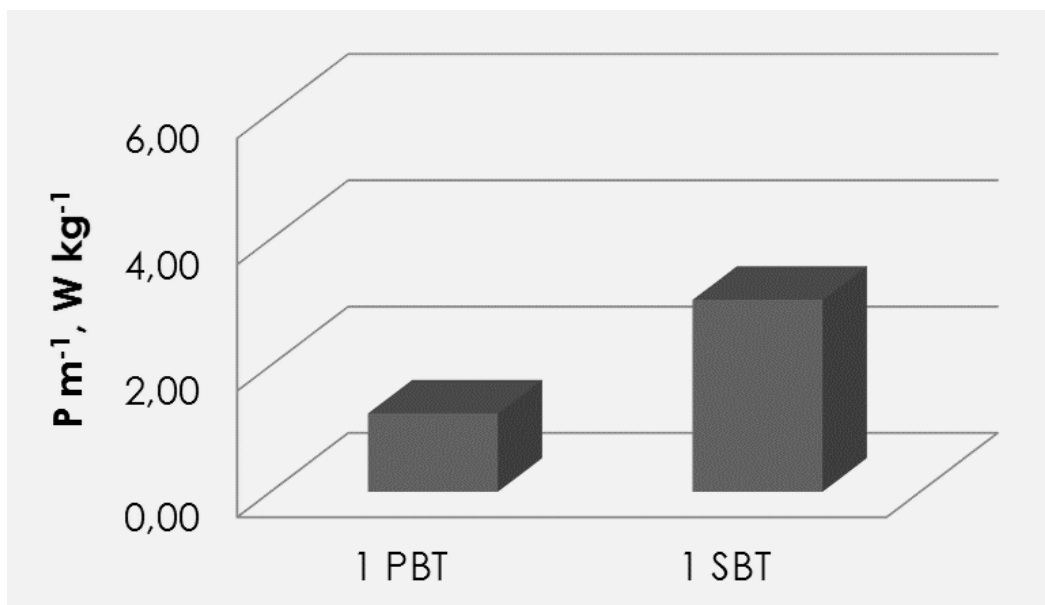


*Slika 23. Ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije o konfiguraciji miješala u sustavu s dvama turbinskim miješalima*

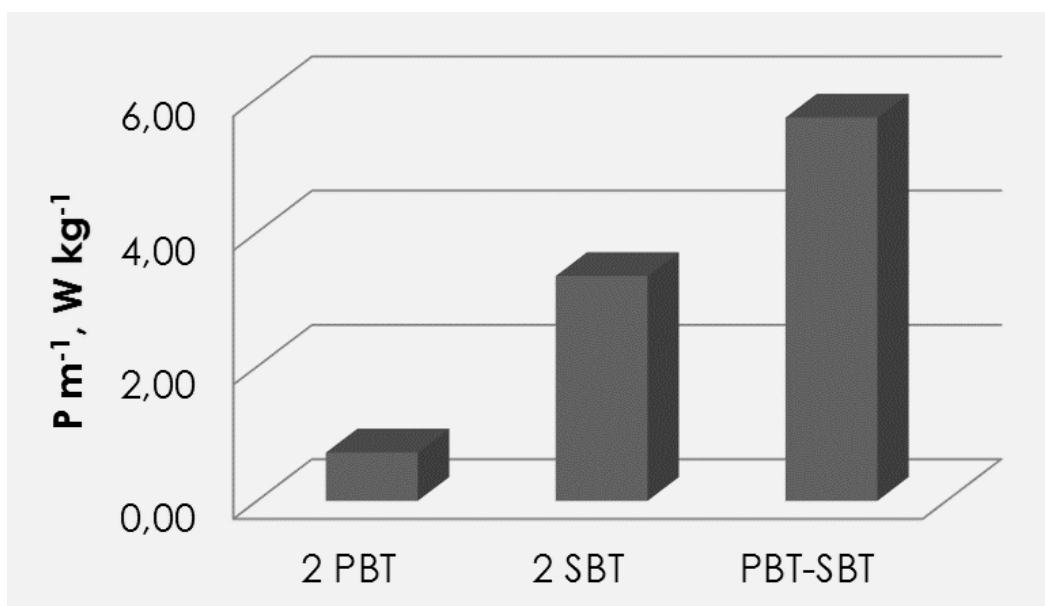
### **2.2.5. Utrošak snage miješanja u kristalizadoru s jednim i dvama turbinskim miješalima**

U radu je i određivan i utrošak snage miješanja postupkom koji je opisan u poglavlju 2.1.2. Snaga miješanja analizirana je u sustavima s jednim i dvama miješalima. U sustavima s dvama miješalima snaga je određivana pri uporabi svih triju ispitivanih konfiguracija (PBT-PBT, SBT-SBT, PBT-SBT). Geometrijske karakteristike bile su u skladu sa standardnom konfiguracijom ( $D/T = 0,33$ ,  $s/D = 1$ ,  $c/D = 1$ ). brzina vrtnje miješala pri ovim eksperimentima odgovarale su vrijednostima  $N = N_{JS}$ .

Na slikama 24 i 25 prikazani su podaci koji se odnose na utjecaj tipa i broja miješala te konfiguracije dvaju miješala na utrošak snage miješanja. Snaga miješanja izražena je kao odnos snage i mase matične otopine.



*Slika 24. Ovisnost utroška snage miješanja po masi otopine o tipu turbinskog miješala u sustavu s jednim miješalom*



*Slika 25. Ovisnost utroška snage miješanja po masi otopine o konfiguraciji miješala u sustavu s dvama turbinskim miješalima*

## 2.2.6. Brzina nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s jednim i dvama turbinskim miješalima

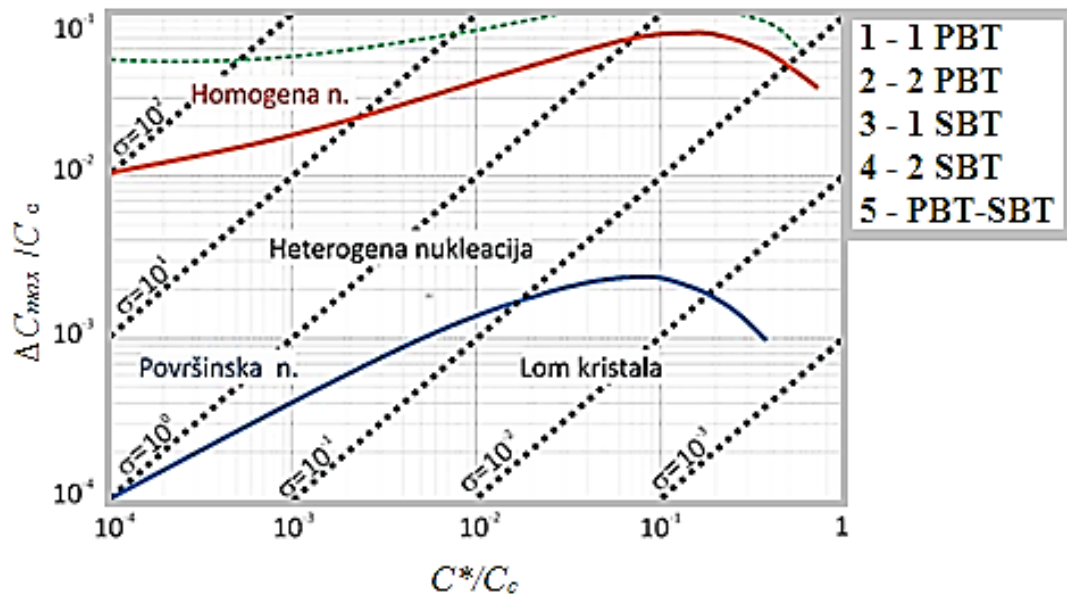
Ukupna brzina nukleacije,  $B_{uk}$ , predstavlja sumu četiriju različitih mehanizama nukleacije:

$$B_{uk} = B_{prim} + B_{sek} = (B_{hom} + B_{het}) + (B_{pov} + B_{lom}) \quad (12)$$

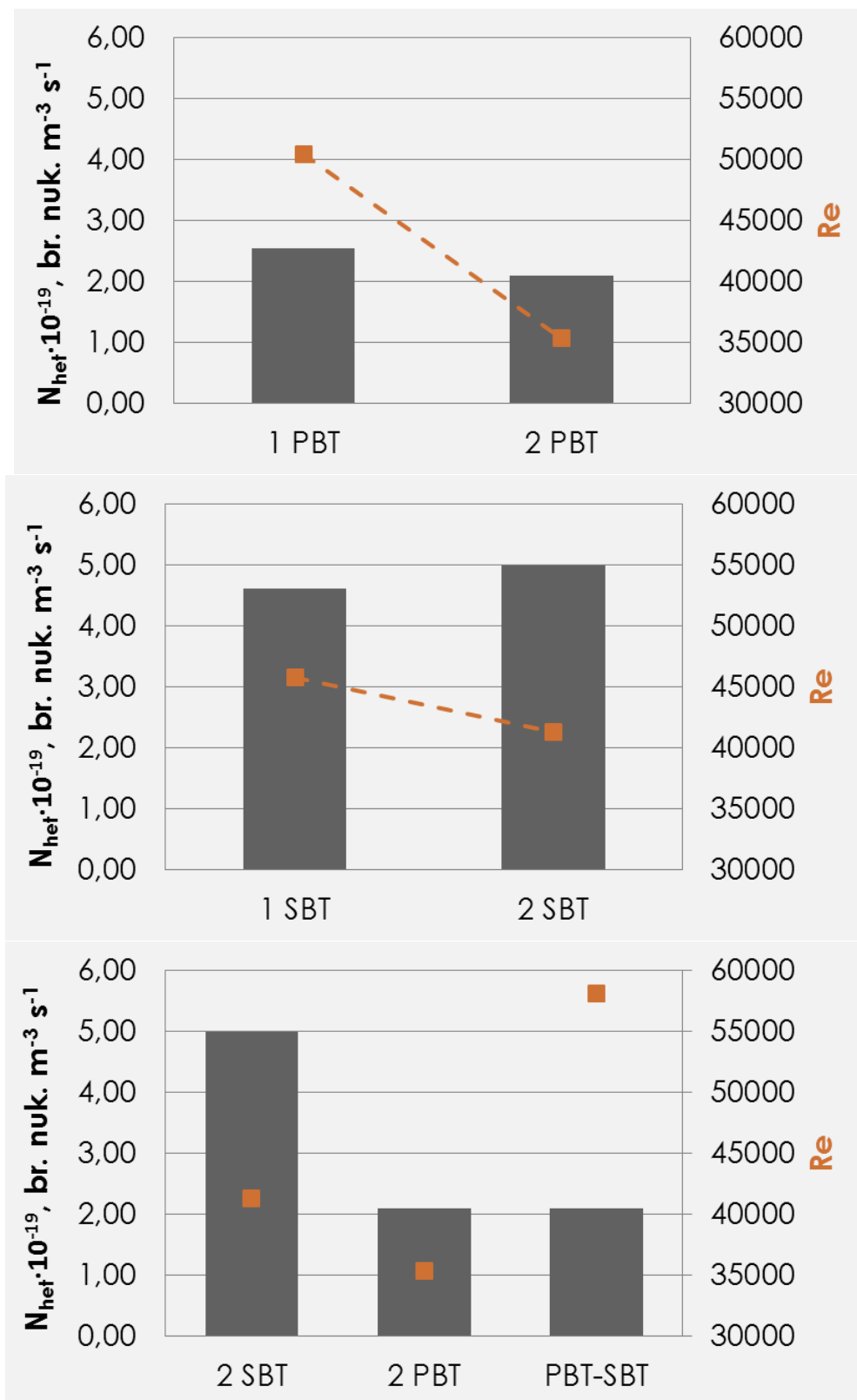
gdje  $B_{prim}$  predstavlja brzinu primarne nukleacije,  $B_{sek}$  brzinu sekundarne nukleacije,  $B_{hom}$  brzinu homogene nukleacije  $B_{pov}$  brzinu površinske nukleacije te  $B_{lom}$  brzinu nukleacije uzrokovanu lomom ili habanjem kristala.

U određenom području prezasićenosti matične otopine, samo jedan od nukleacijskih mehanizama je dominantan. Mehanizam nukleacije za sve ispitivane uvjete miješanja određivan je uporabom Mersmannovog kriterija opisanom u *poglavlju 2.1.2*. Na *slici 26* prikazan je predložak sa označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmima kada se kristalizacija boraksa provodi s jednim i različitim konfiguracijama dvaju miješala.

Brzine nukleacije za sve ispitivane sustave određivane su izrazom (9) i prikazane na *slici 27*.



**Slika 26.** Određivanje dominantnog mehanizma nukleacije ispitivane uvjete miješanja u šaržnom kristalizadoru



Slika 27. Ovisnost brzine nukleacije o tipu jednog i konfiguraciji dvaju turbinskih miješala



### **3. RASPRAVA**

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ), komercijalnog naziva boraks ima veoma široku primjenu kako u domaćinstvima, tako i u industriji. Neophodan je dodatak sredstvima za dezinfekciju, deterdžentima, fungicidima, insekticidima, herbicidima itd. Vrlo se često koristi u različitim procesima kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše vrenje, kao elektrolit pri formiranju oksidnih slojeva s ciljem zaštite metala itd. Međutim, posebnu ulogu ova sol ima u industriji stakla. Naime, radi svog svojstva modificiranja strukture stakla, borati se vrlo često koriste kao sredstva koja staklu daju dodatnu kemijsku, termičku, a i mehaničku otpornost. Boraks je moguće pronaći u prirodi, ali kao takav zahtjeva dodatnu obradu, uz vrlo često i točno definiranu raspodjelu veličina kristala, tj. oblika i stupnja čistoće. Ti zahtjevi su velikim dijelom ostvarivi primjenom odgovarajućeg postupka kristalizacije.

Šaržna kristalizacija je zbog relativno jednostavne opreme, mogućnosti prilagodbe te lakog održavanja vrlo često zastupljena u industrijskoj praksi. Mogućnost sagledavanja vrlo velikog broja procesnih varijabli u relativno kratkom vremenu, čiji je i za razvoj kinetičkih modela te sagledavanje utjecaja procesnih parametara na kinetiku kristalizacije. Posebno je pogodna za kemijske sustave izražene viskoznosti, za dobivanje monodisperzne raspodjele kristala, a što je najvažnije, moguća je provedba procesa s toksičnim i karcinogenim tvarima bez ugrožavanja ljudskog zdravlja. Postoji više različitih tipova izvedbi šaržnih kristalizatora, ovisno o načinu uspostavljanja prezasićenosti sustava. Provođenjem kristalizacije u laboratorijskom mjerilu dobivaju se podaci neophodni pri uvećanju reaktorskog sustava. Najčešće korišteni tip šaržnog kristalizatora je kristalizator s kontroliranim hlađenjem radi njegove relativno jednostavne izvedbe, a prvenstveno i to prvenstveno radi jednostavnosti kontroliranja stupnja prezasićenosti sustava.

Da bi proces kristalizacije započeo, potrebno je u sustavu postići stanje prezasićenosti. Prezasićenost predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije, a ono se može postići na različite načine kao što je isparavanje otapala, pothlađivanjem, kemijskom reakcijom, isoljavanjem itd. Postizanjem odgovarajućeg stupnja prezasićenosti, kristalizacijski proces se započinje odvijati i to kroz nekoliko faza. Na temelju općeprihvaćene Nielsenove teorije, svaki proces kristalizacije započinje nukleacijom. Prezasićena otopina predstavlja nestabilan sustav te u cilju postizanja ravnoteže, u sustavu dolazi do izdvajanja čvrste faze. Pri kritičnoj prezasićenosti, uslijed sudara iona ili molekula dolazi do formiranja nukleusa kritične veličine. Energetski najproblematičniji stupanj kristalizacijskog procesa je upravo nukleacija. Kristalizacijski se proces, nakon izdvajanja nukleusa, nastavlja rastom tih nukleusa, odnosno

kristala. Cjelokupan proces završava starenjem kristala i uspostavom zasićene otopine – stabilnog, uravnoteženog sustava. Međutim, bitno je naglasiti da kristalizacija neće započeti čim se postigne stanje prezasićenosti. Postoji područje prezasićenosti u kojem neće doći do izdvajanja kristala, iako u sustavu vladaju nestabilni uvjeti. Takvo područje se naziva metastabilna zona, a njena „širina“ bitno utječe na cjelokupan proces kristalizacije. Utjecajem na širinu metastabilne zone, moguće je direktno utjecati na veličinu i svojstva finalnog produkta kristalizacije. Bitno je naglasiti kako širina metastabilne zone još uvijek nije termodinamički i kinetički u potpunosti definirana te ona ovisi o brojnim faktorima kao što je temperatura, brzina postizanja prezasićenja, „povijest“ otopine, ali i hidrodinamika sustava.

Rad predstavlja dio istraživanja vezan uz ispitivanje parametara miješanja na proces šaržne kristalizacije, ali u slučaju kada se kristalizacija odvija s dvama turbinskim miješalima postavljenim na istoj osovinu. Utjecaj miješanja kod procesa šaržne kristalizacije prvenstveno se promatra kroz oblik i raspodjelu veličine čestica finalnog produkta kristalizacije. Međutim, miješanje može utjecati na svaki segment tog procesa tako da se njegov utjecaj nipošto ne smije zanemariti. U ovom radu ispitivan je utjecaj određenih parametara miješanja kao što su tip miješala na kritičnu brzinu miješanja, vrijeme homogenizacije, snagu miješanja te na mehanizam i brzinu nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa. Pri ispitivanjima provedenim u kristalizatoru s jednim miješalom korištena su dva tipa miješala: miješalo koje razvija aksijalni tok kapljevine, oznake PBT te miješalo koje razvija radijalni tok kapljevine, oznake SBT. U sustavu s dvama miješalima ispitivane su različite konfiguracije: PBT-PBT, SBT-SBT te PBT-SBT pri čemu prvi akronim označava miješalo smješteno bliže dnu kristalizatora. Kod ispitivanja s jednim miješalom geometrija kristalizatora zadovoljavala je omjere standardne miješalice ( $H = T$ ,  $D/T = 0,33$ ,  $c/H = 0,33$ ). U sustavima s dvama miješalima omjer  $H/T$  iznosio je 1,3 što je dozvoljavalo uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu. Pri tome odnos  $s/D$  i  $c/D$  bili su jednaki jedinici.

U prvom dijelu rada određivana je kritična brzina vrtnje korištenih miješala i konfiguracija dvaju miješala ( $N = N_{JS}$ ). Ta brzina vrtnje miješala u sustavu u kojem dolazi do postupnog stvaranja čvrste faze, omogućuje maksimalnu kontaktnu površinu između te i kapljevite faze. Naime, kritična brzina miješanja osigurava stanje potpune suspenzije tijekom cjelokupnog kristalizacijskog procesa. To stanje određivano je primjenom kriterija  $0,9 H$ . Po tom kriteriju ono je postignuto pri brzini vrtnje miješala koja podigne oblak suspenzije na visinu  $0,9$  visine stupca matične otopine.

Iz slike 20 koja predstavlja odnos kritične brzine vrtnje o tipu miješala u šaržnom kristalizatoru s jednim miješalom uočava se da je u sustavu s PBT miješalom potrebno narinuti veću brzinu vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije nego u sustavu s SBT miješalom. Dobivene vrijednosti  $N_{JS}$  su u uskoj vezi s tokovima kapljevine koje razvijaju pojedini tipovi miješala. PBT tip miješala usmjerava tok kapljevine aksijalno prema dnu posude. Tok se potom, uz stijenku kristalizatora, „penje“ do površine i uz osovinu vraća ponovno u centar vrtnje. SBT miješalo razvija radijalni tok. Donji dio tog toka ima jaki utjecaj na dno kristalizatora što utječe na smanjenje vrijednosti  $N_{JS}$ .

Uvođenje drugog miješala u sustav općenito rezultira smanjenjem kritične brzine vrtnje. Uspoređujući sustave s dvama turbinskim miješalima najveću kritičnu brzinu vrtnje zahtjeva PBT-SBT konfiguracija (slika 21). Kod te konfiguracije očito dolazi do snažne interakcije tokova generiranih od strane pojedinog miješala. Donje PBT miješalo razvija aksijalni tok, koji se zbog utjecaja donjeg dijela radijalnog toka, ne uspijeva potpuno razviti. Ta negativna interakcija tokova zahtjeva veće vrijednosti brzine vrtnje miješala koja može oblak suspenzije podići na visinu  $0,9 H$ .

Utjecaj parametara miješanja na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije prikazano je na slikama 22 i 23. Vrijeme homogenizacije predstavlja vrijeme potrebno da se postigne 95%-nu izmiješanost sustava. Ono je određivano potencijometrijskom metodom korištenjem  $Na$ -ion selektivne elektrode te zasićene otopine  $NaCl$  kao trasera. Analizirajući sustave s jednim miješalom (slika 22) mnogo kraće vrijeme homogenizacije ostvareno je u sustavu s SBT miješalom. Ranije opisani radijalni tok očito uzrokuje veći stupanj turbulencije u sustavu, a samim time i 95%-ni stupanj homogenizacije matične otopine je brže ostvariv. Iz dobivenih rezultata se nadalje uočava kako je vrijeme homogenizacije općenito kraće u sustavima s dvama miješalima nego u sustavu s jednim miješalom. Uspoređujući rezultate za korištene konfiguracije dvaju miješala, vrijeme homogenizacije je najkraće pri uporabi SBT-SBT konfiguracije. Taj rezultat posljedica je inteziteta ukupnog konvektivnog toka, koji je nastao međudjelovanjem tokova kreiranih od pojedinih miješala. Pozitivno međudjelovanje tokova najmanje je izraženo kod PBT-PBT konfiguracije što se manifestiralo s najvišom vrijednosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije.

Snaga miješanja predstavlja energiju koja se preko miješala dovodi u sustav, odnosno snaga za pogon miješala. Ona je jedan je od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje. Iz podataka o izmjerenom zakretnom momentu izračunat je utrošak

snage miješanja pojedinih konfiguracija miješala. U sustavu s jednim miješalom utrošak snage je znatno manji pri uporabi PBT tipa miješala (*slika 24*). Razlog tome je manja projicirana površina PBT tipa miješala što uzrokuje manji otpor fluida koji se miješa. Analizirajući vrijednosti utroška snage za korištene konfiguracije dvaju miješala, koji su prikazani na *slici 25*, Najveći utrošak snage se postiže uporabom PBT-SBT konfiguracije. Razlog tako velikoj vrijednosti utroška snage je taj što je za tu konfiguraciju potrebna najveća brzina miješanja kako bi se postiglo stanje potpune suspenzije. Osim toga u toj konfiguraciji nazočno je i SBT miješalo čije ravne lopatice pružaju znatno veći otpor pri gibanju miješala kroz fluid nego što je to slučaj s miješalima s nagnutim lopaticama.

Nakon ispitivanja parametara miješanja na vrijeme homogenizacije, u istom reaktorskom sustavu s jednim i dvama turbinskim miješalima provodila se i šaržna kristalizacija boraksa. Kristalizacija se odvijala uz kontrolirano hlađenje matične otopine ( $b = 6 \text{ } ^\circ\text{C h}^{-1}$ ), ali uz različite uvijete miješanja koji su prethodno korišteni pri određivanju vremena homogenizacije. Posebna pozornost bila je usmjerena na utjecaj parametara miješanja na širinu metastabilne zone, a potom i brzinu nukleacije. Potrebno je napomenuti da prije početka nukleacije u sustavu nije prisutna čvrsta faza tj. kristali boraksa, zbog čega su početni uvjeti kod kristalizacije identični onima pri kojima je izvršeno određivanje vremena homogenizacije. Neophodan podatak za određivanje brzine nukleacije je širina metastabilne zone. U ovom radu širina metastabilne zone određena je općeprihvaćenom vizualnom metodom koja podrazumijeva promatranje otopine i određivanje temperature pri kojoj se javljaju prvi vidljivi nukleusi. Također je u radu praćena promjena koncentracije otopine primjenom  $\text{Na}^+$ -ion selektivne elektrode, čime je potvrđivana vrijednost širine metastabilne zone (*slika 18*). Za određivanje dominantnog mehanizma nukleacije u ispitivanom sustavu korišten je Mersmannov nukleacijski kriterij. On predstavlja odnos bezdimenzijske topljivosti,  $C^*/C_c$ , i njoj pripadajuće bezdimenzijske širine metastabilne zone,  $\Delta C/C_c$ . Na *slici 26* prikazan je Mersmannov kriterij sa označenim dominantnim nukleacijskim mehanizmima kada se kristalizacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata provodi s jednim i različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala. Utvrđeno je da se pri svim ispitivanim uvjetima provedbe kristalizacije nukleacija odvija primarnim heterogenim mehanizmom. Za određivanje numeričke vrijednosti brzine nukleacije, izražene kao broj nukleusa nastao u jedinici vremena i po jedinici volumena matične otopine, korištena je jednadžba (9). U daljnjem djelu rada nastojao se ispitati odnos parametara miješanja te brzine heterogene nukleacije. Brzina nukleacije je jedan od važnijih parametara koji direktno utječe na

fizikalno-kemijski karakteristike finalnog produkta kristalizacije. Ona je usko vezana s, već spomenutom, širinom metastabilne zone. Ekperimentalno se dokazalo kako se utjecajem na širinu metastabilne zone može utjecati na svojstva finalnog produkta kristalizacijskog procesa. Ukoliko se procesnim parametrima postigne uža metastabilna zona, tada nastaje manji broj nukleusa u jedinici vremena i volumena kristalizatora. Zbog nastanka manjeg broja nukleusa, prezasićenost u sustavu se troši na rast istih te finalni produkt kristalizacije je karakteriziran malim brojem velikih i pravilnih kristala. Postizanjem uvjeta koji uzrokuju proširenje metastabilne zone, nukleacija se odgađa te visoka vrijednost prezasićenosti u sustavu uzrokuje veću brzinu nukleacije. Zbog velikog broja nastalih nukleusa, prezasićenost se raspodjeljuje na rast svakog od njih. Finalni produkt kristalizacije tada će sadržavati veći broj finijih kristala.

Sagledavajući sustave s jednim i dvama PBT miješala (*slika 27*) primjetno je kako je brzina nukleacije veća u sustavu s jednim miješalom. U tom slučaju za postizanje stanja potpune suspenzije potrebno je nariniti veću brzinu vrtnju miješala te samim time stupanj turbulencije u sustavu je povećan. Pri takvim uvjetima mnogo je veća vjerojatnost da će doći do sudara iona ili molekula i formiranja kritičnog nukleusa. U sustavu s jednim i dvama SBT miješala nazočan je obrnuti trend nego kod PBT miješala. Unatoč visokog stupnja turbulencije u sustavu, nazočne smične sile uzrokovale su razbijanje klastera i nisu dozvoljavale početak nukleacije. Razlog takvom ponašanju evidentno leži u konvektivnom toku kojeg razvijaju dva radijalna miješala te će zbog toga kasnije doći do nukleacije u sustavu s dvama SBT miješala nego li u sustavu s jednim SBT miješalom. Uspoređujući vrijednosti brzine nukleacije za pojedine konfiguracije dvaju miješala vidljivo je kako brzina nukleacije u sustavu konfiguracije SBT-SBT ima daleko najveću vrijednost što ukazuje na najširu metastabilnu zonu. Razlog tome su već spomenute smične sile koje su posljedica razvijenih radijalnih tokova.

S obzirom da će korištene konfiguracije sastavljene od dvaju PBT miješala, zbog male brzine nukleacije, potencijalno rezultirati većim kristalima te s obzirom da je ova konfiguracija okarakterizirana minimalnim utroškom snage, upravo bi se ona mogla smatrati pogodnom za provedbu šaržne kristalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja. Međutim, tek sagledavanjem utjecaja konfiguracije dvaju turbinskih miješala na kinetiku rasta kristala i svojstva dobivenog produkta može se procijeniti optimalna konfiguracija.

## **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju dobivenih rezultata koji se odnose na utjecaj parametara miješanja na vrijeme homogenizacije i brzinu nukleacije u sustavu s jednim i dvama turbinskim miješalima s ravnim lopaticama, može se zaključiti sljedeće:

- U sustavu s jednim miješalom stanje potpune suspenzije postiže se pri nižoj brzini vrtnje ukoliko se koristi aksijalno miješalo. Općenito, uvođenje drugog miješala u sustav rezultira smanjenje brzine vrtnje miješala potrebne za postizanje stanje potpune suspenzije. Ovo smanjenje izraženije je u sustavu s dvama aksijalnim miješalima.

- Vrijeme homogenizacije se skraćuje uvođenjem drugog miješala na osovinu. Naime, najkraće vrijeme homogenizacije je postignuto korištenjem 2SBT konfiguracije zbog pozitivnog međudjelovanja tokova dvaju miješala. Najduže vremena homogenizacije prisutno u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala posljedica je negativne interakcija tokova u tom sustavu.

- Utrošak snage u sustavima s jednim miješalom je veća pri korištenju SBT tipa miješala zbog veće projicirane površine tog miješala. Uvođenjem istog tipa miješala u sustav, utrošak snage miješanja se smanjuje u sustavu s 2 PBT dok u sustavu s dvama SBT miješalima tek neznatno raste. Izrazito veći utrošak snage u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala posljedica je povećane vrijednosti  $N_{JS}$ .

- Pri svim ispitivanim uvjetima provedbe procesa kristalizacije boraksa nukleacija se odigrava mehanizmom primarne heterogene nukleacije.

- Brzina nukleacije posljedica je širine metastabilne zone. U sustavima s jednim miješalom brzina nukleacije je veća pri korištenju SBT tipa miješala. U sustavima s dvama miješalima brzina nukleacije je najveća ukoliko se koristi 2 SBT konfiguracija zbog djelovanja smičnih sila koje odgađaju početak nukleacije.

- 2 PBT konfiguracija se zbog smanjene brzine nukleacije i utroška snage miješanja, unatoč dužem vremenu homogenizacije, može smatrati pogodnom za provedbu šaržne kristalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja.



## **5. LITERATURA**

1. J. J. Ulbercht, G. K. Patterson, *Mixing of Liquids by Agitation*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1985, str 1 - 59.
2. E. L. Paul, V. A. Atemio-Obeng, S. M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing - Science and practice*, 1st edition, John Willey & Sons Inc., New Jersey, 2004., str. 1057 - 1069.
3. W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, Mc-Graw-Hill, New York, 2001, str. 902 - 941.
4. S. Nagata, *Mixing - Principles and Applications*, Kodancho LTD. and John Willey & Sons, Tokyo and New York, 1975, str. 297 - 331.
5. N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow, *Mixing in Process Industries*, Butterworths, London, 1985, str. 140 – 144.
6. M. Hraste, *Mehaničko procesno inženjerstvo*, Hinus, Zagreb, 2003, str. 120 - 134.
7. F. A. Holland, F. S. Champman, *Liquid and Mixing Processing*, Reinhold Publishing Company, New York, 1966, str. 1 - 38.
8. C. Pan, J. Min, X. Liu, Z. Gao, Investigation of fluid flow in a dual Rushton impeller stirred tank using particle image velocimetry, *Chin. J. Chem. Eng.* 16 (2008) 693.
9. K. S. M. S. Raghav Rao, Critical Impeller Speed for Solid Suspension in Mechanically Agitated Contactors, J. B. Joshi, *AICHE J.* 34 (8) (1988) 1322.
10. K. S. M. S. Raghav Rao, Liquid-phase mixing and power consumption in mechanically agitated solid liquid contactors, J. B. Joshi, *Chem. Eng. J.* 39 (1988) 111 - 124.
11. M. Bohnet, G. Neismark, Distribution of Solids in Stirred Suspension, *Ger. Chem. Eng. Sci.* 3 (1980) 57.
12. J. Y. Oldshue, *Fluid Mixing Tehnology*, McGraw Hill Publication Co., New York, 1983., str. 94 - 124.
13. N. Zwietering, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, *Chem. Eng. Sci.* 8 (1958) 244.
14. W. D. Einenkel, A. Mersmann, The Agitator Speed for Particle Suspension, *Verfahrenstechnik* 11 (1977) 90.
15. J. R. Bourne, R. N. Sharma, Homogenous Particle Suspension in Propeller-agitated Flat Bottomed Tanks, *Chem. Eng. I.* 8 (1974) 243.
16. M. Hraste, *Mehaničko procesno inženjerstvo*, HINUS, Zagreb, 2003, str. 15-30; 120-134.

17. C. D. RIELLY, Mixing in Food Processing, u P. J. Fryer, D. L. Pyle, C. D. Rielly, Chemical Engineering for the Food Industry, Blackie Academic and Professional, 1997, London, 381 – 431.
18. [https://us.sagepub.com/sites/default/files/upm-binaries/23241\\_Chapter\\_1.pdf](https://us.sagepub.com/sites/default/files/upm-binaries/23241_Chapter_1.pdf), (12.9.2014.)
19. [http://www.unizg.hr/rektorova/upload\\_2009/zadnja%20inacica.doc](http://www.unizg.hr/rektorova/upload_2009/zadnja%20inacica.doc) (08.09.2016.)
20. D. Kralj, Procesi Taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, Kem. Ind. 45 (1) (1996) 3-26.
21. A. E. Nielson, Precipitation, Croat. Chem. Acta 42 (1970) 319.
22. A. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str. 1-218.
23. J. W. Mullin, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86-403.
24. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991, str. 875.
25. V. Logomerac, Boraks, u Tehnička enciklopedija, 2 svezak, Jugoslavenski leksikografski Zavod, Zagreb, 1966, str. 115.
26. URL: <http://www.borax.com/products1.html>. (12.05.2011.)
27. A. A. Ceyhan, Ö. Sahin, A. N. Bulutcu, Crystallization Kinetics of The Borax Decahydrate, J. Crystal Growth 300 (2007) 440-447.
28. A. G. Jones, Crystallization Process Systems, 1<sup>st</sup> edition, Butterworth - Heinemann, London, 2002, str. 58 - 141.
29. A. Shubert, A. Mersmann, How Agglomeration Process Affect Experimentally determined Nucleation Rates, u B. S. Gupta, S. Ibrahim, Mixing and Crystallization, Kulwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000, str. 105 - 112.

## **6. SIMBOLI**

$H$	Visina stupca kapljevine, m
$T$	Promjer posude, m
$B$	Širina razbijala virova, m
$b$	Brzina hlađenja otopine, °C h <sup>-1</sup>
$B_{\text{het}}$	Brzina heterogene nukleacije, m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
$B_{\text{hom}}$	Brzina homogene nukleacije, m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
$B_{\text{prim}}$	Brzina primarne nukleacije, m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
$B_{\text{sek}}$	brzina sekundarne nukleacije, m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
$B_{\text{uk}}$	ukupna brzina nukleacije, m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
$c$	Udaljenost donjeg miješala od dna posude, m
$C$	Koncentracija, mol dm <sup>-3</sup>
$C^*$	Topljivost, mol dm <sup>-3</sup>
$C_c$	Množinska gustoća kristala, mol dm <sup>-3</sup>
$C_s$	Koncentracija otopine na zasićenoj temperaturi, mol dm <sup>-3</sup>
$D_{\text{AB}}$	Koeficijent difuzije, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$d_m$	Promjer molekule, m
$f_{\text{het}}$	Faktor korelacije
$Fr$	Froudova značajka
$F_{\text{ZM}}$	Sila zakretnog momenta, N m
$g$	gravitacijska konstanta, m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>
$k$	Boltzmanova konstanta, m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$k_m$	Konstanta vremena homogenizacije, s <sup>-1</sup>
$k_{\text{m,ef}}$	Efektivna konstanta vremena homogenizacije

$N$	Brzina vrtnje miješala, o. min <sup>-1</sup>
$N_a$	Avogadrova konstanta, mol <sup>-1</sup>
$N_P$	Značajka snage miješanja
$Nt_m$	Bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije
$N_\phi$	Značajka funkcije snage
$N_{JS}$	Brzina miješanja potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije, o. min <sup>-1</sup>
$P$	Snaga miješanja, W
$Re$	Reynoldsova značajka
$s$	Udaljenost između miješala, m
$S$	Apsolutna prezasićenost, mol dm <sup>-3</sup>
$T^*$	Temperatura nukleacije, °C
$t_m$	Vrijeme homogenizacije, s
$T_s$	Temperatura zasićenja otopine, °C
$U(t)$	Stupanj homogenosti, %
$W$	Širina lopatica, m
$x_{sr}$	Prosječna veličina kristala, m
$\alpha$	Kut između razbijala virova i dna kristalizatora
$\Delta C_{max}$	Maksimalno postignuto prezasićenje, mol dm <sup>-3</sup>
$\Delta T_{max}$	maksimalno postignuto podhlađenje, °C
$\mu_L$	Viskoznost kapljevite faze, Pa s
$\rho_L$	Gustoća kapljevite faze, kg m <sup>-3</sup>
$\phi_{het}$	Faktor heterogenosti