Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima

Kaćunić, Antonija

Doctoral thesis / Disertacija

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:167:437428

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

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

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Antonija Kaćunić

UTJECAJ MIJEŠANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE I RASTA KRISTALA BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S DVAMA MIJEŠALIMA

Doktorski rad

Split, studeni 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnica **Antonija Kaćunić, dipl. kem. inž.** predala je izrađeni doktorski rad dana:

_____.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić-Kardum, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Marija Ćosić, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

prihvatilo je izrađeni doktorski rad dana: _____.

Obrana doktorskog rada će se održati dana: _____.

Predsjednik povjerenstva:

Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se povjerenstvo za obranu doktorskog rada pristupnice **Antonija Kaćunić, dipl. kem. inž.** u sastavu:

Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić-Kardum, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Marija Ćosić, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana: _____.

Dekan:

Prof. dr. sc. Igor Jerković

UDK:	666.122.4: 66.065.5.045.5(043.3)
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana:	Mehanički, toplinski i separacijski procesi
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet Zavod za kemijsko inženjerstvo
Voditeljica rada:	Doc. dr. sc. Marija Ćosić
Broj stranica:	269
Broj slika:	182
Broj tablica:	31
Broj literaturnih referenci:	225
Broj priloga:	2

Doktorski rad je pohranjen u:

- Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35
- Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31
- Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4

Tema doktorskog rada je prihvaćena na 16. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 2. prosinca 2014. godine.

SAŽETAK

Cilj rada je bio ispitati utjecaj hidrodinamičkih uvjeta u kristalizatoru s dvama turbinskim miješalima na kinetiku kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) tijekom njegove šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem. Proces je provođen u kristalizatoru volumena 15 dm^3, u kojem je omjer visine stupca matične otopine i promjera kristalizatora iznosio 1.3 što je zahtijevalo uvođenje drugog miješala u sustav.

Miješanje se provodilo korištenjem triju različitih konfiguracija dvaju miješala: PBT-PBT, SBT-SBT te PBT-SBT. Za svaku primjenjenu konfiguraciju miješala detaljno je ispitan utjecaj brzine vrtnje, promjera miješala, udaljenosti donjeg miješala od dna te međusobne udaljenosti dvaju miješala na mehanizam i brzinu nukleacije, kinetiku rasta kristala boraksa te granulometrijske karakteristike finalnog produkta. U radu je također analiziran i utjecaj brzine hlađenja matične otopine na kinetiku ispitivanog procesa. Da bi se dobio potpuniji uvid u hidrodinamička zbivanja u ispitivanom sustavu, pri svim uvjetima miješanja je određeno vrijeme homogenizacije te je vizualizirana struktura toka kapljevine fotografiranjem tokova kao i simulacijom istih uporabom programskog paketa *Visimix 2000 Turbulent.*

Primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija je utvrđeno da je pri svim ispitivanim parametrima miješanja nukleacija započela primarnim heterogenim mehanizmom. Za definirani mehanizam su određene brzine nukleacije čime je sagledan utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja na ovu veličinu. Priroda sveukupnog toka suspenzije, definirana strukturom toka kapljevine, intenzitetom konvekcijskog toka te smičnim naprezanjima u zoni oko miješala, također se odražava i na promjenu linearne veličine kristala. Na temelju tih podataka su izračunate brzine te određeni parametri rasta kristala. Korištenjem Mersmannovog modela je pokazano da se pri svim ispitivanim uvjetima provedbe procesa rast odvija integracijskim mehanizmom. Hidrodinamički uvjeti se u konačnici odražavaju i na svojstva finalnog produkta procesa kristalizacije. Granulometrijska analiza prosijavanjem ukazuje na pojavu sekundarne nukleacije i aglomeracije pri određenim uvjetima provedbe procesa. Ukoliko je pak u bilo kojem od ispitivanih sustava bilo osigurano stanje intermedijalne suspenzije, aglomeracija je bila manje izražena. Najpravilniji kristali uz najužu raspodjelu veličina se

pak dobivaju primjenom SBT-SBT konfiguracije miješala. Primjena različitih parametara miješanja se odrazila i na utrošak snage miješanja. Najveći utjecaj na ovu veličinu, pri svim ispitivanim konfiguracijama, ima brzina vrtnje miješala, a potom promjer korištenih miješala.

S obzirom na navedeno, zaključuje se kako je pri odabiru uvjeta provedbe kristalizacije boraksa kontroliranim hlađenjem u šaržnim kristalizatorima s dvama miješalima neophodno detaljno ispitati utjecaj operacije miješanja na sve stupnjeve kristalizacijskog procesa. Kako parametri miješanja bitno utječu na kinetiku nukleacije i rasta kristala sasvim jasno da oni određuju i karakteristike finalnog produkta kristalizacije. Pravilnim odabirom konfiguracije dvaju miješala i podešavanjem uvjeta miješanja moguće je dobiti produkt željenih karakteristika uz minimalne energetske troškove.

Ključne riječi*: miješanje, sustav s dvama miješalima, šaržna kristalizacija, boraks, tokovi fluida, nukleacija, rast kristala.*

SUMMARY

Influence of mixing on nucleation and crystal growth kinetics of borax in dual impeller batch crystallizer

The aim of this research was to investigate the influence of mixing in a dual impeller system on crystallization kinetics of borax in a batch cooling crystallizer. Crystallization was conducted in 15 dm^3 crystallizer of tank diameter to liquid height ratio equal to 1.3. This aspect ratio required the use of a second impeller which was mounted on the same shaft.

Stirring was conducted by using three different impeller configurations: PBT-PBT, SBT-SBT and PBT-SBT. For each of the configurations listed before, an influence of impeller speed, size and position in the vessel on nucleation and crystal growth kinetics, as well as on the granulometric properties of the final product was analyzed in detail. In this work an influence of cooling rate was investigated as well. In order to gain a complete insight into the hydrodynamics of the crystallizer, mixing time was measured and the fluid flow was visualized, using the streak photograpy method and by simulation in *Visimix 2000 Turbulent*.

Using the Mersmann's nucleation criterion, it was determined that the primary heterogeneous nucleation was a dominating mechanism in all experiments conducted in this research. Based on the nucleation mechanism, the rate of nucleation was calculated in order to analyze the influence of mixing parameters and cooling rate on this value. The nature of the overall fluid flow, defined by the flow pattern, the intensity of the overall convection fluid flow and shear stress in the zone around the impeller/s, is reflected on the size of the growing crystal as well. From the change of values of linear crystal size in process time, growth rates and growth parameters were determined. By using the Mersmann's model, it was determined that the growth rate was governed by the integration mechanism at all process conditions examined. Applied mixing parameters ultimately determined on the properties of the final product of crystallization. Granulometric analysis by sieving showed that both secondary nucleation and agglomeration were present at certain process conditions. But, if

intermedial suspension state was achieved, agglomeration was less pronounces regardless of the impeller configuration. By far, the most regularly shaped crystals were obtained by using the SBT-SBT impeller configuration. Hydrodynamic conditions in the vessel, generated by different mixing parameters reflected the power consumption as well. Impeller speed and size have the biggest influence on this value.

Considering the stated, it can be concluded that it is of the essence to investigate the influence of dual impeller mixing on the process of batch cooling crystallization in detail. Since mixing parameters determine the nucleation and crystal growth kinetics it is clear that, at the same time, they determine the properties of the final product of crystallization. Therefore, by choosing the suitable dual impeller configuration and by adjusting the mixing conditions, it is possible to obtain a product of wanted characteristics with minimal energy cost.

Keywords: *mixing, dual impeller system, batch crystallization, borax, fluid flow pattern, nucleation, crystal growth.*

Veliko hvala dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Mariji Ćosić koja me usmjeravala tijekom provedbe eksperimenata i koja je uložila veliki trud i vrijeme prilikom izrade ovog doktorskog rada.

Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću koji je pridonio oblikovanju rada u svim njegovim segmentima.

Zahvalu upućujem članici Povjerenstva, izv. prof. dr. sc. Jasni Prlić-Kardum, na dobronamjernim primjedbama i vrlo korisnim sugestijama.

Zahvaljujem se Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu te Hrvatskoj zakladi za znanost koji su financijski poduprli provedbu znanstvenih istraživanja.

Također, hvala mom Luki na razumijevanju i pruženoj potpori.

Najveću pak zahvalu upućujem svojim roditeljima te bratu i sestri bez čije žrtve i nesebične pomoći ja danas ne bih bila ovdje. Njima ujedno i posvećujem ovaj rad.

Antonija Kaćunić

Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu te predstavlja dio znanstvenog projekta *Impact of processing conditions on kinetics of heterogeneous systems in agitated batch reactors* (IP-11-2013-8959-HETMIX) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost.

Sadržaj

SAŽETAK 5

SUMMARY 7

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 3

2.1. Kristalizacija 3

2.1.1. Prezasićenost otopine 5

2.1.1.1. Teorija metastabilne zone 8

2.1.2. Nukleacija 12

2.1.2.1. Primarna nukleacija 13

2.1.2.2. Sekundarna nukleacija 18

2.1.3. Rast kristala 20

2.1.3.1. Rast kristala kontroliran prijenosom iona do površine kristala 23

2.1.3.2. Rast kristala kontroliran procesima na površini kristala 24

2.1.3.3. Utjecaj nečistoća 25

2.1.4. Starenje taloga 27

2.1.4.1. Flokulacija 27

2.1.4.2. Ostwaldovo zrenje 28

2.1.4.3. Transformacija u stabilne kristalne oblike 28

2.2. Dinatrijev tetraborat dekahidrat (boraks) 29

2.3. Miješanje u procesnom inženjerstvu 32

2.3.1. Provedba mehaničkog miješanja 36

2.3.1.1. Stupanj homogenosti i vrijeme homogenizacije 39

2.3.1.2. Utrošak snage miješanja 42

2.3.2. Miješanje u sustavima s dvama miješalima 45

2.3.3. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje) 49

3. METODOLOGIJA 55

3.1. Aparatura za provedbu eksperimenta 55
3.2. Provedba ispitivanja 60
3.2.1. Preliminarna ispitivanja 61
3.2.1.1. Određivanje stanja potpune suspenzije 61
3.2.1.2. Određivanje vremena homogenizacije 63
3.2.1.3. Definiranje uvjeta provedbe šaržne kristalizacije 65
3.2.1.4. Kontinuirano određivanje koncentracije otopine boraksa 66
3.2.2. Provedba šaržne kristalizacije boraksa kontroliranim hlađenjem 69
3.2.2.1. Praćenje promjene koncentracije, određivanje širine metastabilne zone i prezasićenosti otopine 70
3.2.2.2. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije 72
3.2.2.3. Određivanje brzine rasta kristala 75
3.2.2.4. Granulometrijska analiza finalnog produkta kristalizacije 77
3.2.2.5. Određivanje utroška snage miješanja 79
4. REZULTATI 80
4.1. Rezultati preliminarnih ispitivanja 84
4.1.1. Određivanje stanja potpune suspenzije 85
4.1.2. Određivanje vremena homogenizacije 87
4.2. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa 90
4.2.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa 91
4.2.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa 93
4.2.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa 95
4.2.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa 97

4.2.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa 99

4.3. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone otopine boraksa 101

4.3.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa 102

4.3.2. Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa 104

4.3.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na širinu metastabilne zone otopine boraksa 106

4.3.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa 108

4.3.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone otopine boraksa 110

4.4. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na mehanizam nukleacije 112

4.4.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na mehanizam nukleacije 113

4.4.2. Utjecaj promjera miješala na mehanizam nukleacije 115

4.4.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na mehanizam nukleacije 117

4.4.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na mehanizam nukleacije 119

4.4.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na mehanizam nukleacije 121

4.5. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na brzinu nukleacije 123

4.5.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu nukleacije 124

4.5.2. Utjecaj promjera miješala na brzinu nukleacije 126

4.5.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na brzinu nukleacije 128

4.5.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na brzinu nukleacije 130

4.5.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na brzinu nukleacije 132

4.6. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na promjenu linearne veličine kristala 134

4.6.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na promjenu linearne veličine kristala 135

4.6.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu linearne veličine kristala 138

4.6.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na promjenu linearne veličine kristala 141

4.6.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na promjenu linearne veličine kristala 144

4.6.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na brzinu rasta kristala 147

4.7. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na brzinu rasta kristala 150

4.7.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu rasta kristala 151

4.7.2. Utjecaj promjera miješala na brzinu rasta kristala 153

4.7.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na brzinu rasta kristala 155

4.7.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na brzinu rasta kristala 158

4.7.5. Utjecaj brzine hlađenja na brzinu rasta kristala 160

4.8. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na mehanizam rasta kristala 162

4.8.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na mehanizam rasta kristala 164

4.8.2. Utjecaj promjera miješala na mehanizam rasta kristala 167

4.8.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na mehanizam rasta kristala 170

4.8.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na mehanizam rasta kristala 173

4.8.5. Utjecaj brzine hlađenja na mehanizam rasta kristala 176

4.9. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa 179

4.9.1. Utjecaj brzine vrtnje na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa 180

4.9.2. Utjecaj promjera miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa 184

4.9.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa 188

4.9.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa 192

4.9.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa 196

4.10. Analiza utroška snage miješanja 200

5. RASPRAVA 203

6. ZAKLJUČCI 238

7. LITERATURA 243

8. PRILOG 264

1. UVOD

Kristalizacija predstavlja jediničnu operaciju koja se primjenjuje s ciljem separacije i pročišćavanja nekog proizvoda. Njena najveća prednost leži u mogućnosti dobivanja produkta visoke čistoće i željenih karakteristika u jednom procesnom koraku uz relativno male energetske troškove. Upravo zato se ova operacija često primjenjuje u procesima u kojima je čvrsta faza u kristalnoj formi konačan proizvod.

Iako se kristalizacija temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije, ona značajno ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira, kao i o uvjetima provedbe samog procesa[1,2]. S obzirom na to da se provodi u suspenziji, njezina učinkovitost u znatnoj mjeri ovisi o načinu provedbe operacije miješanja čija je uloga u procesu kristalizacije višestruka. Na početku procesa, kada je u kristalizatoru prisutna isključivo kapljevita faza, miješanjem ostvareni hidrodinamički uvjeti osiguravaju ujednačavanje stupnja prezasićenosti matične otopine u procesnom prostoru. Nakon nukleacije, uloga miješanja poprima novu dimenziju koja se odnosi na ostvarivanje optimalnog stupnja homogenosti suspenzije nastalih kristala. Miješanjem se u tom slučaju osigurava maksimalna međupovršina prisutnih faza te smanjuje debljina difuzijskog sloja oko rastućeg kristala. Ovo je od presudne važnosti za procese prijenosa tvari i energije o kojima ovisi brzina rasta kristala, a samim time i njihov konačan oblik, veličina te čistoća[3,4].

Unatoč navedenom, kristalizacija se vrlo često provodi bez detaljnijeg optimiziranja hidrodinamičkih uvjeta u kristalizatoru što se nepovoljno odražava na finalni produkt procesa i to najčešće kroz izraženu aglomeraciju i široku raspodjelu veličina kristala. Nedovoljna upućenost u ovu operaciju se uglavnom "prikriva" prekomjernim izmiješavanjem sustava (tzv. "overmixing"), što se ne mora uvijek negativno odraziti na kvalitetu produkta, ali će zato značajno povećati ukupne troškove proizvodnje[5]. Stoga, ukoliko se kristalizacijom želi dobiti produkt željenih karakteristika, nužan je pravilan odabir procesnih uvjeta kao i detaljno sagledavanje konfiguracije reaktorskog sustava, a koji će biti temeljeni isključivo na egzaktnim znanstvenim spoznajama.

U ovom radu je analiziran proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja u kristalizatoru. Primjena ove soli je veoma rasprostranjena pa se tako može pronaći u gotovo svim proizvodnim sferama izuzev prehrambene[6]. Za komercijalnu primjenu se boraks dobiva uglavnom postupkom šaržne prekristalizacije rude tinkala u kristalizatorima volumena i do nekoliko desetaka m^3. Pri tom je visina stupca kapljevine uglavnom veća od promjera reaktora. Takve dimenzije kristalizatora nameću potrebu uvođenja drugog ili više miješala na zajedničku osovinu. Ova promjena, u odnosu na geometrijski standardnu konfiguraciju kristalizatora s mehaničkim miješanjem, rezultira promjenom hidrodinamičkih uvjeta, a što se pak može direktno odraziti na kinetiku nukleacije i rasta kristala.

Pregledom literature je uočeno da su dosadašnja istraživanja sustava s dvama ili više miješala uglavnom bila usmjerena na postupke miješanja čistih kapljevina, suspendiranje čvrstih inertnih čestica kao i na postupak aeracije[7-10]. U tim ispitivanjima je utvrđeno da dodavanje drugog miješala omogućava postizanje višeg stupnja homogenosti u sustavu pri nižim brzinama vrtnje miješala, odnosno nižem utrošku snage miješanja.

Zbog svega navedenog, ovim istraživanjem se nastojao dobiti što potpuniji uvid u utjecaj hidrodinamičkih uvjeta, ostvarenih u kristalizatoru s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala, na kinetiku procesa šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem. S obzirom na to da su hidrodinamički uvjeti u kristalizatoru određeni konfiguracijom, brzinom vrtnje, veličinom i pozicijom dvaju miješala, u radu je detaljno ispitano kako navedeni parametri miješanja utječu na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa te na karakteristike kristalnog produkta. Pored parametara miješanja, ispitan je i utjecaj brzine hlađenja matične otopine na sve navedene stupnjeve procesa kristalizacije s obzirom da je ista odgovorna za promjenu prezasićenosti, odnosno pokretačku silu procesa.

2. OPĆI DIO

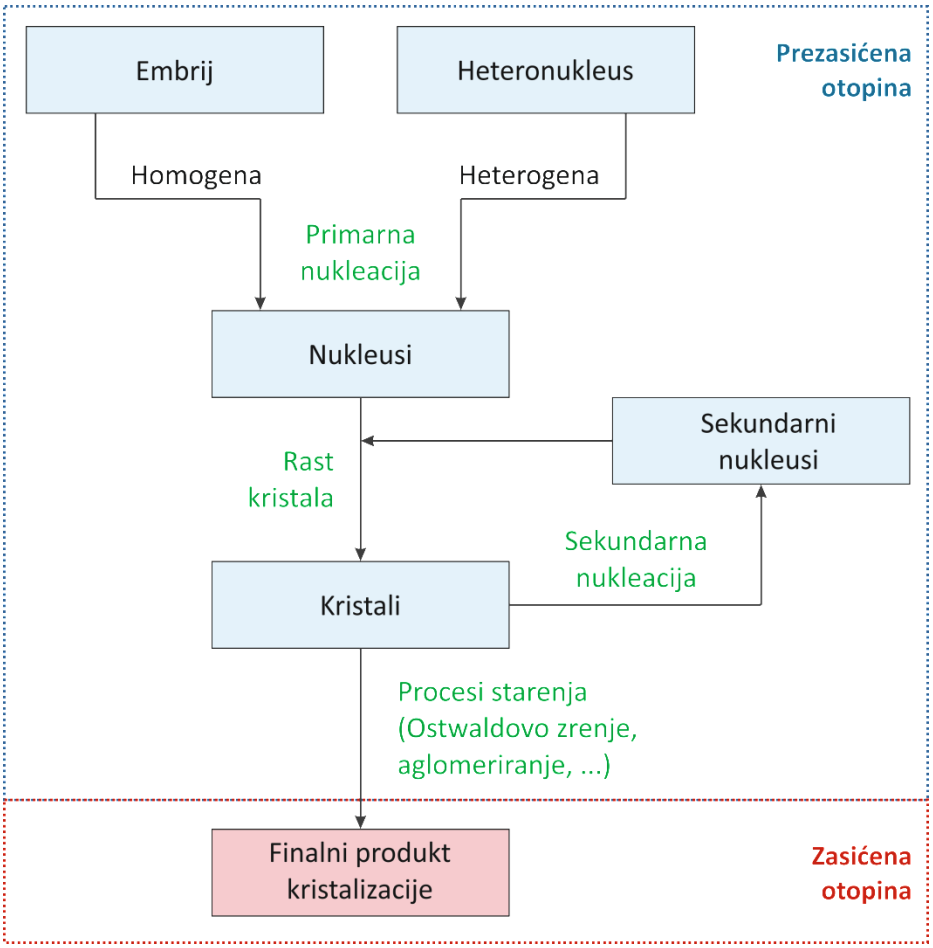
2.1. Kristalizacija

Kristalizacija je jedan od osnovnih separacijskih procesa kemijske industrije čija je svrha izdvajanje čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze[11,12]. Danas se gotovo 70% čvrstih tvari u kemijskoj industriji proizvodi procesom kristalizacije upravo zbog brojnih prednosti koje pruža, a među kojima su: mogućnost provođenja operacije pri nižim temperaturama, mala potrošnja energije te mogućnost dobivanja konačnog produkta visoke čistoće i željenih karakteristika u samo jednom koraku[13].

Pokretačka sila procesa kristalizacije je prezasićenost otopine. S obzirom na način na koji se ista postiže, razlikuju se:

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

Kristalizacija se odvija u nekoliko faza[14-17] koje se često prikazuju Nielsenovom shemom (slika *1*.). Proces započinje u prezasićenoj otopini primarnom nukleacijom - nastankom embrija ili heteronukleusa, a nastavlja se njihovim rastom i nastankom kristala. Prisutnost kristala u prezasićenoj otopini može inducirati ponovnu nukleaciju, odnosno nastajanje tzv. sekundarnih nukleusa. Sam proces kristalizacije rezultira kristalnim produktom te zasićenom matičnom otopinom, a ukoliko se po završetku procesa tako dobiveni kristali ostave određeno vrijeme izloženi matičnoj otopini, doći će i do procesa starenja kristala. U nastojanju sustava da dosegne stanje što niže energije, tijekom spomenutog procesa će krupniji kristali rasti na račun otapanja sitnijih, a ukoliko se pojavljuju u više kristalnih modifikacija, prijeći će u energetski stabilniju.



Slika 1. Nielsenova shema procesa kristalizacije.

2.1.1. Prezasićenost otopine

Pri analizi bilo kojeg procesa, jedna od osnovnih veličina koju je potrebno definirati je pokretačka sila procesa. Kako bi se u potpunosti razumjela pokretačka sila procesa kristalizacije, nužno je razjasniti osnovne pojmove vezane uz topljivost i termodinamiku otopine.

Otopine su homogene smjese dviju ili više čistih tvari pomiješanih u stanju molekulske disperzije[18]. Pripravljaju se otapanjem jedne ili više komponenata, odnosno topljivih tvari u otapalu, koje je u odnosu na ostale komponente, zastupljeno u većoj količini. Otapanje se odvija sve dok brzina otapanja čvrste tvari ne postane jednaka brzini prekristalizacije, odnosno dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža pri čemu otopina postaje zasićena. Kada je otopina zasićena, u njoj je otopljena maksimalna količina topljive tvari pri određenoj temperaturi. Koncentracija takve otopine se tada naziva *topljivost*. U procesu kristalizacije se često izražava množinskom koncentracijom te predstavlja koncentraciju tvari u otopini u stanju termodinamičke ravnoteže, c^*, odnosno ravnotežnu koncentraciju tvari.

Termodinamički gledano, kada je kemijski potencijal tvari u zasićenoj otopini jednak kemijskom potencijalu tvari u čvrstoj fazi otopina je u stanju termodinamičke ravnoteže[2,19-21]. Općenito je kemijski potencijal funkcija aktiviteta što se može prikazati jednadžbom:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \tag{1}$$

gdje je:

μ_0 – kemijski potencijal tvari u standardnom stanju [J mol^{-1}],

R – opća plinska konstanta (8.314 J K^{-1} mol^{-1}),

T – temperatura [K],

a – aktivitet tvari [/].

Kada je kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini različit od kemijskog potencijala kristalizirajuće tvari u kristalu, odnosno u zasićenoj otopini, sustav je u stanju kinetičke promjene. Ukoliko je ta promjena usmjerena prema stvaranju kristala, smatra se pokretačkom silom kristalizacije, $\Delta\mu$, te se može izraziti jednadžbom:

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* = RT \ln\frac{a}{a^*} = RT \ln\frac{fc}{f^*c^*} \tag{2}$$

gdje je:

$\Delta\mu$ – razlika kemijskih potencijala, tj. pokretačka sila kristalizacije [J mol^{-1}],

μ – kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini [J mol^{-1}],

μ^* – kemijski potencijal kristalizirajuće tvari u zasićenoj otopini [J mol^{-1}],

a – aktivitet kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini [/],

a^* – aktivitet kristalizirajuće tvari u zasićenoj otopini [/],

f – koeficijent aktiviteta [/],

c – koncentracija kristalizirajuće tvari u prezasićenoj otopini [kmol m^{-3}],

c^* – koncentracija kristalizirajuće tvari u zasićenoj otopini [kmol m^{-3}].

S obzirom na to da su kemijski potencijal prezasićene i zasićene otopine u korelaciji s aktivitetima otopljene tvari te da je koncentracija otopljene tvari proporcionalna aktivitetu, razliku kemijskih potencijala prezasićene i zasićene otopine moguće je u konačnici izraziti razlikom koncentracija. U tom slučaju se pokretačka sila procesa kristalizacije naziva apsolutna prezasićenost otopine, Δc, a određena je izrazom:

$$\Delta c = c - c^* \tag{3}$$

Prezasićenost je još moguće izraziti kao relativnu prezasićenost otopine, σ_R [/], koja predstavlja omjer apsolutne prezasićenosti i ravnotežne koncentracije tvari pri promatranoj temperaturi:

$$\sigma_R = \frac{c - c^*}{c^*} \tag{4}$$

te kao stupanj prezasićenosti, S [/]:

$$s = \frac{c}{c^*} \tag{5}$$

Ukoliko se ova veličina uvrsti u izraz (4), relativna prezasićenost postaje:

$$\sigma_R = s - 1 \tag{6}$$

a razlika potencijala:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\frac{a}{a^*} = \ln s \tag{7}$$

odnosno:

$$\Delta\mu = \ln\frac{c}{c^*} \cong \frac{c}{c^*} - 1 = s - 1 = \sigma_R \tag{8}$$

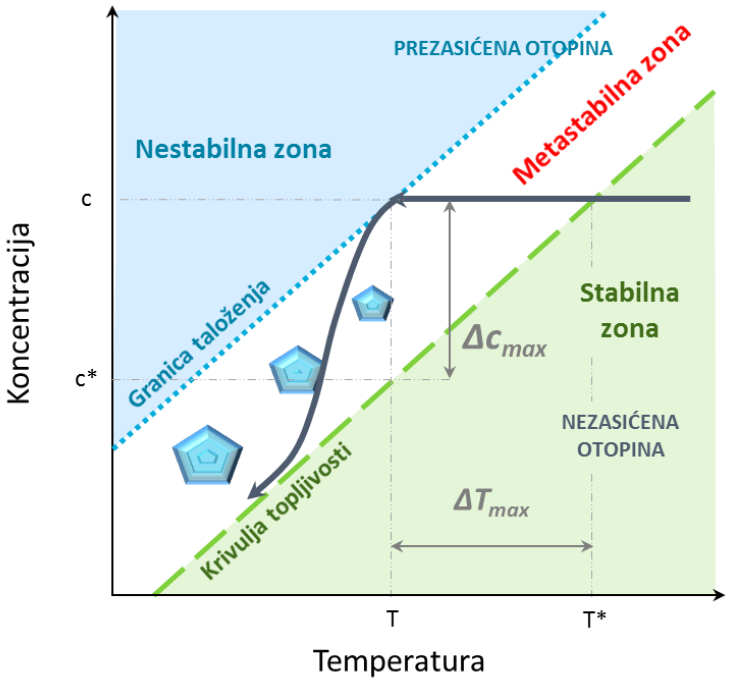
Koliko je važno definirati prezasićenost otopine govori činjenica da ista utječe na mehanizam i brzinu nukleacije, mehanizam i brzinu rasta kristala, na moguću pojavu aglomeracije i agregacije[22] te u konačnici i na karakteristike finalnog produkta procesa kristalizacije.

2.1.1.1. Teorija metastabilne zone

Otopinu koja je u stanju termodinamičke ravnoteže, tj. zasićenu otopinu[23] moguće je određenim postupkom dovesti u stanje prezasićenosti čime ona prelazi iz ravnotežnog u neravnotežno stanje. U nastojanju da ponovno postigne ravnotežno stanje, iz otopine se izdvaja čvrsta tvar, odnosno dolazi do kristalizacije[24-28].

Općenito se prezasićene otopine mogu podijeliti na nestabilne i metastabilne. Spomenute termine je prvi upotrijebio *Ostwald* (1897.) kako bi klasificirao otopine prema vjerojatnosti događanja nukleacije[23]. Tako u nestabilnim otopinama do nukleacije dolazi spontano dok u metastabilnim ne dolazi do nukleacije. Svojedobno su *Miers* i *Isaac* (1906. i 1907. godine) istraživali odnos prezasićenosti matične otopine i spontane kristalizacije. Rezultati tog istraživanja se i danas koriste, između ostalog i kroz grafički opis metastabilne zone koji je prikazan na slici *2*. Spomenuti prikaz vrijedi za sustav čvrsto/kapljevito i to za sol čija topljivost raste s porastom temperature. U takvom sustavu se razlikuju tri područja:

- *stabilna zona*: područje u kojem je otopina nezasićena te u kojem neće doći do kristalizacije (nalazi se desno od krivulje topljivosti),
- *nestabilna zona*: područje prezasićenosti u kojem dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije (lijevo od granice taloženja),
- *metastabilna zona*: područje prezasićenosti između krivulje topljivosti i granice taloženja u kojem je koncentracija otopljene soli veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi. Spontana nukleacija u metastabilnoj zoni je malo vjerojatna, a prvi vidljivi nukleusi će se pojaviti u sustavu tek kada se dostigne granica taloženja. Međutim, ukoliko bi se u ovom području u otopinu npr. cijepljenjem unijeli kristali, isti bi nastavili spontano rasti.



Slika 2. Shematski prikaz metastabilne zone pri provedbi kristalizacije hlađenjem.

Upravo je širina metastabilne zona jedan od bitnijih čimbenika koji utječe na cjelokupan proces kristalizacije, a posebno na mehanizam i brzinu nukleacije. Može se definirati na sljedeće načine:

- razlikom temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja

$$\Delta T_{max} = T^* - T \tag{9}$$

gdje je:

ΔT_{max} – maksimalno postignuto pothlađenje [°C],

T^* – temperatura zasićenja otopine [°C],

T – temperatura nukleacije [°C], odnosno temperatura pri kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi;

- razlikom koncentracija na krivulji topljivosti i granici taloženja

$$\Delta c_{max} = c - c^* \tag{10}$$

gdje je:

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

c – koncentracija otopine pri temperaturi nukleacije T [kmol m^{-3}], a

c^* – ravnotežna koncentracija, odnosno koncentracija matične otopine pri temperaturi zasićenja T^* [kmol m^{-3}].

Veza maksimalno postignute prezasićenosti i maksimalno postignutog pothlađenja dana je u jednadžbi (11).

$$\Delta c_{max} = \int_{T^*}^{T_S} \left(\frac{dc^*}{dT}\right) dT \tag{11}$$

Ukoliko su vrijednosti maksimalno postignute prezasićenosti, odnosno pothlađenosti male, dc^*/dT se u uskom temperaturnom intervalu može smatrati konstantnim zbog čega se izraz (11) može prikazati kao:

$$\Delta c_{max} = \left(\frac{dc^*}{dT}\right) \Delta T_{max} \tag{12}$$

Kako je širina metastabilne zone određena položajem krivulje topljivosti i granice taloženja, može se reći da ona zapravo ovisi o topljivosti soli te o uvjetima provedbe kristalizacijskog procesa. Uzevši u obzir činjenicu da topljivost određene soli ne ovisi o uvjetima provedbe procesa, postaje jasno da će položaj te krivulje biti fiksan. Stoga će širina metastabilne zone, izražena kao $\Delta c_{\max}$ ili $\Delta T_{\max}$, u prvom redu biti determinirana položajem granice taloženja te će kao takva predstavljati karakteristično svojstvo svakog sustava.

Brojna istraživanja su pokazala da na širinu metastabilne zone značajno utječu:

- temperatura zasićenja[24,26,29,30],
- sastav otopine[24-26,28,31,36],
- brzina hlađenja[27,31,32] te
- mehaničko djelovanje na otopinu[24,33-39].

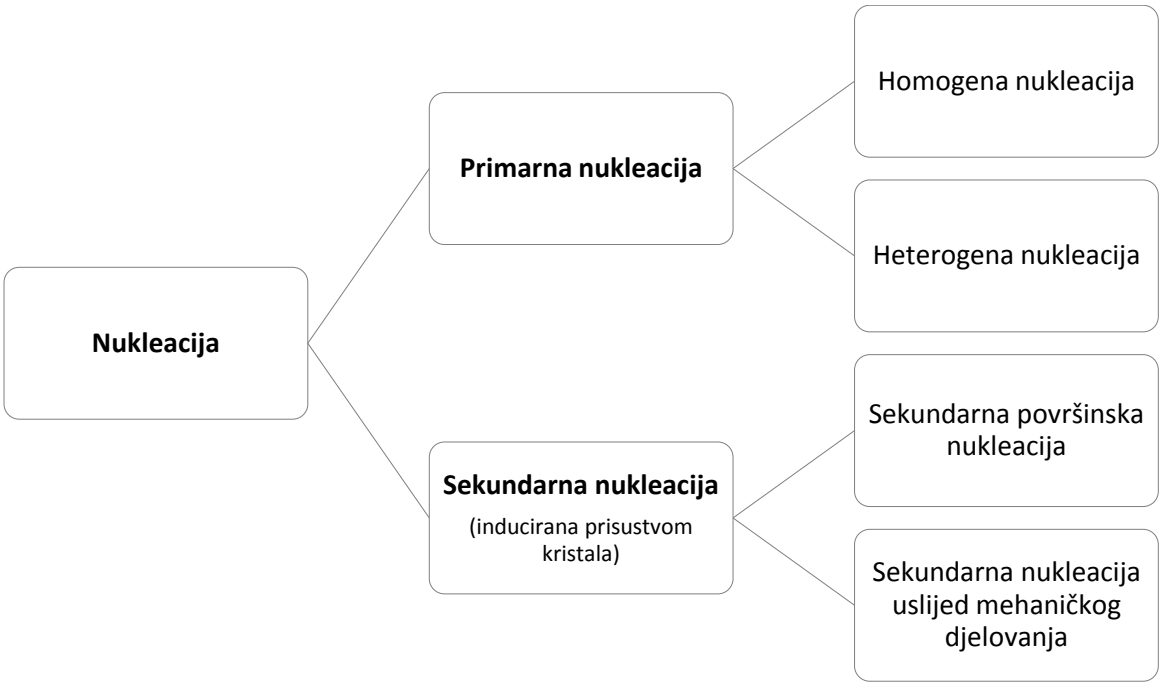
Od svih navedenih, posebna se važnost pridodaje brzini hlađenja s obzirom na to da je ona direktno odgovorna za postizanje prezasićenosti otopine, a koja je pak pokretačka sila procesa kristalizacije. Općenito vrijedi pravilo da će metastabilna zona biti uža što je brzina hlađenja manja[20].

Drugi čimbenik koji se odražava na vrijednost širine metastabilne zone je mehaničko djelovanje na otopinu. Ispitivanja koja su ranije provedena su pokazala kako ono općenito sužava metastabilnu zonu. Međutim, ovdje je važno napomenuti da je većina tih istraživanja provedena u sustavima u kojima je miješanje provođeno korištenjem magnetskog miješala ili pak korištenjem samo jednog miješala. Utjecaj dvaju miješala na kinetiku procesa kristalizacije do sada nije bio sustavno ispitivan.

2.1.2. Nukleacija

Nukleacija predstavlja prvi, često energetski najzahtjevniji korak[40] u izdvajanju čvrste faze iz prezasićene otopine pri čemu se jedinke koje nastaju nazivaju nukleusi[41].

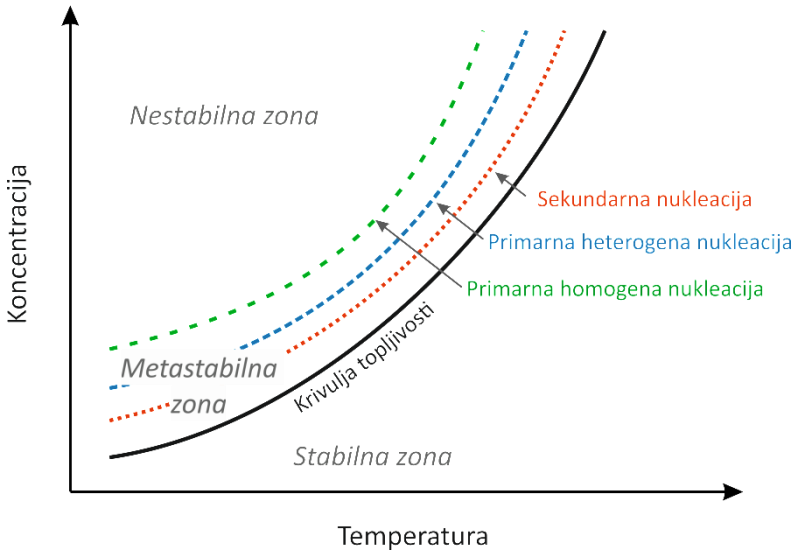
Ovisno o mehanizmima prema kojima nukleusi nastaju, razlikuju se primarna i sekundarna nukleacija (slika *3*.).



Slika 3. Osnovni mehanizmi nukleacije.

Kojim mehanizmom će nukleacija započeti ovisit će o stupnju prezasićenosti, odnosno o pokretačkoj sili procesa kristalizacije.

Primarna homogena nukleacija tako zahtijeva visok stupanj prezasićenosti matične otopine, dok je on relativno umjeren kada se nukleacija odvija po mehanizmu sekundarne nukleacije kao što je prikazano na slici *4*.



Slika 4. Ovisnost mehanizma nukleacije o širini metastabilne zone.

2.1.2.1. Primarna nukleacija

Primarna nukleacija može biti homogena ili heterogena. Do homogene nukleacije dolazi isključivo u ultračistoj otopini koju je u industrijskim uvjetima gotovo nemoguće pripraviti, stoga se homogena nukleacija može smatrati više teorijskim pojmom. Za razliku od homogene, heterogena nukleacija je inducirana prisustvom strane čestice.

Homogena nukleacija

Do homogene nukleacije dolazi kada se u sustavu postigne kritična prezasićenost pri kojoj se, kao posljedica sudara iona i molekula, formiraju nukleusi volumena V i površine A[40]. Energetski se taj proces može opisati jednadžbom (13), a koja vrijedi uz pretpostavku da je stvaranje nukleusa izotermno te da je nukleus koji nastaje sferičnog oblika:

$$\Delta G_{uk} = V\Delta G_v + A\gamma_m = \frac{4r^3\pi}{3}\Delta G_v + 4r^2\pi \cdot \gamma_m \tag{13}$$

gdje je:

ΔG_{uk} – ukupna promjena Gibbsove energije pri nukleaciji [J],

V – volumen nastalog nukleusa [m^3],

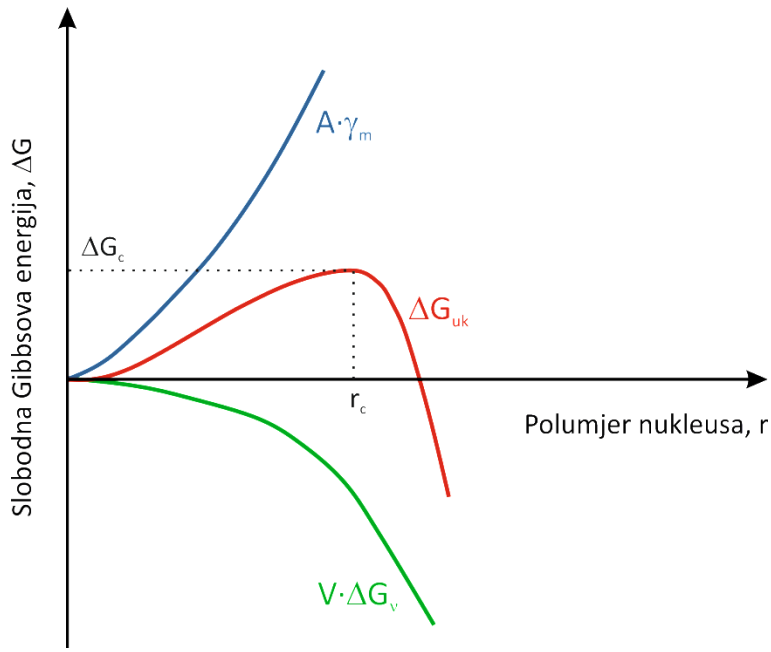
ΔG_v – promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu nastale čvrste faze [J],

A – površina nastalog nukleusa [m^2],

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

r – polumjer nukleusa [m].

Prvi dio jednadžbe (13) se odnosi na slobodnu energiju volumena koja se oslobađa uslijed nastajanja novog volumena u sustavu, odnosno zbog prelaska iona ili molekula iz kapljevite u čvrstu fazu. Drugi dio jednadžbe se odnosi na slobodnu energiju površine koju je potrebno utrošiti na savladavanje međufazne površinske napetosti na granici faza otopina/kristal. Kada je ukupna promjena Gibbsove energije negativna, nukleacija se odvija spontano. Grafički prikaz jednadžbe (13) dan je na slici *5*.



Slika 5. Promjena slobodne energije nastajanja i rasta nukleusa kao funkcija polumjera nukleusa.

Maksimum ukupne promjene slobodne Gibbsove energije se nalazi pri r=r_c [m] koji predstavlja polumjer nukleusa kritične veličine. Pri toj vrijednosti ΔG=ΔG_c [J] koja predstavlja energiju aktivacije potrebnu za nastajanje čvrste faze u sustavu. Da je polumjer nukleusa kritične veličine ovisan o stupnju prezasićenosti vidljivo je i iz Gibbs-Thomsonove jednadžbe[40] iz kojeg ga je moguće odrediti:

$$r_c = -\frac{2 \cdot \gamma_m}{\Delta G_v} = -\frac{2 \cdot \gamma_m \cdot V_m}{RT \cdot \ln s} \tag{14}$$

dok je pripadajući mu maksimum slobodne energije moguće procijeniti uvođenjem izraza (14) u izraz (13):

$$\Delta G_c = \frac{16\pi \cdot {\gamma_m}^3 {V_m}^2}{3(RT)^2 \ln^2 s} \tag{15}$$

gdje je:

r_c – polumjer nukleusa kritične veličine [m],

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

V_m – molarni volumen [m^3 mol^{-1}].

Brzinu homogene nukleacije, N_{hom} [br. nukl. m^{-3} s^{-1}], odnosno broj nukleusa koji se stvore u jedinici vremena i u jediničnom volumenu, općenito je moguće izraziti jednadžbom Arrheniusova tipa[19]:

$$N_{hom} = A_{hom} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \tag{16}$$

gdje je:

A_{hom} – predeksponencijalni faktor (teorijska vrijednost 10^{27} nukleusa m^{-3} s^{-1}).

Uvođenjem izraza (15), jednadžba (16) postaje:

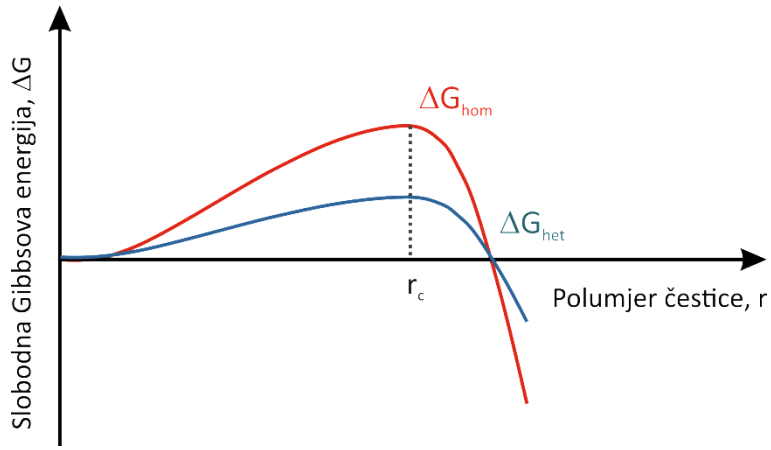
$$N_{hom} = A_{hom} \cdot \exp\left(-\frac{16\pi \cdot {\gamma_m}^3 \cdot V_m^2}{3(RT)^3 \ln^2 s}\right) \tag{17}$$

Promatranjem jednadžbi (14) i (17) može se zaključiti kako porast stupnja prezasićenosti rezultira bržom nukleacijom zbog čega je kritični nukleus manji. Ovakav nukleacijski mehanizam je rijetko prisutan u praksi, s obzirom na to da do homogene nukleacije dolazi samo u idealno čistim otopinama ili kod vrlo visokih prezasićenja otopine.

Heterogena nukleacija

U usporedbi sa homogenom, heterogena nukleacija je mnogo češći mehanizam nukleacije u praksi. Javlja se na granici faza čvrsto/kapljevito i to na površinama nečistoća, na stijenkama i razbijalima virova kristalizatora, na osovini i rubovima miješala i sl. [19-21,41].

Uzevši u obzir nečistoće prisutne u sustavu, a koje smanjuju energiju aktivacije potrebnu za početak nukleacije, zbog čega do iste dolazi pri nižem stupnju prezasićenosti, ovaj mehanizam je energetski mnogo povoljniji od homogene nukleacije.



Slika 6. Usporedba slobodnih Gibbsovih energija potrebnih za različite mehanizme nukleacije.

Mehanizam heterogene nukleacije može započeti adsorpcijom iona ili molekula na površinu nečistoće, formiranjem dvodimenzionalnog nukleusa na površini nečistoće ili rastom nukleusa na aktivnim mjestima. Do kakve vrste nukleacije će doći, ovisit će o

koncentraciji iona na granici faza te o katalitičkoj djelotvornosti aktivnih mjesta na površini nečistoće[43].

Relaciju koja opisuje mehanizam heterogene nukleacije je predložio Walton[42]:

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \tag{18}$$

gdje razlomak predstavlja korekcijski faktor koji opisuje smanjenje međufazne površinske napetosti pri izdvajanju nukleusa na površini strane čestice, a u kojem θ [°] predstavlja kut kvašenja strane čestice otopinom (slika *7.*).

Slika 7. Kut kvašenja strane čestice.

U slučaju kada kut kvašenja iznosi 180° (nema kvašenja strane čestice otopinom), tada je iznos slobodne Gibbsove energije za heterogenu nukleaciju jednak iznosu za homogenu što znači da prisustvo strane čestice ne uzrokuje nukleaciju. Ukoliko je kut kvašenja manji od 180°, vrijednost ΔG_{het} je manja od ΔG_{hom} te se može reći kako u tom slučaju prisustvo strane čestice katalizira proces nukleacije zbog čega ona započinje pri nižoj prezasićenosti otopine. Kada je kut kvašenja jednak nuli, odnosno u slučaju potpunog kvašenja strane čestice, vrijednost slobodne Gibbsove energije je jednaka nuli. Do spomenutog slučaja dolazi kada se prezasićena otopina cijepi odgovarajućim kristalima. U takvom sustavu ne dolazi do nukleacije već kristali unešeni cijepljenjem nastavljaju rasti.

Analogno jednadžbi (16), može se izvesti izraz za brzinu heterogene nukleacije:

$$N_{het} = A_{het} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \tag{19}$$

pri čemu je $A_{het} < A_{hom}$ [43].

Općenito se može reći kako je brzinu primarne nukleacije, N_{prim} [br. nukl. m^{-3} s^{-1}], nemoguće direktno mjeriti zbog malih dimenzija nukleusa, nepredvidivosti mjesta nastanka nukleusa te njihove nestabilnosti. Stoga se u praksi brzina primarne nukleacije, određuje na temelju indukcijskog vremena i brojnosti čestica koje se formiraju u sustavu, primjenom izraza:

$$N_{prim} \approx \frac{k \cdot N_v}{t_i} \tag{20}$$

gdje je:

k – Boltzmanova konstanta ($k=R/N_A=1.381\cdot10^{-32}$ J K^{-1}, gdje je N_A Avogadrov broj),

N_v – broj čestica u jediničnom volumenu [m^{-3}]

t_i – indukcijsko vrijeme [s], tj. vrijeme koje protekne od postizanja stanja prezasićenosti do stvaranja prvih nukleusa[40].

2.1.2.2. Sekundarna nukleacija

Rast primarnih nukleusa do okom vidljive veličine je ponekad praćen nastankom tzv. sekundarnih nukleusa[44]. Nukleacija koja se tada događa naziva se sekundarna nukleacija. Do nje može doći spontano u prezasićenim otopinama u kojima su već prisutni kristali. U tom slučaju nukleacija započinje pri nižim vrijednostima prezasićenosti, odnosno pri nižim vrijednostima slobodne Gibbsove energije [19-21,41], a može se i ciljano izazvati uvođenjem cjepiva.

Razlikuju se dva osnovna mehanizma sekundarne nukleacije[45-48]:

- *sekundarna površinska nukleacija* koja se javlja se uz površinu prisutnih kristala u prezasićenim otopinama, a koje se pak mogu ili ne moraju miješati,
- *sekundarna nukleacija uslijed mehaničkog djelovanja* koja je uzrokovana lomom ili pak habanjem kristala zbog mehaničkih djelovanja u kristalizatoru. Pri tom krhotine kristala nastale zbog sudara kristal/kristal ili kristal/dijelovi

kristalizatora predstavljaju sekundarne nukleuse. Ovakav mehanizam sekundarne nukleacije se najčešće javlja pri provedbi procesa kristalizacije u industriji[49].

Utvrđeno je kako brzina nukleacije, N_{sek} u kristalizatorima, osim o stupnju zasićenosti, ovisi i o masenoj koncentraciji suspendiranih kristala te o hidrodinamičkim uvjetima čiji je utjecaj opisan u izrazu eksponencijalnog oblika[41]:

$$N_{sek} = k_b \gamma^j N^k \Delta c^n \tag{21}$$

gdje je:

k_b – konstanta proporcionalnosti [var.],

γ – masena koncentracija kristala u otopini [kg m^{-3}],

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

n – red sekundarne nukleacije (vrijednosti između 1 i 2.5) [/].

2.1.3. Rast kristala

Proces rasta kristala prati najznačajna promjena u sastavu otopine. Naime, prilikom nastajanja nukleusa, a s obzirom na njihovu malu veličinu, ne dolazi do veće promjene koncentracije u sustavu. Do znatnije promjene koncentracije dolazi tek kada uslijed težnje da postignu stanje veće stabilnosti, nukleusi počnu rasti. Na molekularnoj razini se taj proces može slikovito opisati konstantnim dodavanjem jediničnih slojeva na površinu nukleusa, odnosno kristala. Prema tome, brzinu kojom kristal raste moguće je izraziti kao[41]:

- prirast plohe rastućeg kristala u smjeru normale po jedinici vremena, v_{hkl}[50] [m s^{-1}]
- maseni fluks, R_g [kg m^{-2} s^{-1}], koji predstavlja ukupnu masu izdvojene tvari, m po jedinici kristalne površine, A u jedinici vremena, t:

$$R_g = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} \tag{22}$$

- te kao brzinu linearnog rasta, G, koji predstavlja promjenu karakteristične dimenzije rastućeg kristala, L, u jedinici vremena, t:

$$G = \frac{dL}{dt} \tag{23}$$

Sam rast kristala se odvija kroz nekoliko elementarnih procesa[19]:

- difuzija hidratiziranih iona kroz difuzijski granični sloj,
- difuzija hidratiziranih iona kroz adsorpcijski sloj,
- površinska difuzija hidratiziranih iona,
- djelomična ili potpuna dehidratacija iona,
- ugradnja iona u kristalnu rešetku,
- difuzija otpuštene vode u suprotnom smjeru kroz adsorpcijski sloj te
- difuzija otpuštene vode u suprotnom smjeru kroz granični difuzijski sloj.

Iako se svi ovi procesi u otopinama ionskih tvari mogu odvijati istovremeno, otpori koji se pritom javljaju se uglavnom svode na otpor prijenosu iona/molekula do graničnog sloja te na otpor koji se javlja pri ugradnji u kristalnu rešetku. Upravo zbog toga se rast kristala najčešće opisuje općeprihvaćenom difuzijsko-integracijskom teorijom, a koju su predložili *Berthouda* i *Valeton*[19].

Prema toj teoriji se prijenos iona/molekula iz mase otopine opisuje izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A_c (c - c_i) \tag{24}$$

gdje je:

k_d – koeficijent prijelaza tvari (određen koeficijentom difuzivnosti, D_{AB}, i debljinom difuzijskog graničnog sloja, d_D: $k_d = D_{AB}/\delta_D$) [m s^{-1}], a

c-c_i – razlika koncentracija u masi otopine i na granici adsorpcijskog sloja [kmol m^{-3}].

Ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku se opisuje izrazom:

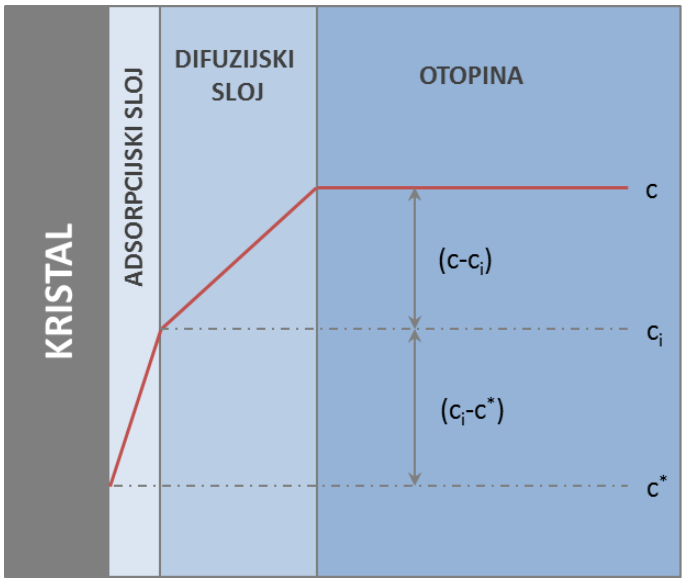
$$\frac{dm}{dt} = k_r A_c (c_i - c^*) \tag{25}$$

gdje je:

k_r – konstanta brzine ugradnje [m s^{-1}], a

c_i-c^* – razlika koncentracija na granici adsorpcijskog sloja i koncentracije otopine uz površinu kristala [kmol m^{-3}].

Oba mehanizma rasta kristala su slikovito prikazana na slici *8*.



Slika 8. Mehanizam rasta kristala.

Iako je pad koncentracije kroz difuzijski, a zatim i kroz adsorpcijski sloj prikazan kao linearan, u praksi to najčešće nije slučaj. Zbog nemogućnosti određivanja koncentracije c_i na granici difuzijskog i adsorpcijskog sloja, a uz pretpostavku da su svi ioni koji su prošli kroz adsorpcijski sloj došli do površine kristala, spomenuta vrijednost se zamijenjuje ukupnom pokretačkom silom, $c - c^*$. U tom slučaju se jednadžba koja opisuje rast kristala može napisati kao:

$$\frac{dm}{dt} = k_g A_c (c - c^*)^g \tag{26}$$

gdje je:

k_g – koeficijent ukupnog rasta kristala, $\frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}$ [m s^{-1}], a

g – red ukupnog rasta kristala [/].

Na proces rasta kristala uglavnom utječu obje faze procesa. Kako je ukupna brzina rasta kristala kontrolirana brzinom najsporijeg stupnja, razlikuje se:

- proces kontroliran prijenosom iona iz otopine do površine kristala te
- proces kontroliran procesima na površini kristala.

2.1.3.1. Rast kristala kontroliran prijenosom iona do površine kristala

Ovisno o režimu strujanja kapljevine uz površinu kristala, prijenos iona do površine kristala se može odvijati difuzijom i/ili konvekcijom[14,17,40].

Ukoliko strujanje kapljevine ne remeti difuzijski sloj oko kristala, rast će biti kontroliran isključivo difuzijom do površine te je moguće, uz pretpostavku da je kristal oblika kugle, iz Fickova zakona izvesti izraz za brzinu prijenosa tvari difuzijom do površine kristala polumjera *r*:

$$\frac{dr}{dt} = D_{AB} \cdot V_m \cdot \frac{(c - c^*)}{r} \tag{27}$$

Ali, ako se miješanje intenzivira, brzina rasta kristala, odnosno brzina prijenosa iona/molekula do površine kristala će se povećati zbog smanjenja debljine difuzijskog sloja. Dakle, ukoliko se u obzir uzme utjecaj umjerenog miješanja te utjecaj gravitacije, jednadžba (27) prelazi u oblik:

$$\frac{dr}{dt} = D_{AB} \cdot V_m \cdot \frac{(c - c^*)}{r} \cdot F = D_{AB} \cdot V_m \cdot \frac{(c - c^*)}{\delta_D} \tag{28}$$

gdje je:

δ_D – debljina difuzijskog sloja [m]

F – Faradayeva konstanta (96487 C mol^{-1}).

Ukoliko je režim strujanja kapljevine oko kristala izrazito turbulentan, brzina rasta kristala će također ovisiti o brzini miješanja, a rast kristala, tj. prijenos iona do površine kristala će u tom slučaju biti kontroliran konvekcijom pa vrijedi:

$$\frac{dr}{dt} = 1.26 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1/3} {d_T}^{-1/3} \cdot V_m \cdot U \cdot (c - c^*) \tag{29}$$

gdje je:

d_T – promjer kristalizatora [m], a

U – ukupna brzina toka kapljevine u posudi [m s^{-1}].

2.1.3.2. Rast kristala kontroliran procesima na površini kristala

Postoji više elementarnih procesa koji se odigravaju na površini kristala prilikom njegova rasta pri čemu svaki od njih može određivati ukupnu brzinu rasta kristala, no najčešće je to proces ugradnje iona u kristalnu rešetku[14,17,40].

Razlikuje su nekoliko mehanizama ugradnje iona u kristalnu rešetku i to mehanizam mononuklearnog rasta, mehanizam polinuklearnog rasta te mehanizam spiralnog rasta.

Kada kristal raste prema *mehanizmu mononuklearnog rasta*, širenje novostvorene plohe je brže od formiranja novih nukleusa. U tom slučaju je brzina linearnog rasta proporcionalna površini kristala i brzini stvaranja novih nukleusa. Po ovom mehanizmu uglavnom rastu kristali pravilnih struktura, dimenzija manjih od 0.1 μm i to pri niskim prezasićenostima (slika *9a*.).

Kada je brzina stvaranja površinskih nukleusa veća od brzine širenja plohe, na površini će se istodobno nalaziti više nukleusa te će tada kristal rasti prema *mehanizmu polinuklearnog rasta* (slika *9b*.). S obzirom na to da je brzina rasta proporcionalna brzini površinske nukleacije, a koja je pak u eksponencijalnoj zavisnosti s prezasićenosti, vrijedi sljedeće:

$$\frac{dr}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{\ln s}\right) \tag{30}$$

pri čemu su A i B konstante.

Osim na ova dva opisana mehanizma, kristali mogu rasti i po *mehanizmu spiralnog rasta* (slika *9c*.) koji zahtijeva nukleaciju na površini. Ovaj tip mehanizma se uglavnom javlja u realnim sustavima gdje je postojanje pravilne plohe rijetkost. Jedna od češćih nepravilnosti u strukturi je spiralna ili vijčana dislokacija[51] koja omogućuje rast uz stvaranje neprekidne spiralne plohe. Brzina linearnog rasta se u ovom slučaju može opisati sljedećim izrazom:

$$\frac{dr}{dt} = k_2 \cdot (S - 1) \ln s \tag{31}$$

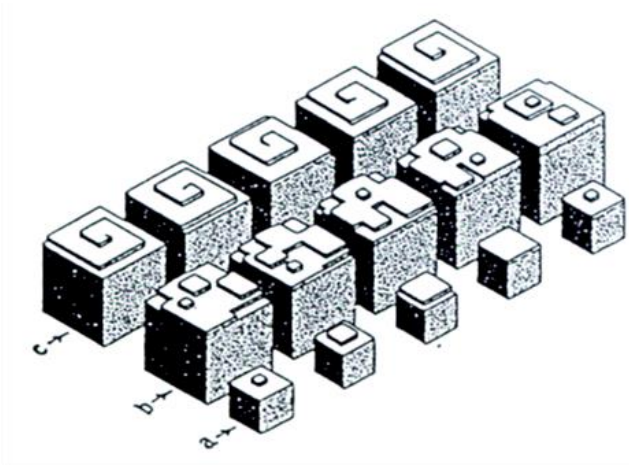
gdje je:

k_2 – konstanta proporcionalnosti [var.].

Kako za S<2 vrijedi da je ln $S \approx (S - 1)$, jednadžba (31) poprima oblik:

$$\frac{dr}{dt} = k_2 \cdot (s - 1)^2 \tag{32}$$

iz kojeg je vidljivo da je brzina rasta kristala u paraboličkoj ovisnosti s prezasićenošću otopine.



Slika 9. Shematski prikaz različitih mehanizama rasta kristala: a. mononuklearni, b. polinuklearni i c. spiralni mehanizam rasta kristala.

2.1.3.3. Utjecaj nečistoća

U realnim sustavima je česta prisutnost i određenih nečistoća koje se mogu podijeliti u dvije osnovne grupe i to na:

- *nečistoće koje se ugrađuju u kristalnu rešetku* – mogu biti anorganski ioni i metalni kompleksi koji uzrokuju smanjenje ukupne brzine rasta kristala uslijed elektrostatičkih međudjelovanja s ionima u kristalu,
- *nečistoće koje se adsorbiraju na površinu kristala* – mogu biti polielektroliti, multifunkcionalne dugolančane molekule ili manji organski spojevi koji se vežu s

kationima na površini kristala i to uglavnom na mjestima rasta pri čemu inhibiraju rast kristala u smjeru okomitom na površinu na koju su se vezali.

Iako nema općenite zakonitosti koja bi mogla dati odgovor na to kako određena nečistoća utječe na pojedini sustav, u literaturi je moguće pronaći nekoliko predloženih modela koji opisuju mehanizme inhibicije rasta kristala[52-59] . Utjecaj određene nečistoće na ukupnu brzinu rasta se može izraziti pomoću omjera brzine rasta kristala u sustavu bez i u sustavu sa nečistoćama:

$$e = \frac{dr/dt}{(dr/dt)_{nečistoća}} \tag{33}$$

Bitno je naglasiti kako nečistoće utječu na kinetiku rasta rasta kristala te samim time na veličinu i oblik kristala te na sva ostala svojstva, kako kristala tako i njegove matične otopine te ih je potrebno pri sagledavanju nekog sustava uzeti u obzir.

2.1.4. Starenje taloga

Nakon završenog procesa rasta, kao posljedica nastojanja sustava da prijeđe u stabilnije stanje (stanje s nižom razinom slobodne Gibbsove energije), doći će do fizikalno-kemijskih promjena kristala koji su u kontaktu s matičnom otopinom.

Navedene promjene opisuju se pojmom „starenje taloga“, a uključuju procese flokulacije, Ostwaldovo zrenje te na kraju transformaciju kristala u stabilnije oblike.

2.1.4.1. Flokulacija

Flokulacija podrazumijeva procese agregacije, koagulacije i aglomeracije. Kristali prisutni u otopini se međusobno sudaraju pri čemu dolazi do stvaranja većih jedinica ili pak njihova raspadanja. Sudar se smatra uspješnim ukoliko broj čestica u sustavu opada pri čemu se smanjuje međufazna površina, a što za posljedicu ima smanjenje slobodne Gibbsove energije.

Flokulacija se može opisati sljedećim izrazom:

$$N_i = \frac{N_0\left(t/t_{1/2}\right)^{i-1}}{\left(1 + t/t_{1/2}\right)^{i+1}} \tag{34}$$

gdje je:

N_i – brojčana koncentracija i primarnih kristala u vremenu t [m^{-3}],

N_0 – početna brojčana koncentracija [m^{-3}],

$t_{1/2}$ – vrijeme potrebno da se početni broj kristala prepolovi [s].

2.1.4.2. Ostwaldovo zrenje

Ostwaldovo zrenje je fenomen kojeg je prvi opisao Wilhelm Ostwald[60] koristeći Gibbs-Thomsonovu jednadžbu u kojoj je dan odnos veličine kristala i prezasićenosti otopine. Promatrajući izraz (14) dolazi se do zaključka kako otopina može biti u stanju ravnoteže jedino kada se produkt sastoji od kristala jednake veličine. U slučaju kada je produkt polidisperzan, krupniji kristali će rasti na račun sitnijh čime će se smanjiti međufazna površina, a što će dovesti do smanjenja slobodne Gibbsove energije u sustavu.

2.1.4.3. Transformacija u stabilne kristalne oblike

Do transformacije kristala u stabilnije oblike dolazi kada prethodno nastali metastabilni oblik prelazi u termodinamički stabilniju modifikaciju.

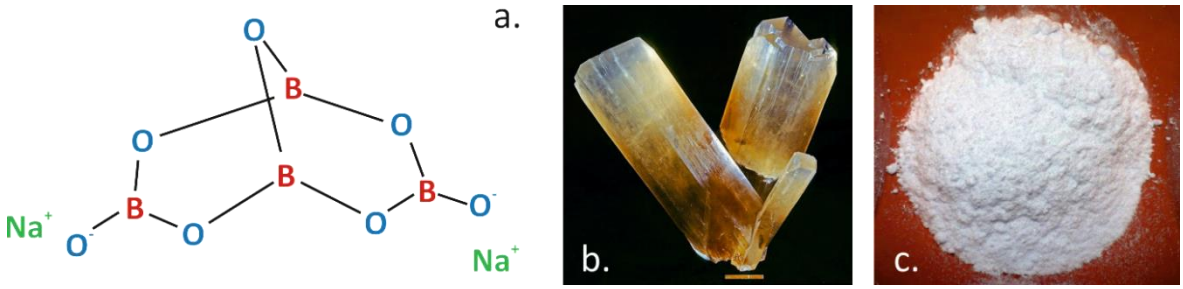
Razlikuju se dva načina na koja može doći do takve vrste transformacije i to kada dolazi do *transformacije u čvrstoj fazi*[61-63] odnosno unutarnjeg preslagivanja iona, atoma ili molekula ili pak *transformacije u otopini*[64-68] kada se nestabilnija faza otopi nakon čega iz iste otopine nastane stabilniji kristalni oblik.

Fenomen je prvi opisao Ostwald[69] i to kroz *„Law of Stages“* prema kojem prilikom taloženja iz prezasićenih otopina najprije nastaje termodinamički najnestabilnija faza, a koja je ujedno i najtopljivija, te s vremenom prelazi u stabilniji oblik. Odgovor na pitanje koja faza i pri kakvim termodinamičkim uvjetima će najprije nastati dali su Stranski i Totomanov[70]. Prema njima taj proces će ovisiti o odnosu brzina nukleacije i rasta kristala.

Ako se ponovno promotri jednadžba (14) može se uočiti kako je kritična veličina nukleusa upravo proporcionalna međufaznoj površinskoj napetost što znači da će pri nekom stupnju prezasićenosti S, faza s nižom razinom energije tvoriti manji, ali termodinamički stabilniji nukleus. Prema tome, prva će se izdvojiti faza s najvišom razinom slobodne Gibbsove energije te će se transformirati u stabilniji oblik.

2.2. Dinatrijev tetraborat dekahidrat (boraks)

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$), poznatiji pod komercijalnim imenom *boraks*, je mineral i sol borne kiseline. Naziv boraks potječe od arapske (بورق buraq), odnosno perzijske riječi (بوره burah)[71-72], što znači – bijel.



Slika 10. a. Kemijska struktura boraksa (anhidrid), b. kristal boraksa, c. boraks u prahu.

Najznačajnija prirodna nalazišta boraksa mogu se pronaći u Turskoj, Kaliforniji, Atakama pustinji u Čileu te u Tibetu. Također ga je moguće sintetizirati i to iz drugih spojeva bora[73].

Boraks se prvi put se počeo koristiti još u 8. stoljeću kada je iz tibetanskih presušenih jezera *Putom svile* transportiran arapskim zlatarima i srebrnarima. U 19. stoljeću je njegova uporaba postala raširenija i to kada ga je tvrtka Pacific Coast Borax Company stavila na tržište pod imenom „20 Mule Team Borax“, koje mu je dano prema tadašnjoj metodi iskopavanja rude iz pustinja Kalifornije i Nevade[74].

Boraks se na sobnoj temperaturi nalazi u obliku bijelog kristalnog praha sastavljenog od bezbojnih kristala, lako topivih u vodi prikazanih na slici *10*. Najčešće se upotrebljava kao sastojak u industriji deterdženata i kozmetike, međutim koristi se i kao pufer te antifugalno sredstvo, a ima i insekticidno i herbicidno djelovanje. Potonja svojstva se u posljednje vrijeme ispituju uglavnom u SAD-u gdje bi se boraks koristio pri zaštiti drvene građe od formosan termita koji uzrokuju štete procijenjene na približno milijardu dolara na godišnjoj razini. Boraks se još koristi i za modifikaciju strukture stakla čime ono postaje termički i kemijski otpornije. Takvo staklo se onda može

upotrijebiti za proizvodnju LCD ekrana, vatrostalnog stakla, staklene vune te staklopastike.

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

Tablica 1. Osnovne fizikalne karakteristike dinatrijevog tetraborat dekahidrata

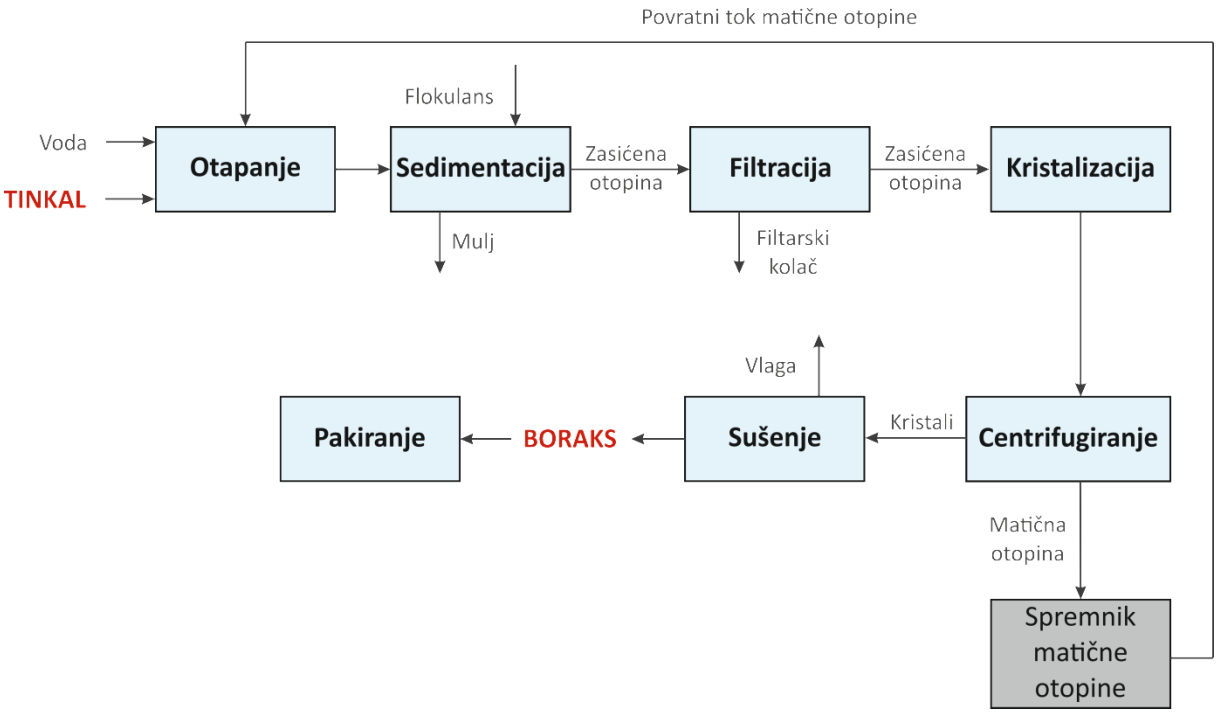
Oblik	Boja / sjaj	Prozirnost	Kristalni sustav	Talište	Vrelište
Kristaličan	Proziran do bijel	Potpuno proziran do zamućen	Monoklinski	75 °C	320 °C
pH otopine (20 °C)	**Gustoća**	**Ploha cijepanja**	**Okus**	**Miris**	**Topljivost (0/20/40 °C)**
9.2	1700 kg m^{-3}	Izvrsna u jednom smjeru	Slatko lužnati	Bez mirisa	19.9/49.8/127.8 kg m^{-3}

S obzirom na sva spomenuta svojstva, ne čudi potreba za komercijalnom proizvodnjom boraksa.

Kako je boraks sol čija topljivost značajno raste s porastom temperature, isti se danas proizvodi postupkom šaržne prekristalizacije hlađenjem rude tinkala ili pak kontinuiranom vakuum kristalizacijom iz rude kernita. Na slici *11.* prikazana je shema industrijskog šaržnog procesa proizvodnje boraksa prekristalizacijom rude tinkala[75].

Vodeća konzultatntska agencija *Roskill Consulting Group*, koja se bavi istraživanjem tržišta metala i minerala, je 2015. godine procijenila da će potražnja za boratima rasti stopom od 2.2% godišnje do 2018. godine te će doseći proizvodnju na godišnjoj razini od 2.23 Mt. Približno 75% ukupnog porasta potražnje će se pri tom odnositi na Azijske zemlje[76] zbog porasta potrošnje staklopastike, a koja se pak koristi u proizvodnji matičnih ploča, automobila, brodova te u kemijskoj industriji[77].

Zahvaljujući bogatim prirodnim nalazištima u Kaliforniji (Dolina smrti, Boron, Trona), danas su Sjedinjene Američke Države najveći svjetski prizvođač borata i podmiruju oko 43% svih svjetskih potreba za tim mineralom.



Slika 11. Shema dobivanja boraksa iz prirodne rude tinkala procesom šaržne kristalizacije hlađenjem.

2.3. Miješanje u procesnom inženjerstvu

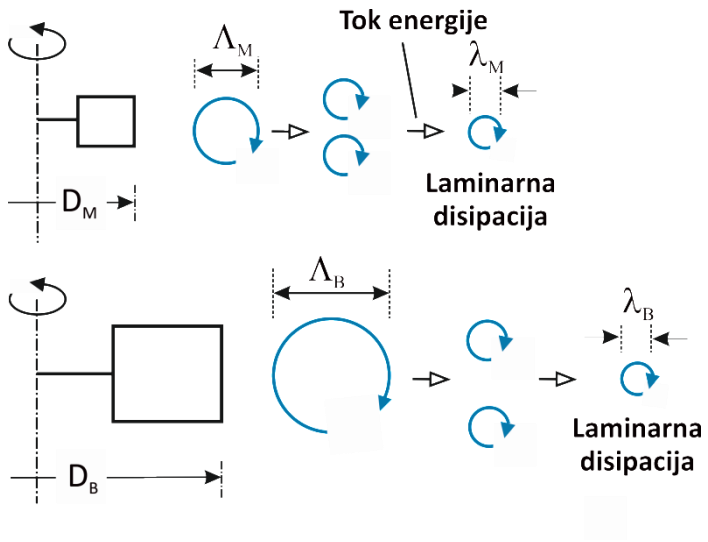
Učinkovitost brojnih operacija u kemijskoj industriji znatno ovisi o uspješno provedenom miješanju. Ono se primjenjuje kada se u određenoj količini materijala želi uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu[78-83].

Ovisno o broju nazočnih faza, miješanje se može provoditi u jednofaznim ili višefaznim sustavima. Ukoliko je sustav jednofazan, tada se govori o homogenizaciji mješljivih kapljevina. Međutim, kapljevine mogu biti i nemješljive i u tom slučaju uloga miješanja leži u uspostavljanju pogodnih uvjeta za prijenos tvari i energije. Kod dvofaznih sustava, ovisno o prisutnim fazama, razlikuju se tipovi miješanja pa se tako u sustavima plinovito/kapljevito provodi *kontaktiranje* plina i kapljevine na način da se kapljevina uzgibava kako bi se mjehurići dispergirali unutar kontinuirane kapljevite faze. U sustavima čvrsto/kapljevito pri niskim vrijednostima viskoznosti se provodi *suspendiranje*. U oba navedena slučaja cilj je osigurati pogodne uvjete za prijenos tvari te odvijanje kemijske reakcije, ukoliko je ista prisutna. Miješanje u trofaznim sustavima (plinovito/kapljevito/čvrsto) je još uvijek nedovoljno ispitano i trenutno predstavlja veliki interes znanstvenih istraživanja.

Ovisno o režimu strujanja u kojem se odvija, miješanje može biti laminarno ili turbulentno[84]. *Laminaran* (slojeviti) režim strujanja se javlja pri nižim brzinama, u njemu se molekule kreću u pravilnim paralelnim slojevima koji se međusobno ne miješaju, a sile inercije brzo nestaju. Kako bi se u takvom sustavu uspostavila homogenost, miješalo mora zaposjesti što veći dio posude gdje će, s obzirom na povećanu kontaktnu površinu miješalo-fluid, doći do smanjenja gradijenta koncentracije uslijed molekularne difuzije. Strujanje iz laminarnog prelazi u tubulentno kada iznos Reynoldsove značajke, koja je izražena kao omjer sile inercije i sile trenja, prijeđe kritičnu vrijednost. U miješalicama s mehaničkim miješanjem ukupni tok kapljevine kojeg generira miješalo je u većini slučajeva *turbulentan* (uz pretpostavku da je viskoznost kapljevine koja se miješa manja od 10 mPa s). U takvim sustavima se slojevitost koja je prisutna kod laminarnog strujanja gubi, a gibanje fluida postaje kaotično zbog čega su prijenos topline i količine gibanja poboljšani[85]. Također, u tim uvjetima predvladava sila inercije, lokalne razlike u viskoznosti nemaju utjecaja na

produkt, a interakcije manjih struktura (vrtloga) su toliko kompleksne zbog čega još uvijek nije razvijen model koji bi potpuno opisao mehanizam turbulencije[86].

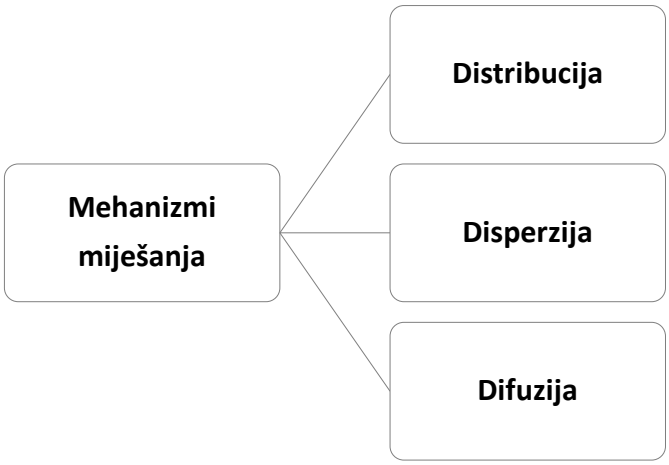
Glavna osobina turbulentnog toka je postojanje hijerarhijski organiziranih vrtloga koji se razlikuju u vremenskim i duljinskim skalama preko nekoliko redova veličine.



Slika 12. Mikro i makro mjerilo turbulencije[87] (D_B>D_M, Λ_B>Λ_M, λ_B=λ_M).

Izrazito anizotropni i energijom bogati makrovrtlozi su reda veličine sustava, odnosno miješala koje ih kontinuirano generira. Oni se pak, uslijed istezanja (*eng*. vortex streching), razbijaju na manje vrtloge koji se smatraju izotropnima tako premještajući energiju s veće na manje duljinske skale[87]. Ovaj fenomen se naziva kaskada energije, karakterističan je za turbulentno strujanje, a prikazan je na slici *12*. gdje je Λ promjer primarnog vrtloga (makro mjerilo), dok je λ promjer sekundarnog vrtloga (mikro mjerilo). U konačnici se energija zbog viskoznosti disipira s mikrovrtloga u obliku topline.

Dakle, miješanje se u masi kapljevine istovremeno odvija u tri mjerila turbulencije: makro, mezo i mikro mjerilu[88] koja su usko vezana uz mehanizme prema kojima se miješanje u kapljevini odvija. S obzirom na mehanizam, miješanje se odvija distribucijom, disperzijom i difuzijom (slika *13*.)



Slika 13. Mehanizmi miješanja.

Miješanje u makro mjerilu, tj. *makro miješanje* je posljedica sveukupnog toka kapljevine u sustavu, a određeno je veličinom miješala. U šaržnom sustavu je okarakterizirano vremenom homogenizacije te je važno kod homogeniziranja smjesa. U ovom mjerilu se miješanje odvija prema mehanizmu *distribucije* kojim se kapljevina ukupnim cirkulacijskim tokom doprema u sve dijelove posude u kojoj se vrši miješanje.

Mezo miješanje se odvija na skali manjoj od makro, ali većoj od mikromjerila zbog čega pokazuje karakteristike obiju mjerila turbulencije[89].

Pri razbijanju makrovrtloga na mikrovrtloge javlja se drugi mehanizam miješanja – *disperzija*. Iako je disperzija brzi mehanizam, stupanj izmiješanosti kojeg je ovim mehanizmom moguće ostvariti je ograničen veličinom najmanjeg mikrovrtloga koji može nastati u određenom sustavu. Prema Kolmogoroffu[90,91], veličina tog mikrovrtloga, λ [m], ovisi samo o viskoznosti kapljevine te privedenoj snazi, a može se izraziti kao:

$$\lambda = \left(\frac{\mu^3 V}{P\rho^2}\right)^{0.25} \tag{35}$$

gdje je:

μ – dinamička viskoznost kapljevine [Pa s],

V – volumen kapljevine [m^3],

P – privedena snaga [W],

ρ – gustoća kapljevine [kg m^{-3}].

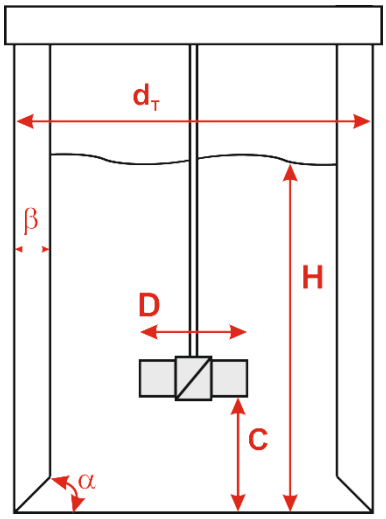
Upravo na ovoj mikro skali tj. Kolmogoroffovoj skali se odvija *mikro miješanje* koje je odlučujuće za prijenosne pojave kontrolirane unutarnjim trenjem fluida, a neovisno je o veličini miješala.

Ukoliko je u sustavu potrebno ostvariti miješanje na razini koja je manja od mikroskale, ono će se odvijati difuzijom. *Difuzija* se općenito smatra sporim mehanizmom, međutim ukoliko se uzmu u obzir male udaljenosti (manje od mikrovrtloga) na kojima dolazi do prijenosa tvari i energije, ona će se zapravo odvijati vrlo brzo.

Uzevši sve navedeno u obzir, jasno je da će uspješna provedba operacije miješanja zahtijevati izbor adekvatne opreme za miješanje, a koja će pak ovisiti o mediju koji se miješa te o željenim karakteristikama produkta. Neki od uređaja koji se koriste pri provedbi operacije miješanja su: jet-miješalice, statičke miješalice, disperzijski mlinovi, homogenizatori, ekstruderi te najčešće korištene - *miješalice za mehaničko miješanje.*

2.3.1. Provedba mehaničkog miješanja

Mehaničko miješanje se provodi u miješalicama različitih geometrijskih karakteristika, međutim standardnom se smatra konfiguracija „Rushtonovih“ dimenzija (slika *14.*) u kojoj se miješanje vrši jednim miješalom. Visina stupca kapljevine u takvoj standardnoj konfiguraciji je jednaka promjeru posude za miješanje (H=d_T), dok je promjer miješala jednak trećini promjera posude (D/d_T=1/3) pri čemu posuda sadrži četiri razbijala vira definiranih dimenzija (β/d_T=1/10, α=45°).

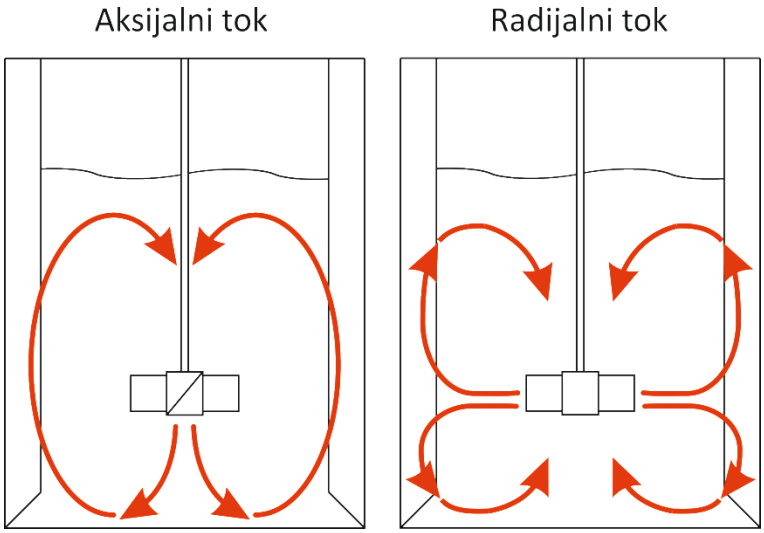


Slika 14. Standardna (Rushtonova) konfiguracija miješalice.

Miješala koja se koriste za provedbu miješanja najčešće se svrstavaju u geometrijski slične, homologne kategorije i to s obzirom na tip ukupnog cirkulacijskog toka kapljevine kojeg razvijaju u miješalici[92]. Razlikuju se dva osnovna tipa toka kapljevine – radijalni i aksijalni, a prikazani su na slici *15*.

Aksijalni tok kapljevine je paralelan s osovinom – dio kapljevine struji niz osovinu, dok uzlazni struji uz stijenku posude. Miješala koja generiraju ovakav tip toka se uglavnom koriste u sustavima u kojima je potrebno ostvariti intenzivnu cirkulaciju kapljevine i/ili suspendirati čestice u kapljevini[93].

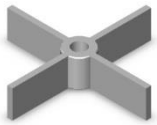
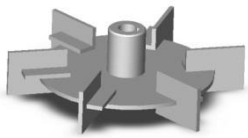
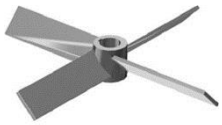
Kod radijalnih miješala je tok kapljevine usmjeren prema stijenci posude gdje se razdvaja na dvije struje – jednu koja struji prema površini i drugu koja struji prema dnu posude odakle ponovno dospjevaju u os vrtnje. U toku kapljevine kojeg generira radijalno miješalo, vrlo su izražene *smične sile* te se ovaj tip miješala često koristi za miješanje nemješljivih kapljevina[94].



Slika 15. Osnovni tipovi ukupnog cirkulacijskog toka kapljevine.

Izbor tipa miješala ovisi prvenstveno o vrsti procesa, veličini posude i viskoznosti sustava koji se miješa. Osnovni tipovi aksijalnih i radijalnih miješala su prikazani u tablici *2*.

Tablica 2. Osnovni 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 s nagibom		Radijalno-aksijalan tok kapljevine
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

Koliko je pojedino miješalo učinkovito te kakav je sveukupni cirkulacijski tok u miješalici, moguće je doznati iz podataka o vremenu homogenizacije (*eng.* mixing time) i utroška snage miješanja koji su vrlo bitni pri odabiru odgovarajuće konfiguracije miješala.

2.3.1.1. Stupanj homogenosti i vrijeme homogenizacije

Općenito, vrijeme homogenizacije, t_m [s], se definira kao vrijeme potrebno da se u nekoj količini materijala postigne željeni stupanj homogenosti smjese koja se miješa[95]. Eksperimentalno je utvrđeno da je ono funkcija sljedećih parametara:

$$t_m = f(\rho, \mu, N, g, \text{geometrija sustava}) \tag{36}$$

Provođenjem dimenzijske analize, uvodi se bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije (Nt_m), a izraz (36) poprima oblik:

$$Nt_m = f\left(\frac{D^2 N\rho}{\mu}, \frac{DN^2}{g}, \frac{T}{D}, \text{ostali geometrijski omjeri}\right) \tag{37}$$

gdje je:

$\frac{D^2 N\rho}{\mu}$ *modificirana Reynoldsova značajka* u kojoj je karakteristična dimenzija promjer miješala, a kao brzina figurira obodna brzina ($\omega = \pi ND$),

$\frac{DN^2}{g}$ *modificirana Froudova značajka*, jednaka omjeru sile inercije i sile gravitacije.

Gornji izraz se prema tome može pojednostavljeno prikazati kao:

$$Nt_m = f(Re, Fr, \text{geometrijski omjeri}) \tag{38}$$

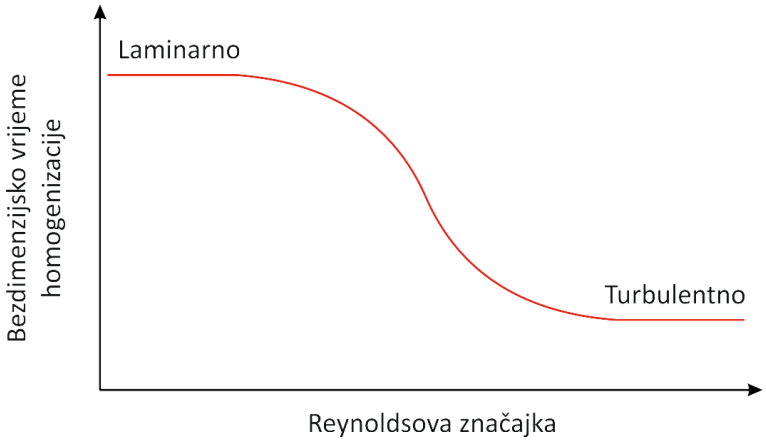
Ukoliko u sustavu ne dolazi do stvaranja virova, utjecaj gravitacije, a samim time i Froudova značajka se mogu zanemariti te će u tom slučaju bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije ovisiti samo o geometriji sustava i Reynoldsovoj značajci:

$$Nt_m = K \cdot Re^m \tag{39}$$

Opća krivulja ovisnosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije o Reynoldsovoj značajci prikazana je na slici *16.*

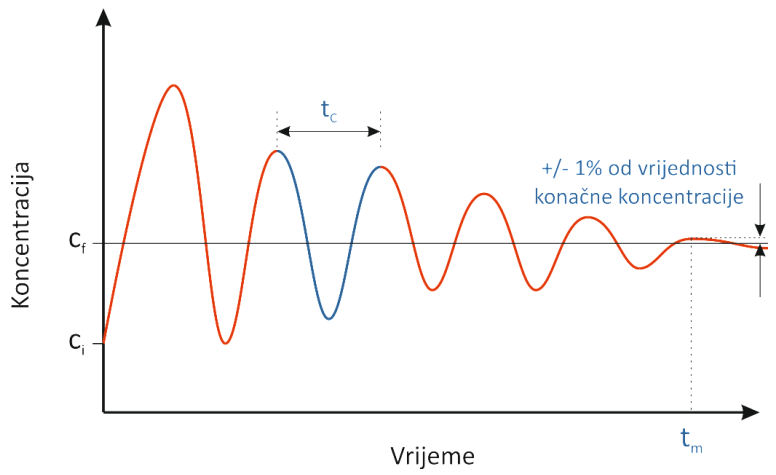
U izrazito laminarnim i izrazito turbulentnim uvjetima strujanja kapljevine, bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije poprima konstantne vrijednosti što ukazuje na činjenicu da u tim slučajevima ono ne ovisi o Reynoldsovoj značajci već isključivo o

geometriji sustava. U turbulentnim uvjetima Nt_m ovisi o geometrijskim karakteristikama te o hidrodinamičkim parametrima sustava u kojem se provodi miješanje te su za to područje izvedeni i empirijski izrazi koji navedene veličine dovode u korelaciju s bezdimenzijskim vremenom homogenizacije[96].



Slika 16. Opći izgled krivulje ovisnosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije o Reynoldsovoj značajci.

Vrijeme homogenizacije je moguće izmjeriti uvođenjem trasera u sustav te praćenjem promjene mjerene veličine do ustaljenja signala. Naravno, izbor trasera ovisi o primjenjenoj metodi, od kojih su neke: kolorimetrija, električna tomografija, fluorescencija, termografija, konduktometrija, potenciometrija i druge. Princip određivanja vremena homogenizacije je prikazan na slici *17*.



Slika 17. Veza vremena homogenizacije i vremena cirkulacije.

Pretpostavimo da je u masu kapljevine pulsnom tehnikom unesen traser koncentracije c_i. Po ulasku u otopinu, traser će slijediti cirkulacijski tok kapljevine prikazan na slici *15*. Prije nego se postigne željeni stupanj homogenosti, javit će se nekoliko koncentracijskih maksimuma u intervalima koji odgovaraju vremenu cirkulacije - t_c [s], tj. onom vremenu koje je potrebno da kapljevina jednom opstruji čitavu posudu u kojoj se nalazi. Da bi se postigla 99%-tna homogenost u sustavu potrebno da kapljevina opstruji čitavu posudu približno pet puta[97,98]:

$$t_m \approx 5t_c \tag{40}$$

2.3.1.2. Utrošak snage miješanja

Utrošak snage za pogon miješala, tzv. *snaga miješanja*, P [W], je jedan od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje. Definira se kao količina energije koju je potrebno utrošiti kako bi se, uslijed provedbe mehaničkog miješanja, ostvarilo gibanje fluida u reaktoru[99].

Ovisi o brzini vrtnje miješala, N, promjeru miješala, D, gustoći, ρ, viskoznosti kapljevine, μ, te o gravitacijskoj akceleraciji, g:

$$P = f(N, D, \rho, \mu, g) \tag{41}$$

Kada se na ovaj slučaj primjeni postupak dimenzijske analize, dolazi se do izraza:

$$\frac{P}{D^5 N^3 \rho} = K \cdot \left(\frac{D^2 N \rho}{\mu}\right)^m \cdot \left(\frac{D N^2}{g}\right)^n \tag{42}$$

gdje je:

$\frac{P}{D^5 N^3 \rho}$ *značajka snage*, označava se s N_p (predstavlja modificiranu Eulerovu značajku),

K konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava.

Gornji izraz se prema tome može prikazati kao:

$$N_p = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \tag{43}$$

Radi jednostavnijeg grafičkog prikaza međusobnih ovisnosti tih značajki obično se Fr značajka prebacuje u nazivnik s lijeve strane te jednadžba (43) poprima oblik:

$$\frac{N_p}{Fr^n} = K \cdot Re^m \tag{44}$$

pri čemu se N_p/Fr^n označava s Φ i naziva *funkcija snage*.

U sustavima u kojima ne dolazi do stvaranja vrtloga na površini, kao što su miješalice s razbijalima virova, sila teže neznatno utječe na sustav te se eksponent Froudove značajke može smatrati jednakim nuli (n = 0):

$$Fr^0 = 1 \tag{45}$$

tako da jednadžba (44) poprima oblik:

$$\Phi = N_p = K \cdot Re^m \tag{46}$$

te u tom slučaju funkcija snage postaje jednaka značajci snage.

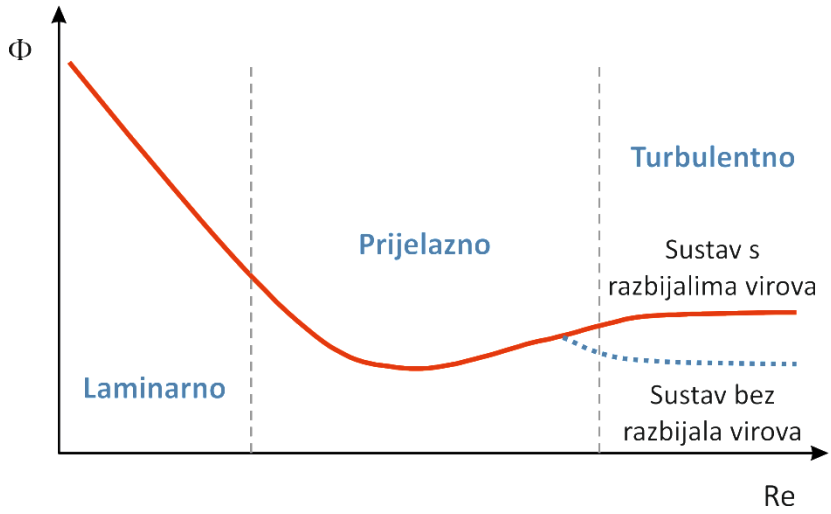
Kod miješalice bez razbijala virova dolazi do stvaranja vrtloga te se jedan dio kapljevine izdiže iznad ravnotežnog položaja nasuprot djelovanju sile teže, pa se u izrazu za značajku snage mora uzeti u obzir i Froudova značajka:

$$\Phi = \frac{N_p}{Fr^n} = K \cdot Re^m \tag{47}$$

gdje je $n = (a - \log b)/b$, pri čemu su a i b su konstante karakteristične za svaki tip miješala. Grafički prikaz izraza (46) i (47) predstavlja tzv. *„krivulju snage“* koja je prikazana na slici *18.*, a koja je pak specifična za svaki tip miješala. Krivulja snage se koristi za izračunavanje utroška snage pri različitim uvjetima miješanja i pri definiranim vrijednostima D, N, ρ i μ prema izrazu:

$$P = \Phi \cdot D^5 \cdot N^3 \cdot \rho \tag{48}$$

Utrošena snaga odraz je utroška energije. Ukoliko se u literaturi ne može pronaći krivulja koja odgovara određenom tipu miješala i/ili konfiguraciji mješalo-miješalica potrebno je provesti eksperimentalna mjerenja i odrediti krivulju za tu konfiguraciju. Za definiranu geometriju sustava, krivulja snage se može upotrebljavati za određivanje utroška snage potrebne za miješanje bilo koje newtonovske kapljevine te za miješanje suspenzija niskih koncentracija pod uvjetom da se u značajci snage i Reynoldsovoj značajci koristi srednja gustoća suspenzije. Ova se krivulja ne može koristiti za određivanje snage miješanja koncentriranijih suspenzija i nenewtonovskih kapljevina.



Slika 18. Krivulja snage.

2.3.2. Miješanje u sustavima s dvama miješalima

Posljednih desetljeća brojna istraživanja su bila posvećena sustavima u kojima je operacija miješanja bila provođena korištenjem jednog miješala, a koji se pak smatraju prikladnima za uporabu u laboratorijskom mjerilu. Ali, ukoliko se proces provodi u industrijskom mjerilu, omjer visine stupca kapljevine i promjera reaktora uglavnom prelazi vrijednost jedan zbog čega se u sustav uvodi drugo ili pak više miješala. Karakteristike ovakvih sustava su se pokazale poželjnima u brojnim procesima zbog čega se danas koriste u kemijskoj, biotehnološkoj, prehrambenoj, farmaceutskoj, ali i ostalim industrijama u kojima se primjenuje operacija miješanja.

Dosadašnja istraživanja koja su bila posvećena ovoj operaciji su provođena uglavnom u dvofaznim[100-103], a dio i u trofaznim sustavima[104-106]. Međutim, zajednički nazivnik većine ovdje navedenih radova je da su provođena u inertnim sustavima, dok je brojnost onih u kojima je utjecaj miješanja na određeni proces kvalitativno i kvantitativno iskazan[107,108] minimalna.

U usporedbi sa sustavima s jednim miješalom, sustavi s dvama miješalima su mnogo kompleksniji. Za početak, karakterizira ih „nestandardni“ odnos visine stupca kapljevine, H [m], i promjera posude, d_T [m], čije vrijednosti prelaze jedan. Općenito se prema izrazu (49) može izračunati broj miješala, n_M, koji je potrebno uvesti u reaktor promjera d_T i visine stupca kapljene H[109].

$$\frac{H - d_\mathrm{T}}{d_\mathrm{T}} > n_M > \frac{H - 2d_\mathrm{T}}{2d_\mathrm{T}} \tag{49}$$

S uvođenjem drugog miješala u sustav, hidrodinamička slika reaktorskog prostora se znatno mijenja te, ovisno o poziciji miješala na osovini, može doći do interakcije tokova razvijenih od pojedinog miješala.

Parametri koji utječu na strukturu toka kapljevine[110] su:

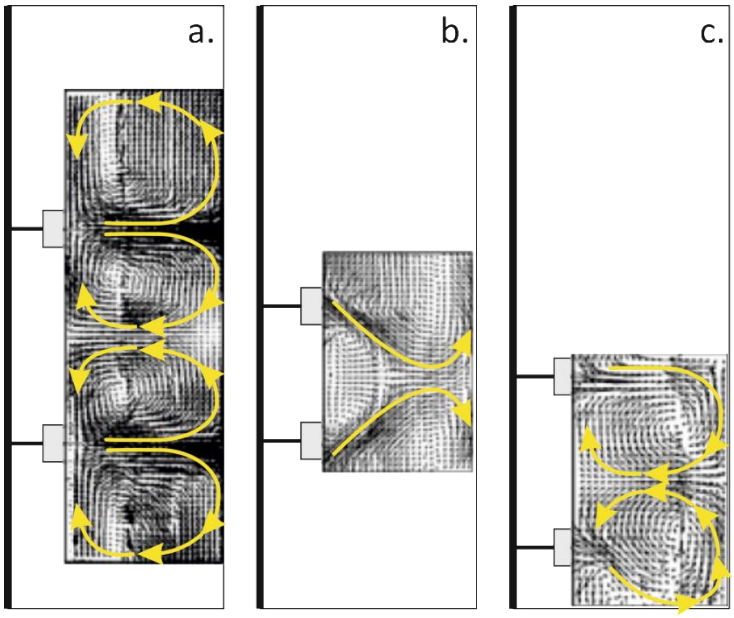
- udaljenost donjeg miješala od dna – C (*eng*. clearance),
- međusobna udaljenost dvaju miješala – S (*eng*. spacing) te
- udaljenost gornjeg miješala od površine kapljevine.

Sukladno navedenom, u sustavima s dvama miješalima, a ovisno o položaju miješala unutar reaktora, mogu se razviti ukupno tri tipa stabilnih tokova: paralelni, interferentni i divergentni tok. Navedena kategorizacija je potvrđena eksperimentalnim ispitivanjima koje su proveli Pan et al. (2008)[111] u sustavu s dvama radijalnim turbinskim miješalima (Rushtonova turbina), a opisani tokovi su prikazani na slici *19.*

Paralelni tok (*eng*. parallel flow) se razvija kada je udaljenost dvaju miješala veća od njihovog promjera, pri čemu su tokovi koje generiraju miješala potpuno neovisni jedan o drugome.

Interferentni tok (*eng*. merging flow) se javlja u sustavu u kojem je međusobna udaljenost dvaju miješala manja od njihovog promjera. Tada, u prostoru između miješala, dolazi do intenzive interakcije tokova razvijenih od pojedinog miješala.

Divergentni tok (*eng*. diverging flow) se javlja 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, istovremeno nemajući nikakav utjecaj na tok gornjeg miješala.



Slika 19. Vrste stabilnih tokova kapljevine koji se javljaju u sustavu s dvije Rushtonove turbine promjera D/d_T=0.4: a. *paralelni tok* (C/D=1, S/D=1.2), b. *interferentni tok* (C/D=1, S/D=0.78), c. divergentni tok (C/D=0.38, S/D=1)[111].

Pored triju stabilnih, u sustavu se može javiti još niz nestabilnih tokova kapljevine, ovisno o poziciji miješala u reaktoru.

Osim na strukturu toka kapljevine, korištenje dvaju miješala se odražava i na ostale veličine karakteristične za operaciju miješanja kao što su značajka snage, utrošak snage miješanja te vrijeme homogenizacije.

Značajka snage je, kako je već ranije navedeno, funkcija fizikalnih svojstava fluida, dimenzija te brzine vrtnje miješala, a u odsustvu plinovite faze smatra se konstantnom[112,113], odnosno ovisnom samo o geometriji miješala i miješalice. Značajku snage za jedno miješalo je moguće izračunati iz izraza (46) i (48)[114] te vrijedi:

$$N_p = \frac{P}{D^5 N^3 \rho} \tag{50}$$

Međutim, ukoliko se u sustavu koriste dva ili više miješala, utrošak snage će ovisiti o strukturi toka kapljevine. Tako će ukupna značajka snage biti jednaka zbroju značajki snage pojedinačnih miješala[115-117] kada se u sustavu, uslijed velike međusobne udaljenosti dvaju miješala, razvija paralelni tok[118]. U sustavu u kojem se javlja

divergentni tok, ukupna značajka snage će biti nešto manja od zbroja pojedinačnih, dok će kod interferentnog toka biti značajno manja od zbroja pojedinačnih vrijednosti.

Utrošak snage miješanja se smatra jednim od važnijih parametara pri projektiranju miješalice. S obzirom na to da je udio utroška snage miješanja u ukupnim troškovima proizvodnje značajan, nužno je operaciju miješanja provoditi na onaj način kojim će osigurati najbolji rezultati uz minimalan utrošak energije. Ukoliko se miješanje provodi u sustavu s dvama ili više miješala, ukupni utrošak snage će biti približno jednak zbroju utrošaka snage pojedinih miješala, kada je međusobna udaljenost dvaju miješala 50% veća od njihovog promjera. Kada je udaljenost miješala manja od navedene, ukupni utrošak snage će biti manji od zbroja pojedinačnih utrošaka snage[119,120] .

Treći parametar karakterističan za operaciju miješanja, a pomoću kojeg se može procijeniti njena efikasnost, je ***vrijeme homogenizacije***. Također, iz podataka o vremenu homogenizacije je moguće procijeniti intenzitet ukupnog konvekcijskog toka, odnosno cirkulaciju na koju će se reflektirati eventualno međudjelovanje tokova u sustavu s dvama miješalima. Naime, kako je već ranije naglašeno, potrebno je da fluid pet puta opstruji sustavom da bi se postigla 99% homogenost u sustavu. Istraživanja koja su dosada provedena u sustavima s više miješala, a koja su vezana uz ovu tematiku su uglavnom bila usmjerena na određivanje vremena homogenizacije u sustavima s različitim konfiguracijama miješala. Pa je tako pokazano da su vremena homogenizacije bila općenito kraća u onim sustavima u kojima je najmanje jedno korišteno miješalo bilo radijalnog tipa[121,122], čemu su uzrok jača smična naprezanja koja u takvim sustavima vladaju[123].

2.3.3. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje)

Kada se u sustavu u kojem se provodi miješanje, čvrsta faza želi suspendirati u kapljevitoj tada se miješanje naziva suspendiranjem[124] pri čemu čvrsta faza može biti prisutna kao element koji ne sudjeluje direktno u reakciji (npr. kao katalizator), ali može biti i podvrgnuta određenim fizikalnim i/ili kemijskim promjenama. Ovisno o odnosu gustoće čestica i gustoće kapljevine razlikuju se *sedimentirajuće* (koje imaju veću gustoću od kapljevine) i *plutajuće čestice* (koje imaju manju gustoću od kapljevine u kojoj trebaju biti suspendirane). U oba slučaja, miješanje je nužno kako bi se u sustavu ostvario što veći stupanj homogenosti suspenzije[83,87].

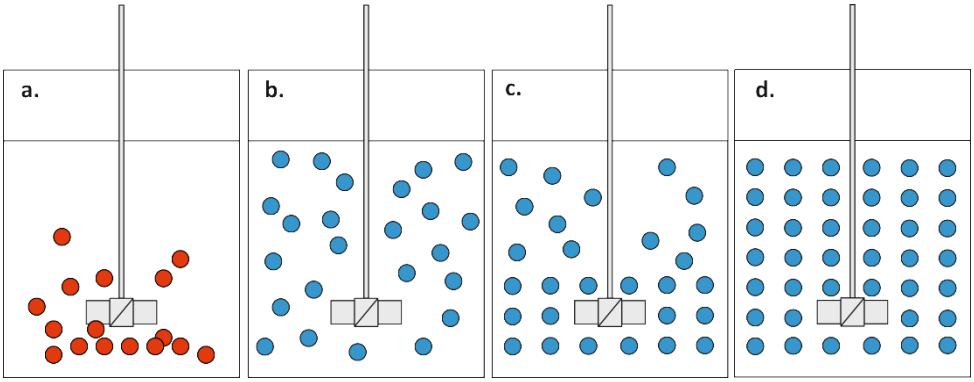
Paleta jediničnih operacija i procesa u procesnom inženjerstvu u kojima se odvija suspendiranje između ostalog uključuje izluživanje, kristalizaciju, adsorpciju, desorpciju i izmjenu iona, polimerizacijske i katalitičke procese itd.[129,130]. Većina navedenih operacija uključuje prijenos tvari između čvrste i kapljevite faze stoga je jedan od osnovnih ciljeva suspendiranja postizanje što veće brzine prijenosa tvari kroz održavanje što ravnomjernije raspodjele čvrstih čestica u određenom sustavu.

S hidrodinamičkog aspekta, suspendiranje je izrazito kompleksno obzirom da se odvija u turbulentnom režimu. Naime, turbulencija je prostorno heterogena i trodimenzionalna s naglašenim prijenosom količine gibanja, tvari i energije (koji su posljedica turbulencije). Većina karakteristika turbulentnog toka nije kontrolirana molekularnom strukturom kapljevine, već su one isključivo posljedica toka kapljevine[131]. Uslijed djelovanja viskoznih sila u području vrtloga na mikroskali, privedena mehanička energija, kao i kinetička energija glavnog toka kapljevine potpuno se gube, pri čemu dolazi do povećanja unutrašnje energije kapljevine[132]. Upravo zbog ovakvog - disipacijskog karaktera turbulencije, potreban je kontinuirani dovod energije kojeg osigurava miješalo.

Ukoliko se u sustavu, kao što je slučaj kod suspendiranja, nalaze i čvrste čestice, situacija se komplicira. Tada će gibanje čvrstih čestica biti ostvareno tek kada srednja brzina turbulentnog toka dosegne zadovoljavajuću razinu, pri čemu će njen iznos ovisiti o odnosu sile inercije, sile otpora, gravitacijske sile te sile uzgona.

Stanja suspenzije

Različite industrijske operacije zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspenzije[133-135]. Prema karakteristikama stanja u kojima se suspendirane čestice mogu nalaziti, razlikuju se stanja *nepotpune*, *potpune*, *intermedijalne* i *homogene suspenzije* koja su predočena na slici *20*.

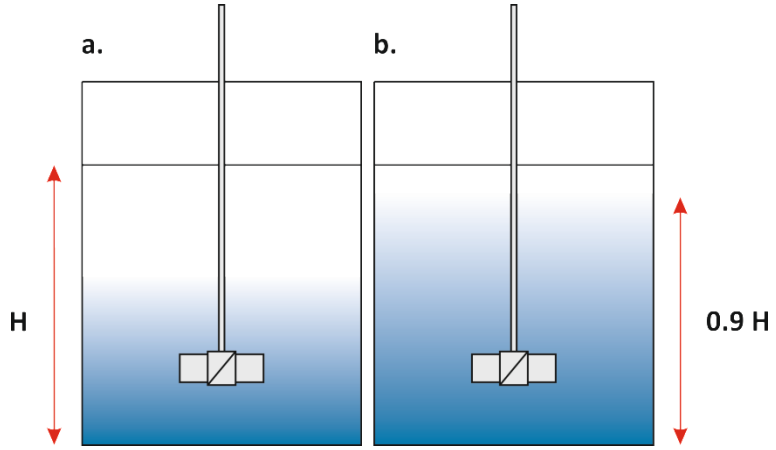


Slika 20. Stanja suspenzije: a. nepotpuna suspenzija, b. potpuna suspenzija, c. intermedijalna suspenzija, d. homogena suspenzija.

Stanje nepotpune suspenzije karakterizira prisutnost mirujućih nakupina ili pak nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje. Sadržaj tih nakupina ne raste s vremenom[136].

Stanje potpune suspenzije postiže se u trenutku kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude i nalaze se u stanju gibanja. Pri tome ni jedna čestica ne ostaje duže od nekoliko sekundi na dnu posude, odnosno na površini kapljevine. To stanje se postiže pri brzini miješanja koja se označava kao N_{JS} (*eng*. just suspended), a pri kojoj je cjelokupna površina čestica u kontaktu s kapljevinom. Ovo stanje je naročito važno kod operacija u kojima je prisutan međufazni prijenos tvari, kao što je slučaj s kristalizacijom. Za određivanje stanja potpune suspenzije najčešće se koriste tzv. vizualne metode. Zwietering smatra da se stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica postiže kod one brzine miješanja kod koje ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde[137]. Nedostatak ovog kriterija je njegovo ograničavanje na promatranje dna, bez utvrđivanja stanja u ostalim dijelovima posude. Stoga Einenkel i

Mersmann [138] predlažu metodu mjerenja visine suspendiranog sloja tj. visine međupovršine čista kapljevina/suspenzija, a prema kojoj je stanje potpune suspenzije postignuto kada je visina oblaka suspenzije podignuta na visinu stupca kapljevine od 0.9*H*.



Slika 21. Kriteriji za određivanje stanja potpune suspenzije (a. Zwieteringov kriterij, b. kriterij 0.9*H*).

Brzinu vrtnje koja osigurava stanje potpune suspenzije moguće je također procijeniti korištenjem izraza kojeg je predložio Zwietering[137]:

$$N_{\mathrm{JS}} = \frac{S(g\Delta\rho/\rho_L)^{0.45}(d_p)^{0.2}X^{0.13}\nu^{0.1}}{D^{0.85}} \tag{51}$$

gdje je:

$\Delta\rho$ – razlika gustoća čestica i kapljevine u kojoj su suspendirane [kg m^{-3}],

ρ_L – gustoća kapljevine [kg m^{-3}],

d_p – promjer čestice [m],

X – maseni udio čvrstih čestica u kapljevini [%],

ν – kinematička viskoznost [m^{-2} s^{-1}],

D – promjer miješala [m].

Ukoliko se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu posude, čak ni u onom kratkom periodu predviđenom za stanje potpune suspenzije, tada se govori o stanju intermedijalne suspenzije. U praksi se takvi uvjeti obično zahtijevaju kod onih procesa u kojima postoji izražena mogućnost aglomeracije čestica (npr. polimerizacijski procesi).

Stanje homogene suspenzije postignuto je kada su koncentracija čvrstih čestica i raspodjela veličina tih čestica konstantne u cijelom prostoru posude za miješanje. Ovo granično stanje je vrlo teško realizirati jer zahtijeva znatno veću brzinu miješanja nego što je to slučaj kod stanja potpune suspenzije. Proporcionalno tome je i utrošak snage znatno veći. Obično se ovo, ili stanje blisko stanju homogene suspenzije, traži kod kontinuiranih procesa gdje koncentracija i raspodjela veličine čestica u miješalici i izlaznom toku moraju biti iste.

Odstupanje od stanja homogene suspenzije se prema Bohnetu[139] izražava kao:

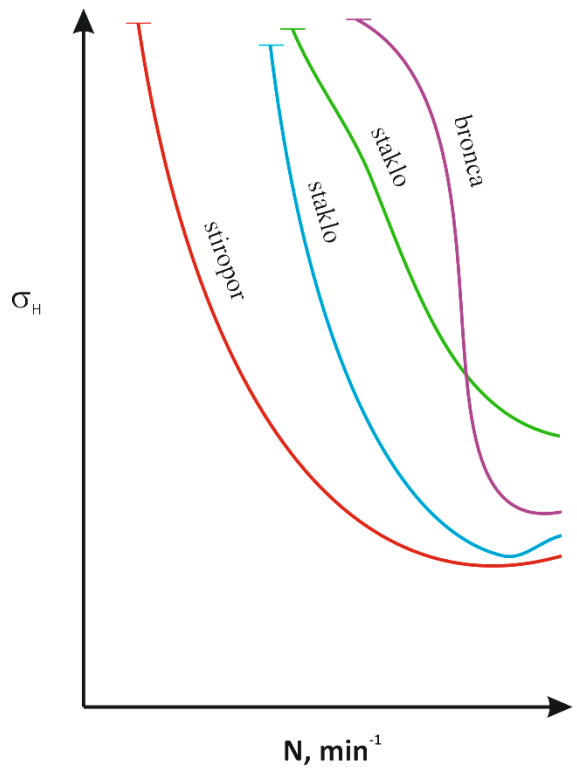
$$\sigma_H = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{c}{c_{sr}} - 1\right)^2} \tag{52}$$

gdje je:

σ_H – mjera stupnja homogenosti izražena kao standardna devijacija [/],

c_{sr} – prosječna koncentracija [kmol m^{-3} ili kg m^{-3}].

Kada je $\sigma_H > 0.8$ tada se dio suspendiranih čestica taloži na dnu posude. Stanje potpune suspenzije s različitim stupnjem homogenosti je ostvareno kada je $0.25 < \sigma_H < 0.8$, dok je stanje koje je blisko stanju homogene suspenzije ostvareno pri $\sigma_H < 0.25$. Očito, što je iznos standardne devijacije manji to je stupanj homogenosti suspenzije veći. Na ovu vrijednost također utječe i veličina suspendiranih čestica, odnosno njihova brzina padanja te razlika gustoća između faza čvrsto/kapljevito kako je prikazano na slici *22*.



Slika 22. Ovisnost stupnja homogenosti različitih tipova čvrstih čestica o intenzitetu miješanja.

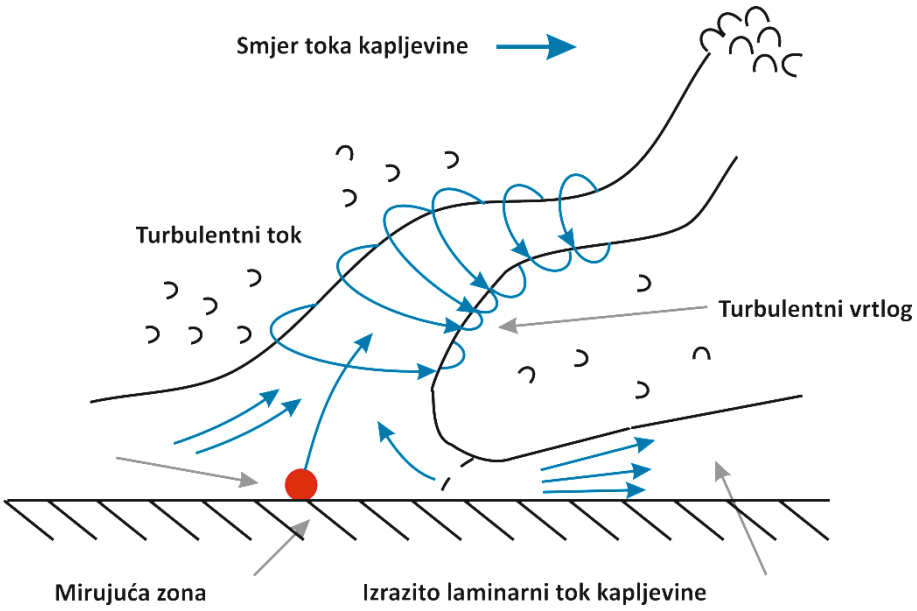
Iz navedene slike je vidljivo da je za postizanje većeg stupnja homogenosti suspenzije, miješanje potrebno provoditi pri većim brzinama vrtnje. Međutim, povećavanje brzine vrtnje djeluje pozitivno samo do određene vrijednosti nakon koje σ_H počinje rasti zbog izraženih centrifugalnih sila u neposrednoj blizini miješala.

Od svih navedenih stanja, većina operacija u kojima su čestice suspendirane traži stanje potpune suspenzije. U tom stanju je međupovršina prisutnih faza maksimalna, a akumulacija čestica na dnu spriječena.

Utjecaj toka kapljevine na sedimentirajuće čestice rezultira stvaranjem dvaju specifičnih područja u posudi u kojoj se vrši suspendiranje (miješalici). Na početku se čestice nalaze sedimentirane na dnu s kojega ih je cilj podignuti te dalje suspendirati u masi kapljevine. Za podizanje čestica s dna odgovoran je tok kapljevine pri dnu posude dok je za suspenziju u masi kapljevine odgovoran glavni konvekcijski tok.

Proces podizanja čestice s dna posude može se slikovito prikazati kao na slici *23*[140]. Pojednostavljeno – dno posude se može smatrati hidrodinamičkim laminarnim

slojem s kojeg vrtlozi, proizašli iz osnovnog turbulentnog toka, podižu „zahvaćenu“ česticu.



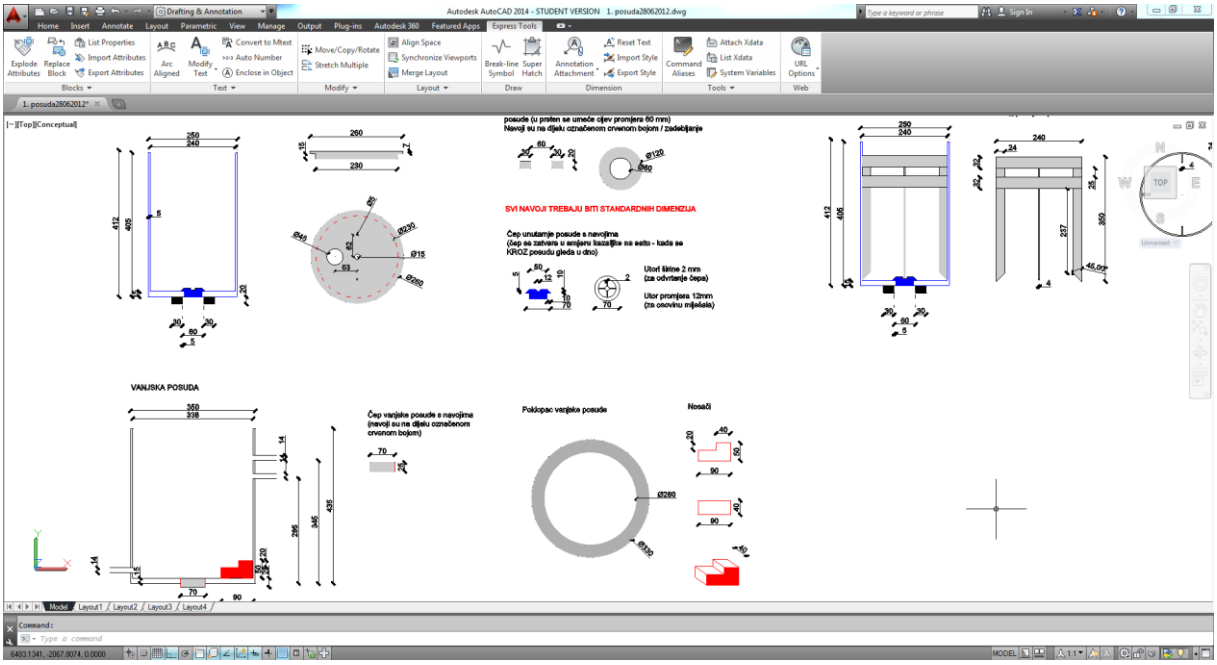
Slika 23. Shematski prikaz djelovanja turbulentnog vrtloga pri dnu posude.

Kao što je ranije opisano, u kapljevini su prisutni makrovrtlozi koji se uslijed istezanja otkidaju na izotropne mikrovrtloge koji u inercijskom području ovise isključivo o energiji disipacije i kinematičkoj viskoznosti. Ako bi ti vrtlozi bili kontrolirajući parametar za suspendiranje čvrstih čestica, tada bi se s pravom moglo očekivati da su svi tipovi miješala podjednako efikasni. Međutim, utvrđeno je da su pri suspendiranju potrebni različiti utrošci snage za različite tipove miješala što ukazuje na činjenicu da su za suspendiranje odgovorni anizotropni makrovrtlozi koji su ovisni o geometriji miješajućeg sustava. Iz navedenog se može zaključiti da je pri provođenju postupka suspendiranja potrebno posvetiti posebnu pozornost odgovarajućoj geometriji reaktorskog sustava jer se na taj način utrošak snage može bitno umanjiti, a ujedno se mogu zadovoljiti i svi ostali procesni zahtjevi[140].

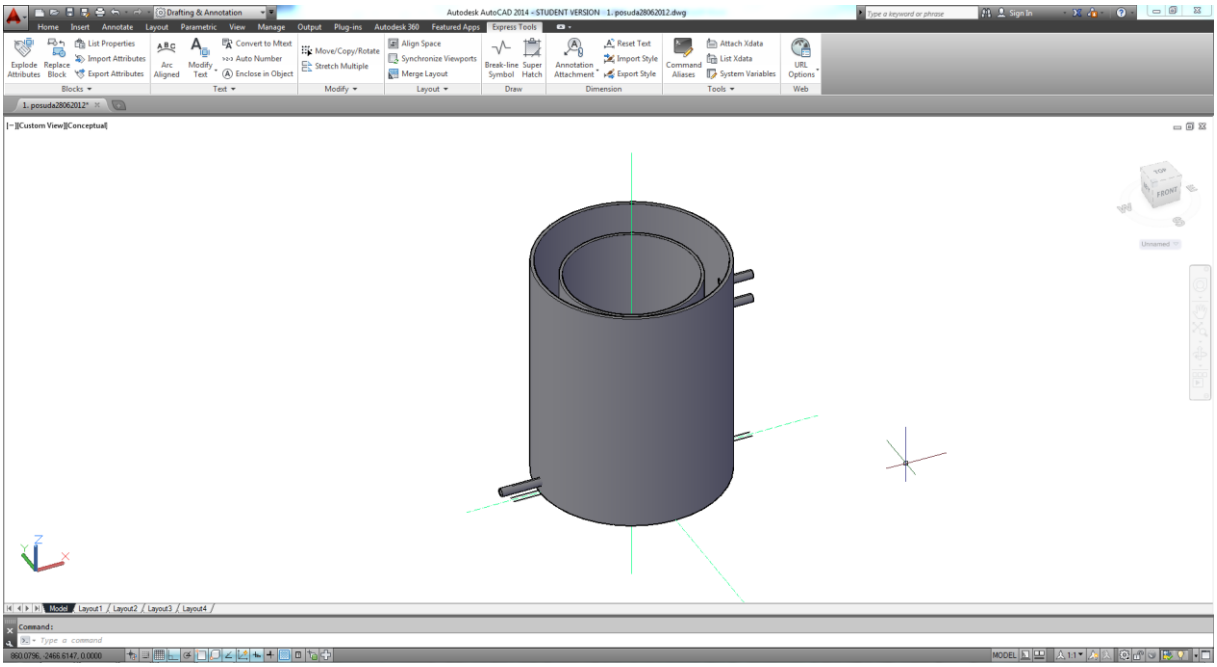
3. METODOLOGIJA

3.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

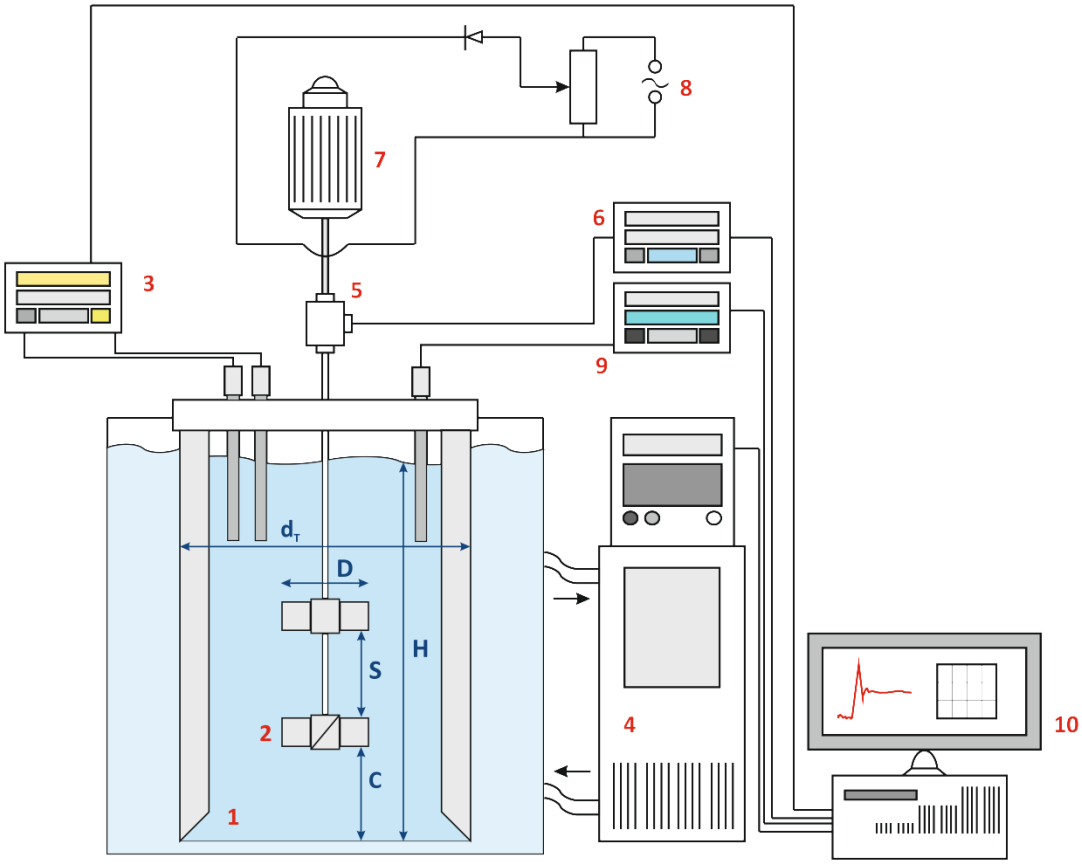
Kako bi se ispitao utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u kristalizatorima s dvama miješalima prije provedbe eksperimenta je bilo potrebno projektirati i konstruirati aparaturu u kojoj će se istraživanje provoditi. Prilikom projektiranja kristalizatora korišten je računalni program *AutoCad 2011*. Na slici *24.* su prikazane skice dijelova kristalizatora dok je na slici *25.* dan trodimenzionalni prikaz kristalizatora.



Slika 24. Dio sustava tijekom projektiranja u AutoCad-u.



Slika 25. Trodimenzionalni prikaz sustava.



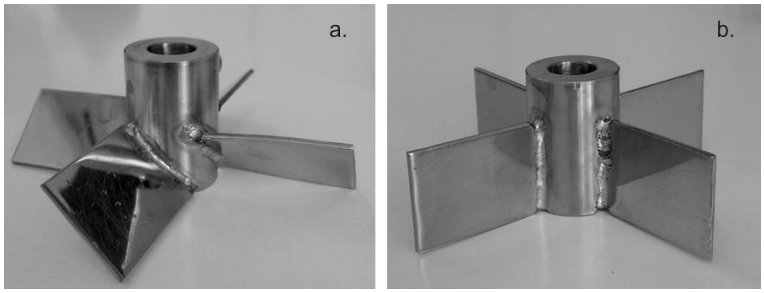
Slika 26. Aparatura za provedbu eksperimenta.

(1 – kristalizator, 2 – miješalo, 3 – sustav za mjerenje koncentracije (Metrohm Na-ISE), 4 – programabilni termostat (Medingen TC 250), 5 – osjetilo zakretnog momenta (S. Himmelstein & Co.), 6 – sustav za mjerenje brzine vrtnje i zakretnog momenta (S. Himmelstein & Co.), 7 – elektromotor, 8 – regulator brzine vrtnje, 9 – sustav za mjerenje temperature, 10 – računalo).

Kristalizacija se provodila u kristalizatoru ravnog dna volumena 15 dm^3 prikazanom na slici *28*. U kristalizator su bila ugrađena i četiri razbijala virova (β/d_T=0.1) čije je dno bilo izvedeno pod kutom od 45° kako bi se izbjeglo nastajanje zona slabije izmiješanosti, tzv. „mrtvih zona“. Visina stupca kapljevine u kristalizatoru je bila 1.3 puta veća od promjera posude što je zahtijevalo postavljanje drugog miješala na zajedničku osovinu[141,142].

U ovom istraživanju su korištena dva tipa turbinskih miješala koja su razvijala različite tokove kapljevine u kristalizatoru (slika *15.*) i to: miješalo s ravnim lopaticama

(*eng*. straight blade turbine – SBT) te miješalo s lopaticama nagnutim pod 45° (*eng*. pitched blade turbine – PBT). Kod obaju miješala, prikazanih na slici *27.*, širina lopatica je bila jednaka petini promjera miješala.

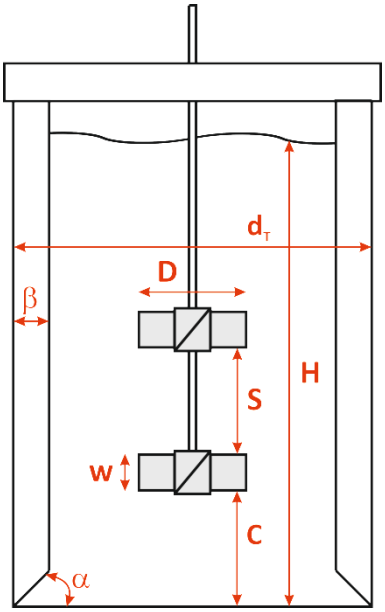


Slika 27. Tipovi korištenih miješala (a. turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama – PBT, b. turbinsko miješalo s ravnim lopaticama – SBT).

Tablica 3. Osnovne karakteristike korištenih miješala.

	Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama	**Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama**
Engleski naziv	Pitched blade turbine	Straight blade turbine
Kratica korištena u radu	PBT	SBT
Tok kapljevine kojeg razvija	Radijalno-aksijalni	Radijalni
Broj lopatica	4	4
Promjeri, m	0.065, 0.080, 0.095	0.065, 0.080, 0.095
Nagib lopatica u odnosu na horizontalnu os	45°	90°
Širina lopatica, *w*	0.2 *D*	0.2 *D*

Sam kristalizator je bio uronjen u kupelj izrađenu od pleksiglasa čime je u svakom trenutku bilo moguće vizualno pratiti stanje u sustavu. Pomoću te iste kupelji regulirana je temperatura u sustavu i to uz korištenje programabilnog termostata *Medingen TC 250* čija je temperaturna sonda bila uronjena u kristalizator.



Slika 28. Skica kristalizatora.

Tijekom procesnog vremena kontinuirano su praćene temperatura, potencijal ion-selektivne elektrode, zakretni moment na osovini miješala te brzina vrtnje miješala.

Temperatura matične otopine je mjerena temperaturnom sondom Pt100.

Potencijal polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode (*Na*-ISE) mjeren je u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu, pomoću milivoltmetara *Metrohm 913*, a predstavljali su sustav za mjerenje koncentracije potenciometrijskom metodom.

Zakretni moment je mjeren pomoću prijenosnika zakretnog momenta smještenog na osovini miješala, a koji je bio spojen na uređaj *S. Himmelstein & Co. serije 700*. Pomoću istog uređaja se brzina vrtnje miješala precizno podešavala.

Naravno, sve veličine koje su mjerene *in-line* su se bilježile u računalnoj bazi podataka tijekom procesnog vremena.

3.2. Provedba ispitivanja

Kako bi se ispitao utjecaj procesnih parametara na kinetiku kristalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja u šaržnom kristalizatoru s dvama turbinskim miješalima korištena je aparatura prikazana na slici *26*.

Ispitane su tri konfiguracije miješala: PBT-PBT, SBT-SBT te PBT-SBT pri čemu se prvi akronim odnosi na donje miješalo.

Za svaku primijenjenu konfiguraciju, sagledavao se utjecaj brzine vrtnje miješala (N/N_{JS}), promjera miješala (D/d_{T}), udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora (C/D), međusobne udaljenosti miješala (S/D) te brzine hlađenja (b_{h}) na kinetičke parametre procesa kristalizacije, finalni produkt kristalizacije te na utrošak snage potreban za provedbu miješanja.

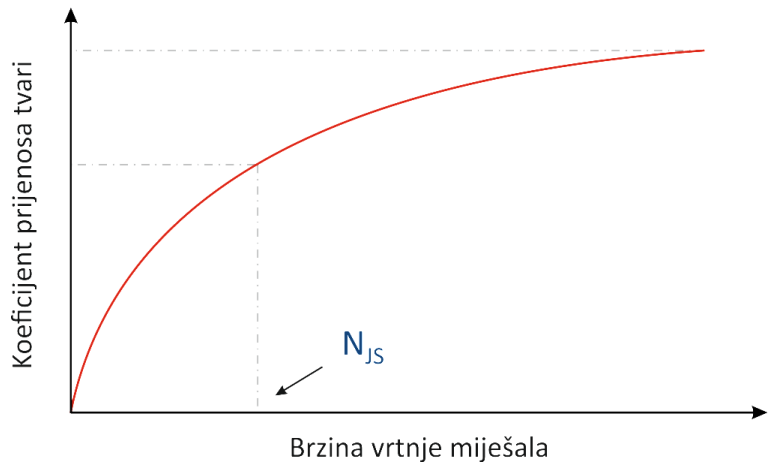
U ovom istraživanju se standardnom konfiguracijom smatrala ona kod koje su omjeri N/N_{JS}, D/d_{T}, S/D, C/D bili jednaki jedan, pri čemu je otopina hlađena brzinom od 6 °C/h.

3.2.1. Preliminarna ispitivanja

Prije početka provedbe istraživanja bilo je potrebno provesti preliminarna ispitivanja s ciljem odabira uvjeta provedbe eksperimenata te procjene efikasnosti operacije miješanja.

3.2.1.1. Određivanje stanja potpune suspenzije

Kako bi se osigurali povoljni uvjeti za prijenos tvari do kojeg dolazi pri provedbi procesa kristalizacije, bilo je neophodno na početku, za svaku konfiguraciju miješala, odrediti brzinu vrtnje miješala koja će osigurati stanje potpune suspenzije. Pri toj brzini - N_{JS} [o. s^{-1}], odnosno u tom stanju suspenzije su uvjeti za prijenos tvari „optimalni“. Naime, kao što je prikazano na slici *29*, koeficijent prijenosa tvari je ovisan o brzini vrtnje miješala pri čemu je nagib krivulje najveći do trenutka u kojem brzina postiže vrijednost N_{JS}. Daljnjim povećanjem brzine vrtnje, koeficijent prijenosa tvari se može povećati za 40-50%, međutim, utrošak snage će u tom slučaju biti deseterostruko veći [143]. S obzirom na navedeno, malo je razloga zbog kojih bi se suspendiranje provodilo pri brzinama vrtnje većim od N_{JS}.



Slika 29. Ovisnost koeficijenta prijenosa tvari o brzini vrtnje miješala.

Kolika će biti ta minimalna brzina vrtnje miješala, ovisit će o veličini kristala boraksa, njihovoj masi te o geometrijskim karakteristikama kristalizatora, što je vidljivo iz izraza (51) kojeg je predložio Zwietering. S obzirom na to da je geometrija kristalizatora već određena, za provedbu ovog ispitivanja bilo je potrebno procijeniti samo masu i veličinu kristala boraksa.

Masa kristala boraksa – m_s [kg] je izračunata iz teorijskog prinosa koji bi se dobio pri hlađenju zasićene otopine boraksa od 30 do 14 °C:

$$m_s = V \cdot (c^*{}_{30} - c^*{}_{14}) \cdot M_S \tag{53}$$

gdje je:

V – volumen matične otopine [m^3],

$c^*{}_{30}$ – koncentracija zasićene matične otopine na početku procesa kristalizacije [kmol m^{-3}],

$c^*{}_{14}$ – koncentracija zasićene matične otopine na kraju procesa kristalizacije [kmol m^{-3}], a

M_S – molarna masa kristalizirajuće soli [kg kmol^{-1}].

Veličina kristala boraksa koje je potrebno suspendirati je određena na temelju prethodnih istraživanja[144], a predstavlja srednju veličinu najkrupnije klase kristala koja je u istima dobivena.

Stanje potpune suspenzije je određeno metodom koju su predložili Eineinkel i Mersmann. Prema navedenoj metodi, stanje potpune suspenzije je ostvareno kada je visina oblaka suspenzije podignuta na visinu stupca kapljevine od 0.9H. Bitno je napomenuti kako je u svim ispitivanim sustavima istovremeno bio zadovoljen i Zwieteringov kriterij za određivanje stanja potpune suspenzije prema kojem se nijedna čestica nije zadržavala na dnu posude dulje od 1 do 2 sekunde. S obzirom na to da je vizualna metoda određivanja stanja potpune suspenzije subjektivna, sva mjerenja su provedena najmanje deset puta te je potom izračunata srednja vrijednost N_{JS}.

3.2.1.2. Određivanje vremena homogenizacije

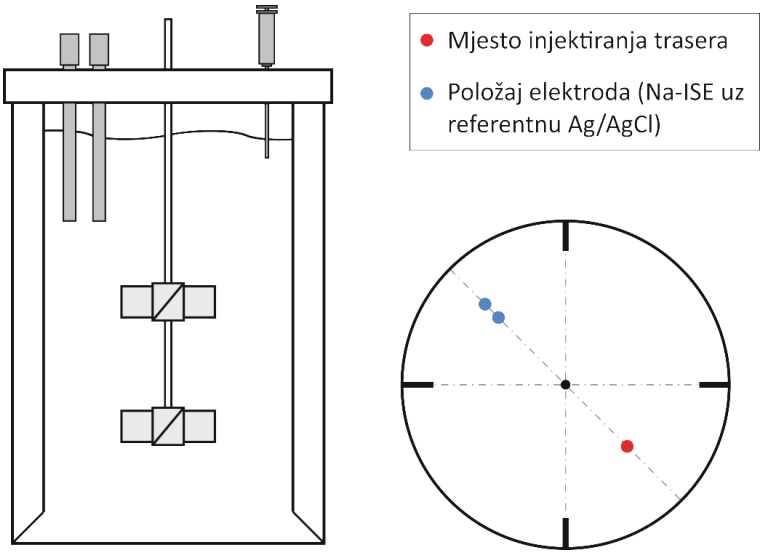
Vrijeme homogenizacije, odnosno vrijeme koje je potrebno da se postigne zadana homogenost u sustavu je jedan od važnijih parametara pri procjeni efikasnosti operacije miješanja u nekom sustavu[145]. U ovom radu je definirano kao vrijeme potrebno da kapljevina nakon dodatka trasera dosegne *95%-tnu razinu homogenosti*.

Vrijeme homogenizacije - t_m je određivano u istom reaktoru u kojem se provodila šaržna kristalizacija boraksa s ciljem analize utjecaja svih ispitivanih parametara miješanja (brzine vrtnje, promjera i pozicije dvaju miješala) na njegovu vrijednost. Izmjereno je potenciometrijskom metodom, injektiranjem trasera u kontinuiranu fazu. Kao traser je korištena zasićena otopina NaCl-a, volumena 10 mL koja je u kontinuiranu fazu injektirana neposredno ispod površine, uvijek na istoj poziciji (slika *30.*) pri tom ne mijenjajući njena reološka svojstva. Kontinuirana faza je u ovom slučaju bila vodovodna voda čije su fizikalne karakteristike na sobnoj temperaturi slične vodenoj otopini boraksa zasićenoj na 30 °C[146].

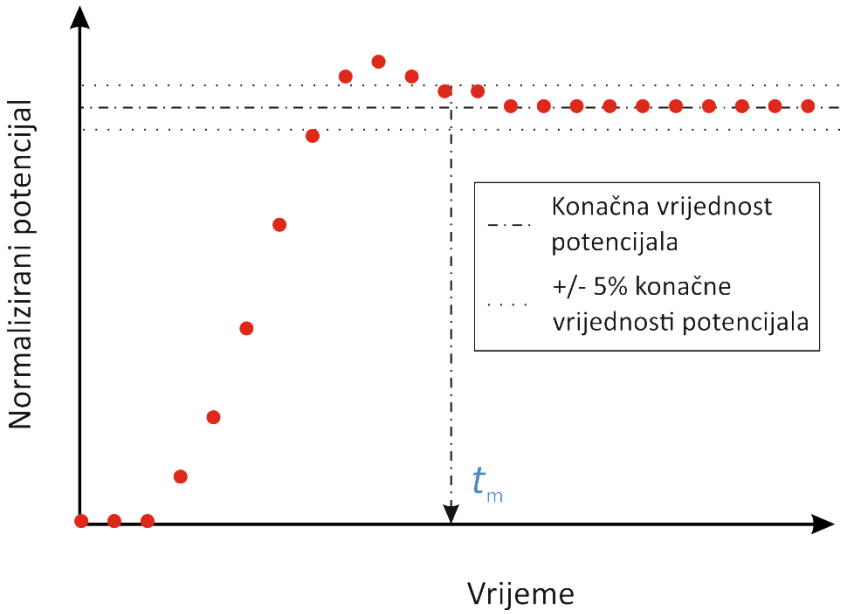
Tablica 4. Usporedba fizikalnih karakteristika vode i zasićene otopine boraksa

	Gustoća, kg m^{-3}	**Viskoznost · 10^3, Pa s**
Voda, 20 °C	998.2	1.002
Zasićena otopina boraksa, 30 °C	1029	0.935

Promjena potencijala otopine uzrokovana unošenjem trasera je mjerena upotrebom natrijeve ion-selektivne elektrode pri čemu su sva mjerenja provedena najmanje pet puta s ponovljivošću unutar 4%. Princip određivanja vremena homogenizacije iz promjene potencijala otopine prikazan je na slici *31*.



Slika 30. Skica aparature za provedbu mjerenja vremena homogenizacije.



Slika 31. Određivanje vremena homogenizacije iz promjene potencijala otopine.

3.2.1.3. Definiranje uvjeta provedbe šaržne kristalizacije

Nakon provedbe preliminarnih ispitivanja koja se odnose na određivanje stanja potpune suspenzije te određivanje vremena homogenizacije, definirani su uvjeti provedbe šaržne karistalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja te su isti navedeni u tablici *5*.

Tablica 5. Ispitivani procesni parametri.

Konfiguracija		PBT-PBT		SBT-SBT		PBT-SBT	
Ispitivani parametar		N, o. min^{-1}	Re	N, o. min^{-1}	Re	N, o. min^{-1}	Re
N/N_{JS}	1.00	301	35338	352	41326	495	58114
	1.20	/	/	/		594	69737
	1.33	400	46961	468	54945	658	77251
	1.67	503	59054	588	69033	/	/
	2.00	602	70677	704	82652	/	/
D/d_T	0.27	445	34489	560	43402	700	54253
	0.33	301	35338	352	41326	495	58114
	0.40	200	33111	225	37250	305	50495
C/D	0.20	202	23715	215	25242	256	30055
	0.60	238	27942	306	35925	295	34657
	1.00	301	35338	352	41326	495	58056
	1.30	388	45552	451	52949	545	63945
S/D	0.00	258	30290	302	35456	427	50131
	0.50	279	32755	323	37921	369	43283
	1.00	301	35338	352	41326	495	58056
	1.50	304	35690	438	51422	292	34282
b_h, °C h^{-1}	4	301	35338	352	41326	495	58114
	5	301	35338	352	41326	495	58114
	6	301	35338	352	41326	495	58114

3.2.1.4. Kontinuirano određivanje koncentracije otopine boraksa

Koncentracija boraksa u otopini je određivana *potenciometrijskom metodom*, upotrebom polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode (*Na*-ISE) uz referentnu Ag/AgCl elektrodu. Princip mjerenja se temelji na određivanju razlike potencijala *Na*-ISE i referentne elektrode pri čemu je potencijal referentne stalan, a potencijal *Na*-ISE se mijenja uslijed promjene koncentracije natrijevih iona u otopini.

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

Baždarenje ion-selektivne elektrode

Baždarenje ion-selektivne elektrode je provedeno u prethodno pripremljenim standardnim otopinama boraksa. Standardne otopine su pripremljene otapanjem soli dinatrijevog tetraborat dekahidrata p.a. čistoće u ultračistoj vodi (κ=0.054 μS cm^{-1}) pri čemu se otapanje boraksa u vodi može prikazati formulom:

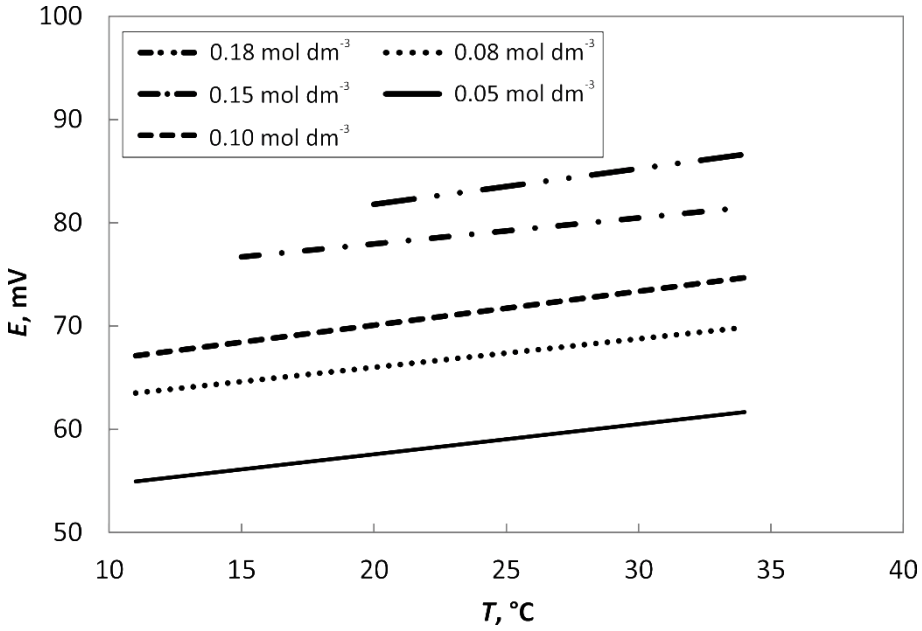
$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O_{(s)} \overset{H_2O}{\longleftrightarrow} 2Na^+_{(aq)} + B_4O_5(OH)^{2-}_{4(aq)} + 8H_2O_{(aq)} \tag{54}$$

Činjenica da kao produkt reakcije nastaju natrijevi ioni omogućila je primjenu *Na*-ISE pri određivanju koncentracije boraksa. Koncentracija natrijevih iona je određena ion-selektivnom elektrodom te je potom iz stehiometrijskog odnosa izračunata koncentracija boraksa:

$$c(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{c(Na^+)}{2} \tag{55}$$

Baždarenje se provodilo u reaktoru volumena 2,14 L pri čemu je brzina miješanja standardne otopine iznosila 350 o. min^{-1}. Pripremljene standardne otopine su hlađene brzinama od 4, 5 i 6 °C h^{-1} od 35 do 11 °C. S obzirom na to da su elektrode bile povezane s računalom, vrijednosti potencijala i temperature su kontinuirano bilježene i to u

intervalima od 60 sekundi. Baždarenje se provodilo do početka nukleacije, tj. do zamućenja otopine. Primjer dobivene ovisnosti potencijala o temperaturi za svaku standardnu otopinu prikazana je na slici *32.*



Slika 32. Ovisnost potencijala *Na*-ISE o temperaturi za svaku standardnu otopinu pri brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}.

Dobiveni podaci su omogućili izradu baždarnih krivulja za sve cjelobrojne ispitivane temperature pri čemu baždarna krivulja pokazuje da je ovisnost potencijala o koncentraciji natrijevih iona u otopini pri konstantnoj temperaturi linearna što je u skladu s Nernstovim izrazom:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log a \tag{56}$$

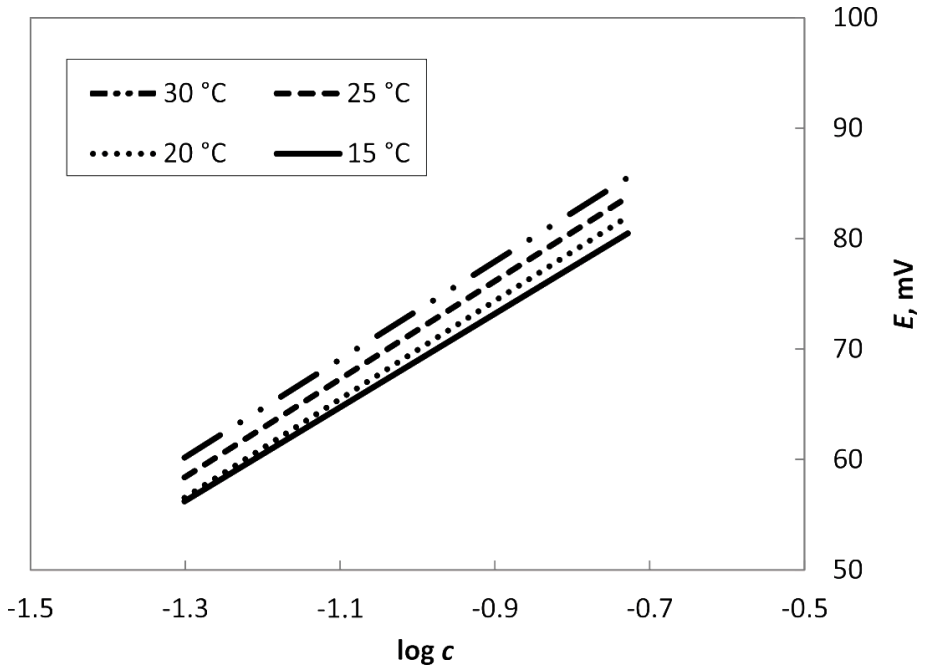
gdje je:

E - izmjereni potencijal [mV],

E^0 - standardni elektrodni potencijal redoks-sustava [mV], a

z - naboj iona [/].

Na slici *33.* su prikazane baždarne krivulje za neke od temperatura u ispitivanom području.



Slika 33. Baždarne krivulje za neke od temperatura u ispitivanom području.

Tablica 6. Jednadžbe baždarnih krivulja u ovisnosti o temperaturi.

T = 35 °C	**T = 34 °C**	**T = 33 °C**	**T = 32 °C**	**T = 31 °C**
E = 111.61 log c + 171.9	E = 46.192 log c + 122.02	E = 45.198 log c + 120.41	E = 45.177 log c + 119.97	E = 45.274 log c + 119.65
T = 30 °C	**T = 29 °C**	**T = 28 °C**	**T = 27 °C**	**T = 26 °C**
E = 44.252 log c + 117.75	E = 43.956 log c + 117.34	E = 44.211 log c + 117.15	E = 44.003 log c + 116.46	E = 44.344 log c + 116.39
T = 25 °C	**T = 24 °C**	**T = 23 °C**	**T = 22 °C**	**T = 21 °C**
E = 44.303 log c + 116.01	E = 44.574 log c + 115.88	E = 44.586 log c + 115.51	E = 44.535 log c + 114.99	E = 44.344 log c + 116.39
T = 20 °C	**T = 19 °C**	**T = 18 °C**	**T = 17 °C**	**T = 16 °C**
E = 44.472 log c + 114.39	E = 43.033 log c + 112.61	E = 43.373 log c + 112.88	E = 43.248 log c + 112.47	E = 43.19 log c + 112.31
T = 15 °C	**T = 14 °C**	**T = 13 °C**	**T = 12 °C**	**T = 11 °C**
E = 42.362 log c + 111.34	E = 40.31 log c + 108.67	E = 39.987 log c + 108.16	E = 39.014 log c + 107.19	E = 38.917 log c + 106.65

3.2.2. Provedba šaržne kristalizacije boraksa kontroliranim hlađenjem

Prije provedbe šaržne kristalizacije bilo je potrebno pripremiti zasićenu otopinu boraksa. Ista je pripremljena otapanjem kristala boraksa tehničke čistoće (99.9 %) proizvođača *Eti Maden Isletmeleri Turska*[147] u ultračistoj[148-153] vodi (κ=0.054 μS cm^{-1}) pri temperaturi od 30 °C.

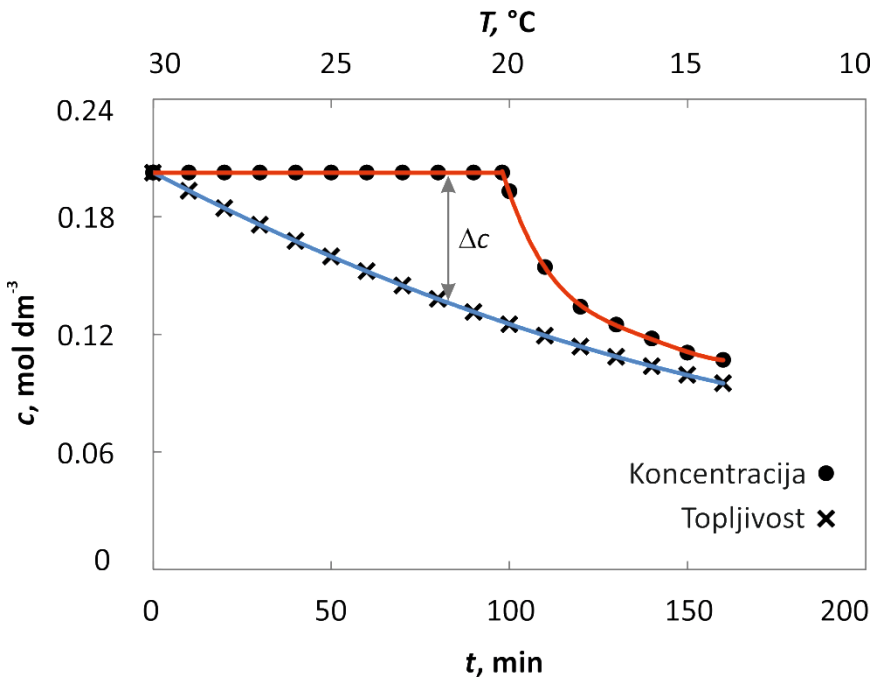
Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom, masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara njegovoj topljivosti pri danoj temperaturi. Pripremljena suspenzija se miješala uz brzinu vrtnje miješala od 350 o. min^{-1} pri konstantnoj temperaturi. Otopina je potom filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje pri čemu se filtrat tijekom filtriranja zagrijavao nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja kako bi se izbjeglo pothlađenje otopine, odnosno kako bi se izbjegao mogući početak nukleacije.

Tako filtrirana otopina se uvela u reaktor, te se nakon ponovnog ustaljenja temperature zasićenja i konstantnog potencijala *Na*-ISE, hladila do 14 °C konstantnom brzinom uz odgovarajuću brzinu miješanja. Temperatura završetka kristalizacije je određena u preliminarnim ispitivanjima u kojima je utvrđeno da se u ispitivanom sustavu nakon te temperature ne može održati konstantna brzina hlađenja.

3.2.2.1. Praćenje promjene koncentracije, određivanje širine metastabilne zone i prezasićenosti otopine

Tijekom procesa kristalizacije, kontinuirano su bilježene vrijednosti temperature otopine i potencijala *Na*-ISE iz kojih je kasnije određena koncentracija otopine pomoću baždarnih krivulja dobivenih postupkom opisanim u poglavlju 3.2.1.4.

Na slici *34.* je prikazana tipična promjena koncentracije matične otopine u ovisnosti o procesnom vremenu, tj. temperaturi. Na istoj slici je prikazana i krivulja topljivosti otopine boraksa u istom temperaturnom rasponu.



Slika 34. Ovisnost koncentracije otopine o vremenu i temperaturi.

Razlika koncentracije otopine i topljivosti soli predstavlja apsolutnu prezasićenost tj. pokretačku silu procesa kristalizacije:

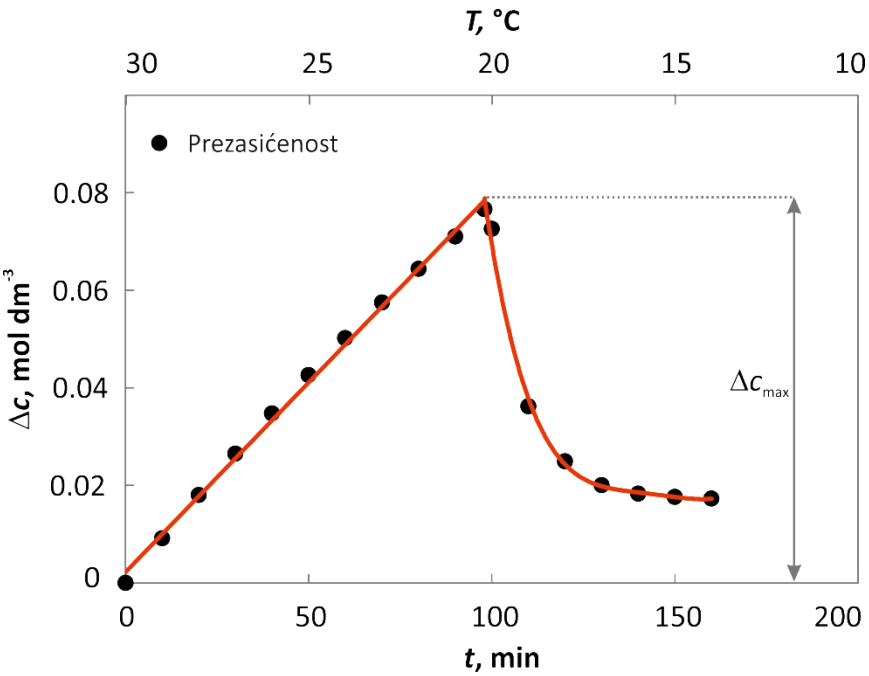
$$\Delta c = c - c^* \tag{57}$$

gdje je:

c - koncentracija otopine dinatrijevog teraborat dekahidrata pri temperaturi T [kmol m^{-3}], dok je

c^* - ravnotežna koncentracija soli (topljivost) pri temperaturi T [kmol m^{-3}].

Tako izračunata apsolutna prezasićenost je prikazana u ovisnosti o procesnom vremenu (slika *35.*). Ovakav način prikazivanja je omogućio određivanje maksimalno postignutog prezasićenja, Δc_{max} odnosno širine metastabilne zone prema izrazu (10). Ista na navedenoj slici predstavlja maksimum krivulje prezasićenosti, odnosno trenutak u kojem je započela nukleacija.

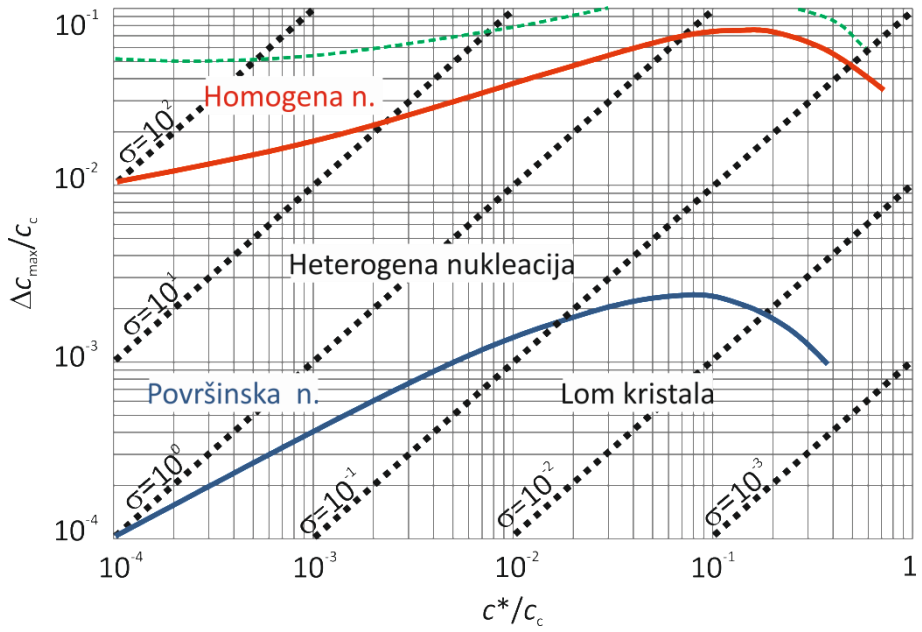


Slika 35. Promjena prezasićenosti tijekom procesnog vremena.

3.2.2.2. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije

Mehanizam kojim je nukleacija započela moguće je odrediti prema Mersmannovom kriteriju[154-157] koji je prikazan na slici *36*. Isti zapravo predstavlja svojevrsni predložak koji stavlja u odnos bezdimenzijsku širinu metastabilne zone $\Delta c_{\max}/c_c$ i bezdimenzijsku topljivost c^*/c_c.

Korištenjem ovog kriterija određen je mehanizam nukleacije na temelju vrijednosti koncentracije otopine i topljivosti soli pri temperaturi nukleacije.



Slika 36. Mersmannov nukleacijski kriterij.

Poznavanje mehanizma nukleacije je omogućilo određivanje brzine kojom se ona odvijala.

Općenito, ukupna brzina nukleacije, N_n jednaka je sumi pojedinih brzina nukleacije koje odgovaraju različitim mehanizmima nukleacije[158]:

$$N_n = N_{prim} + N_{sek} = N_{hom} + N_{het} + N_{pov} + N_{lom} \tag{58}$$

gdje N_{prim} predstavlja brzinu primarne, N_{sek} brzinu sekundarne, N_{hom} brzinu homogene, N_{het} brzinu heterogene, N_{pov} brzinu površinske nukleacije, dok se N_{lom} odnosi na brzinu nukleacije uslijed loma kristala.

S obzirom na to da se u ovom ispitivanju provodila necijepljena kristalizacija, razumno je pretpostaviti da se u sustavu odvijala primarna nukleacija pri čemu je u određenom području prezasićenosti otopine samo jedan mehanizam nukleacije mogao biti dominantan:

$$N_n = N_{prim} = N_{hom} + N_{het} \tag{59}$$

Polazeći od izraza (17) za brzinu nukleacije kojeg daje klasična teorija nukleacije te od pretpostavke da brzina nukleacije ovisi o koeficijentu difuzivnosti, D_{AB}, topljivosti soli, c^*, množinskoj gustoći kristala, c_c, te stupnju prezasićenosti, S, Mersmann i suradnici su izveli izraz kojim definiraju brzinu primarne homogene nukleacije[155-158]:

$$N_{hom} = 0.965 \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5}\left(\frac{\Delta c_{max}}{c_c}\right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{\ln\frac{c_c}{c^*}} \cdot \exp\left(-1.19 \cdot \frac{\left[\ln\left(\frac{c_c}{c^*}\right)\right]^3}{(\upsilon \cdot \ln S)^2}\right) \tag{60}$$

gdje je:

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

d_m – promjer molekule [m],

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

υ – broj iona [/].

Ukoliko je mehanizam nukleacije heterogen, u gore navedeni izraz se uvode dva faktora – faktor heterogenosti, φ_{het} i korekcijski faktor, f_{het} te vrijedi:

$$N_{het} = 0.965 \cdot \varphi_{het} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5}\left(\frac{\Delta c_{max}}{c_c}\right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{f \cdot \ln\frac{c_c}{c^*}} \cdot \exp\left(-1.19 \cdot f \cdot \frac{\left[\ln\left(\frac{c_c}{c^*}\right)\right]^3}{(\upsilon \cdot \ln S)^2}\right) \tag{61}$$

Vrijednost faktora heterogenosti za većinu anorganskih soli iznosi oko 10^{-11} te je ista korištena pri izračunu brzine heterogene nuklecije. Vrijednost korekcijskog faktora koja je korištena u ovom radu iznosila je 0.1[48].

Koeficijent difuzivnosti je izračunat prema Stokes-Einstein-Sutherlandovoj jednadžbi[159]:

$$D_{AB} = \frac{kT}{b\pi R_A \eta_B} \tag{62}$$

gdje je:

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

R_A – polumjer molekule boraksa [m],

η_B – dinamička viskoznost medija [Pa s].

Vrijednost koeficijenta difuzivnosti koja je korištena u ovom radu je iznosila $5.13 \cdot 10^{-10}$ $m^2\ s^{-1}$.

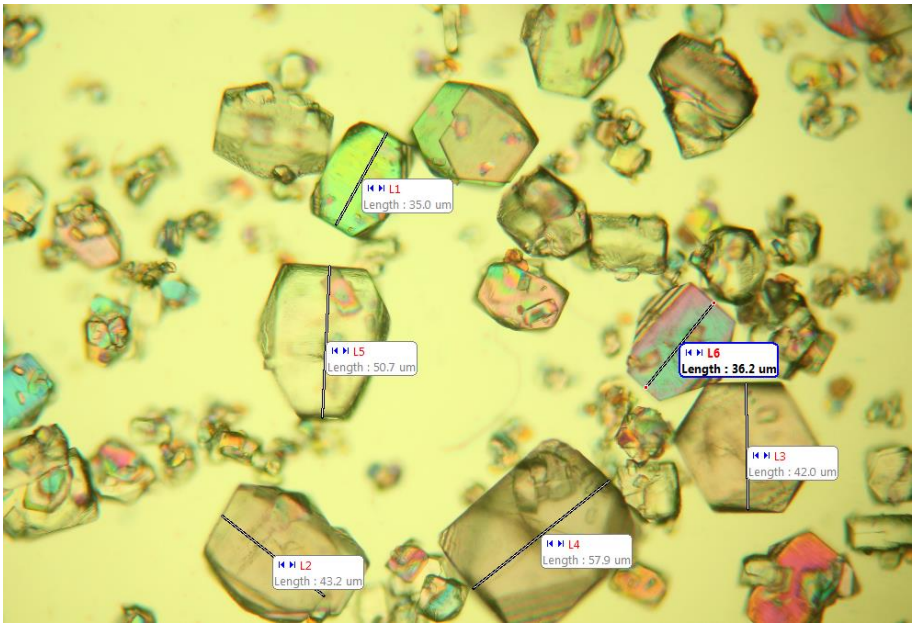
Promjer molekule boraksa, d_m je izračunat prema izrazu (63).

$$d_m = \left(\frac{1}{c_c N_A}\right)^{1/3} \tag{63}$$

3.2.2.3. Određivanje brzine rasta kristala

Analiza brzine rasta nastalih kristala provedena je uzorkovanjem suspenzije iz kristalizatora.

Nakon početka nukleacije, tj. nakon postizanja granice taloženja, injekcijom su uzimani uzorci suspenzije, volumena 3 mL i to uvijek s iste pozicije u kristalizatoru [R_z/R_T=0.458; h_y/H=0.753]. Uzorkovani kristali su potom podvrgnuti analizi polarizacijskim mikroskopom *BK-POLR* (povećanje 100x) na koji je direktno bio spojen fotoaparat *Canon EOS 505D*. Svaki uzorak je fotografiran najmanje pet puta. Snimljene fotografije su obrađene uporabom računalnog programa za analizu slike *Motic Images Advanced 3.2*. u kojem su izmjerene duljine trideset najvećih kristala na svakoj slici (slika *37*.). Na temelju izmjerenih vrijednosti određena je srednja aritmetička vrijednost duljine kristala u svakom pojedinom uzorku.



Slika 37. Primjer mjerenja veličine kristala računalnim programom (*Motic Images Advanced 3.2.*).

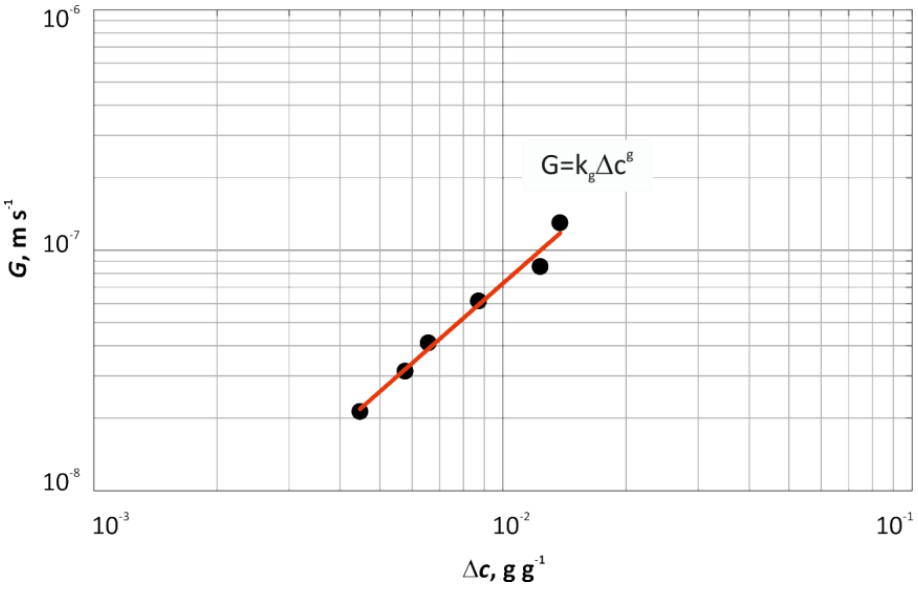
Brzina rasta kristala je izračunata kao promjena srednje duljine kristala, L [m] u vremenu:

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \tag{64}$$

Tako izračunata brzina rasta je prikazana u ovisnosti o prezasićenosti matične otopine, izraženoj u masenim udjelima. Prikazani podaci su opisani eksponencijalnom funkcijom:

$$G = k_g \Delta c^g \tag{65}$$

Prikazom ovisnosti ukupne brzine rasta kristala o pokretačkoj sili procesa moguće je odrediti koeficijenate k_g (konstanta brzine rasta kristala) i g (red rasta kristala) pri ispitivanim procesnim uvjetima.



Slika 38. Određivanje kinetičkih parametara rasta kristala.

3.2.2.4. Granulometrijska analiza finalnog produkta kristalizacije

Po završetku postupka kristalizacije, dobiveni kristali su odvojeni od matične otopine filtracijom kroz filter papir plava vrpca te su isprani acetonom koji je bio zasićen boraksom. Kristali boraksa su sušeni 24 h na sobnoj temperaturi te su potom podvrgnuti mikroskopskoj (svjetlosni mikroskop *Citoval – Carl Zeiss Jena,* povećanje 100x) i granulometrijskoj analizi kako bi se sagledao oblik i raspodjela veličina dobivenih kristala. Prosijavanje je provedeno sitima tipa *Fisher Scientific* (*BS410/ISO3310*), otvora očica od 45 - 300 μm uz uporabu tresilice tipa *Retsch AS 200 control*, a vršeno je u trajanju od 20 minuta pri amplitudi trešnje od 3 mm. Vrijeme prosijavanja određeno je u preliminarnim eksperimentima.

Slika 39. Aparatura za provedbu granulometrijske analize prosijavanjem.

Rezultati granulometrijske analize su prikazani funkcijom gustoće raspodjele, odnosno kumulativnom funkcijom raspodjele[160,161]. Kumulativna funkcija raspodjele definirana je izrazom:

$$Q_r(x) = \sum \frac{m(x)}{m_{uk}} \tag{66}$$

gdje je:

$Q_r(x)$ – kumulativni udio čestica većih od oznake finoće x [/],

$m(x)$ – masa kristala na situ finoće x [kg], a

m_{uk} – ukupna masa prosijanog uzorka [kg].

Indeks r u izrazu (66) ukazuje na tip raspodjele koja može biti brojčana, volumna ili masena. U ovom istraživanju izražena je kao masena raspodjela te je r=3.

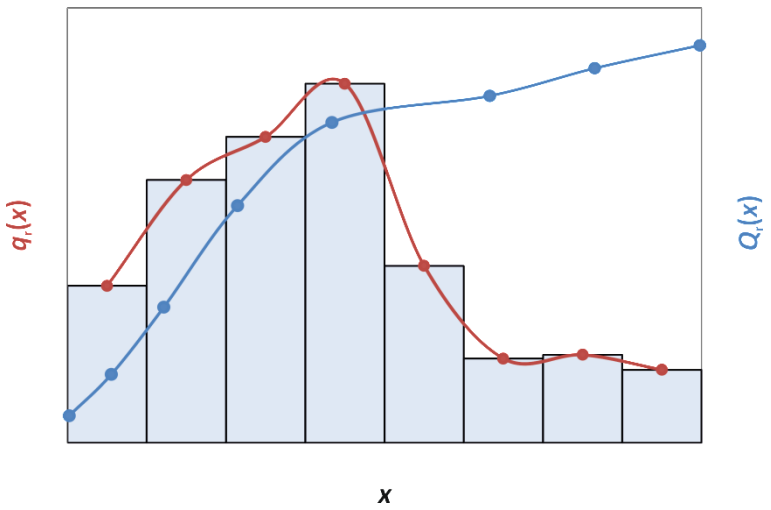
Funkcija gustoće raspodjele, q_r(x) definirana je kao:

$$q_r(x) = \frac{\frac{m(x)}{m_{uk}}}{dx} \tag{67}$$

gdje je:

dx – raspon veličina između dvaju sukcesivnih sita [m].

Obično se grafički prikazuje u obliku histograma. Opći oblici funkcije gustoće raspodjele te kumulativne funkcije raspodjele su prikazani na slici *40*.



Slika 40. Funkcija gustoće raspodjele i kumulativna funkcija raspodjele.

3.2.2.5. Određivanje utroška snage miješanja

Utrošak snage je jedna od važnijih veličina u operaciji miješanja o kojoj djelomično ovise i ostale procesne veličine[162]. U svim provedenim eksperimentima u ovom istraživanju, utrošak snage je izračunat iz podataka o zakretnom momentu, τ (koji je kontinuirano mjeren upotrebom prijenosnika zakretnog momenta *Himmelstein & Co.*) prema izrazu:

$$\frac{P}{m} = \frac{2\pi \cdot N \cdot \tau}{m} \tag{68}$$

gdje je:

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

m – masa suspenzije [kg].

Masa suspenzije je izračunata iz volumena suspenzije i gustoće suspenzije pri 30 °C. Takva aproksimacija vrijednosti gustoće je moguća s obzirom na to da se nije znatnije mijenjala tijekom provedbe procesa kristalizacije.

4. REZULTATI

U ovom poglavlju će biti prikazani rezultati istraživanja utjecaja miješanja i brzine hlađenja matične otopine na kinetiku procesa kristalizacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama turbinskim miješalima koji je prikazan na slici *26.*

Eksperimenti su provođeni korištenjem PBT-PBT, SBT-SBT te PBT-SBT konfiguracije miješala.

Za svaku primjenjenu konfiguraciju miješala ispitan je utjecaj:

- brzine vrtnje miješala (N/N_{JS}),
- promjera miješala (D/d_{T}),
- udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora (C/D),
- međusobne udaljenosti miješala (S/D) te
- brzine hlađenja matične otopine (b_{h})

na:

- promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena,
- širinu metastabilne zone otopine boraksa,
- mehanizam nukleacije,
- brzinu nukleacije,
- promjenu linearne veličine kristala,
- brzinu rasta kristala,
- mehanizam rasta kristala,
- raspodjelu veličina kristala finalnog produkta te
- utrošak snage miješanja.

Također su, u cilju potpunog definiranja uvjeta provedbe istraživanja, provedena i preliminarna ispitivanja koja su uključivala određivanje stanja potpune suspenzije i određivanje vremena homogenizacije pri ispitivanim parametrima miješanja.

Ispitivanje utjecaja brzine vrtnje miješala na kinetiku nukleacije i rasta kristala je provedeno korištenjem navedenih konfiguracija dvaju miješala standardnih geometrijskih dimenzija (D/d_T=0.33, C/D=1, S/D=1).

Ispitivanja su provedena pri četiri različite brzine vrtnje miješala koje su u ovom istraživanju izražene omjerom brzine vrtnje miješala i minimalne brzine vrtnje koja osigurava stanje potpune suspenzije (N/N_{JS}).

Tablica 7. Ispitivane brzine vrtnje miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
N/N_{JS}	N, o. min^{-1}	*Re*	N, o. min^{-1}	*Re*	N, o. min^{-1}	*Re*
1.00	301	35338	352	41326	495	58114
1.20	/	/	/	/	594	69737
1.33	400	46961	468	54945	658	77251
1.67	503	59054	588	69033	/	/
2.00	602	70677	704	82652	/	/

Pri svim navedenim ispitivanjima, matična otopina, zasićena na 30 °C, hladila se brzinom od 6 °C/h.

Utjecaj promjera miješala na kinetiku kristalizacije boraksa je ispitan pri tri različita promjera miješala definirana omjerom D/d_T. Pri tom je pozicija miješala bila standardna (C/D=1, S/D=1), dok je brzina vrtnje miješala osiguravala stanje potpune suspenzije (N/N_{JS}=1).

Tablica 8. Ispitivani promjeri miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
D/d_T	N, o. min^{-1}	*Re*	N, o. min^{-1}	*Re*	N, o. min^{-1}	*Re*
0.27	445	34489	560	43402	700	54253
0.33	301	35338	352	41326	495	58114
0.40	200	33111	225	37250	305	50495

Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na kinetiku kristalizacije boraksa je proveden pri četiri različite pozicije miješala definirane omjerom C/D. Ova ispitivanja su također provedena pri N/N_{JS}=1 uz brzinu hlađenja od 6 °C/h, ali uz standardni promjer miješala (D/d_T=0.33) te međusobnu udaljenost dvaju miješala koja je odgovarala omjeru S/D=1.

Tablica 9. Ispitivane udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
C/D	*N*, o. min^{-1}	*Re*	*N*, o. min^{-1}	*Re*	*N*, o. min^{-1}	*Re*
0.2	202	23715	215	25242	256	30055
0.6	238	27942	306	35925	295	34657
1.0	301	35338	352	41326	495	58056
1.3	388	45552	451	52949	545	63945

Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na kinetiku procesa kristalizacije ispitan je pri četiri različite pozicije miješala definirane omjerom S/D. u ovim ispitivanjima su promjer miješala te udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora bili standardni (D/d_T=0.33, C/D=1). Miješanje se provodilo pri brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije (N/N_{JS}=1), dok je brzina hlađenja otopine iznosila 6 °C/h.

Tablica 10. Ispitivane međusobne udaljenosti dvaju miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
S/D	*N*, o. min^{-1}	*Re*	*N*, o. min^{-1}	*Re*	*N*, o. min^{-1}	*Re*
0.0	258	30290	302	35456	427	50131
0.5	279	32755	323	37921	369	43283
1.0	301	35338	352	41326	495	58056
1.5	304	35690	438	51422	292	34282

Utjecaj brzine hlađenja na kinetiku procesa kristalizacije je ispitan pri tri različte vrijednosti brzine hlađenja, b_H. Pri tom su sve tri ispitivane konfiguracija miješala bile geometrijski standardne (N/N_{JS}=1, D/d_T=0.33, C/D=1, S/D=1), dok se miješanje provodilo pri onoj brzini vrtnje koja je osiguravala stanje potpune suspenzije.

Tablica 11. Ispitivane brzine hlađenja matične otopine.

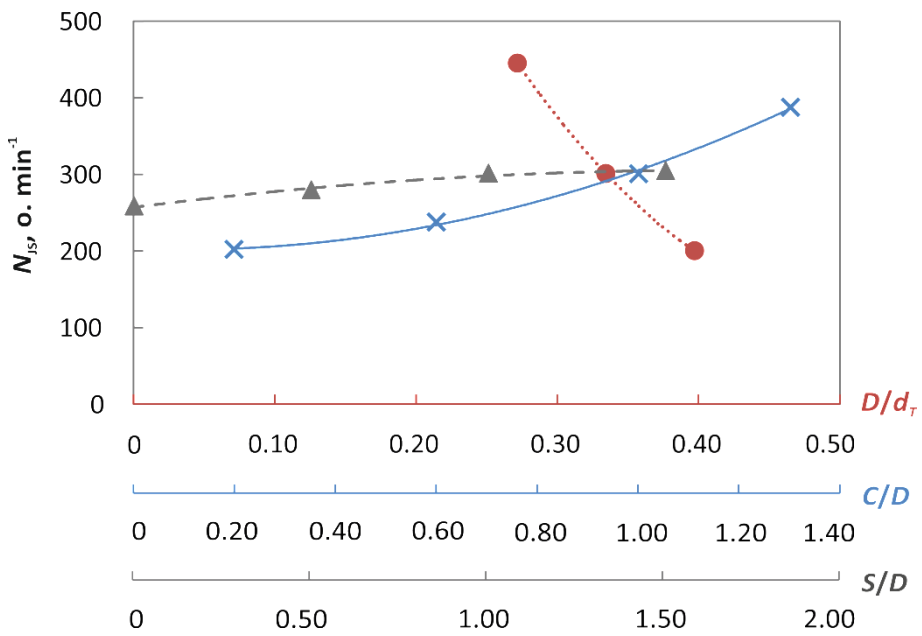
	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
b_h, °C h^{-1}	N, o. min^{-1}	*Re*	N, o. min^{-1}	*Re*	N, o. min^{-1}	*Re*
4	301	35338	352	41326	495	58114
5	301	35338	352	41326	495	58114
6	301	35338	352	41326	495	58114

4.1. Rezultati preliminarnih ispitivanja

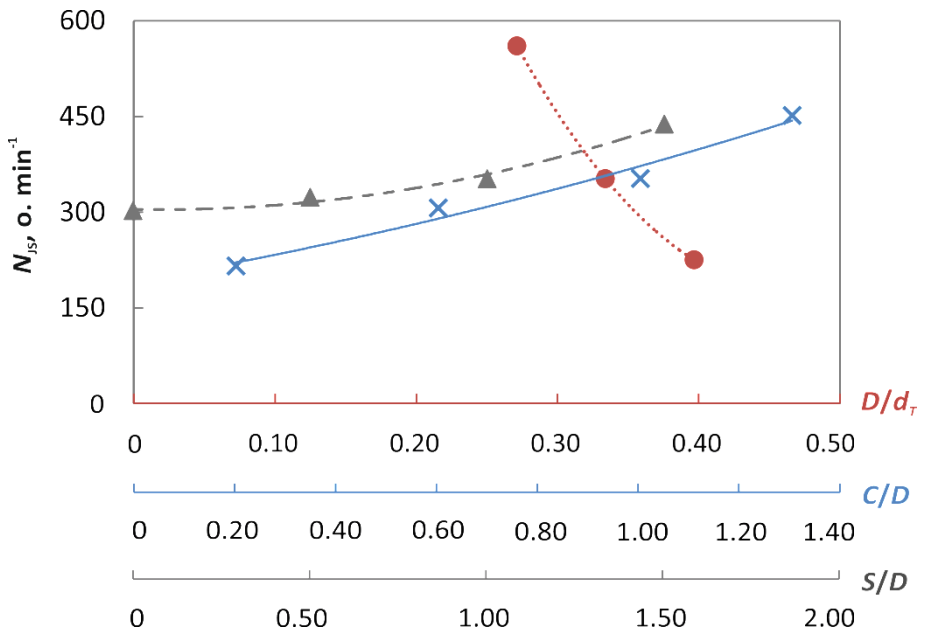
U ovom dijelu rada dan je pregled rezultata preliminarnih ispitivanja koja su poslužila za potpuno definiranje uvjeta provedbe procesa. Ista su se sastojala od određivanja stanja potpune suspenzije te određivanja vremena homogenizacije.

4.1.1. Određivanje stanja potpune suspenzije

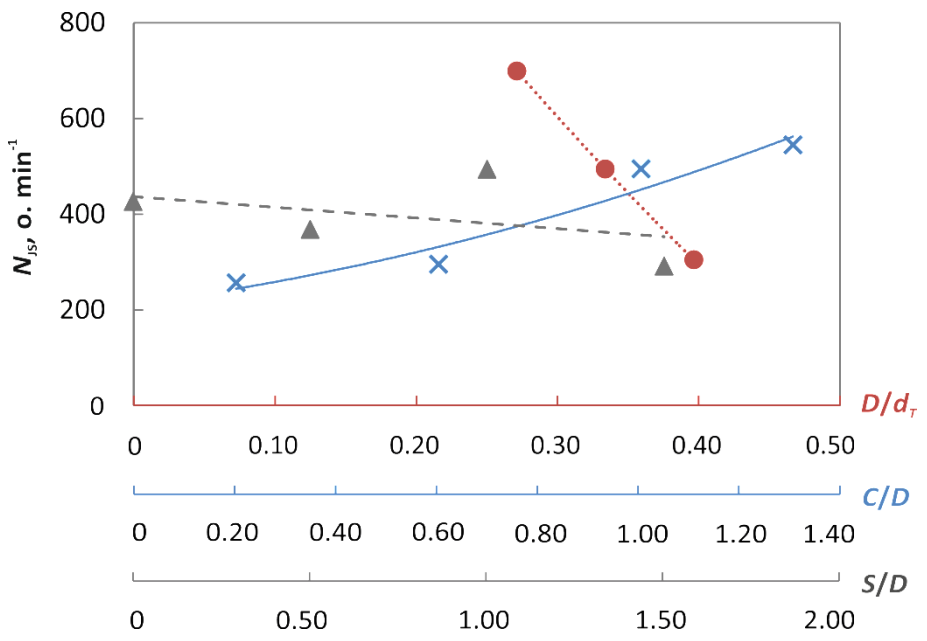
Vrijednost minimalne brzine vrtnje miješala koja osigurava stanje potpune suspenzije ovisi o svojstvima tvari koja se suspendira te o geometrijskim karakteristikama kristalizatora. Prilikom provedbe eksperimenata u kojima je ona određivana, veličina, masa i gustoća kristala su bile jednake, iz čega proizlazi da N_{JS} ovisi samo o veličini i poziciji miješala u kristalizatoru. Minimalne brzine vrtnje miješala koja osiguravaju stanje potpune suspenzije su određene prema kriteriju 0.9*H*, metodom detaljno opisanom u poglavlju 3.2.1.1. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani na slikama *41*. do *43.*



Slika 41. Minimalne brzine vrtnje dvaju PBT miješala koje osiguravaju stanje potpune suspenzije u ovisnosti o veličini i poziciji miješala.



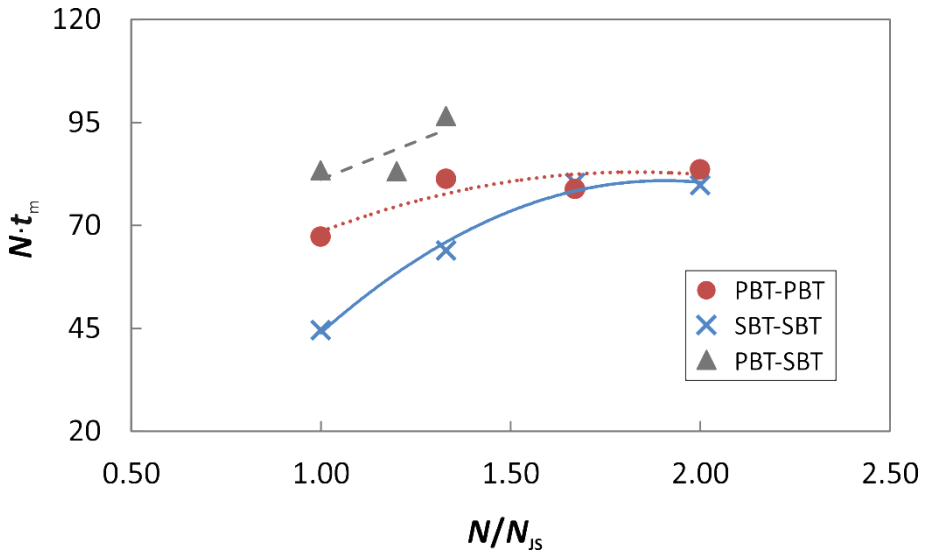
Slika 42. Minimalne brzine vrtnje dvaju SBT miješala koje osiguravaju stanje potpune suspenzije u ovisnosti o veličini i poziciji miješala.



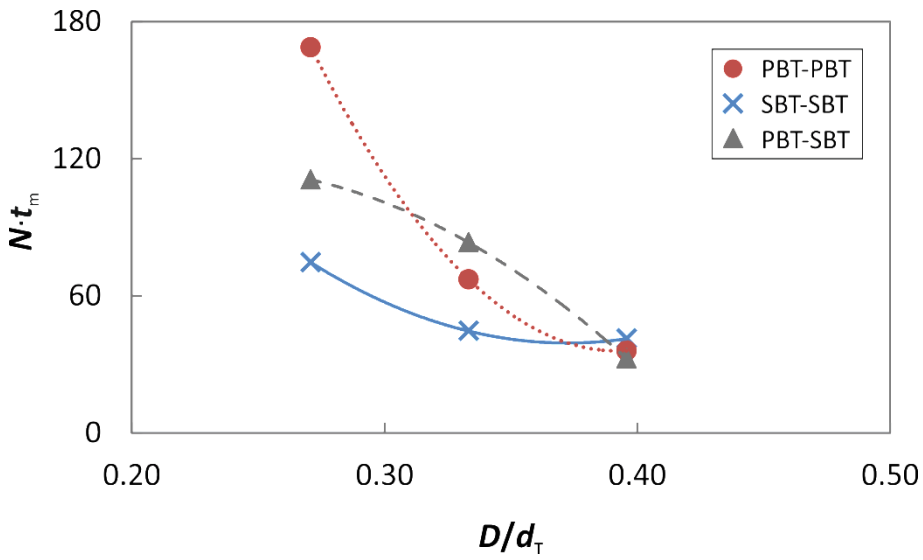
Slika 43. Minimalne brzine vrtnje miješala pri PBT-SBT konfiguraciji miješala koje osiguravaju stanje potpune suspenzije u ovisnosti o veličini i poziciji miješala.

4.1.2. Određivanje vremena homogenizacije

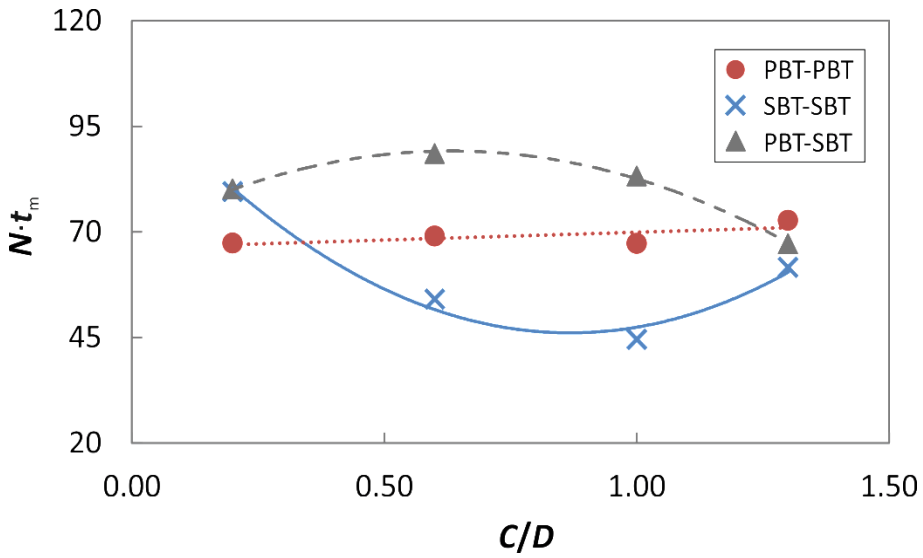
U ovom istraživanju je vrijeme homogenizacije – t_m, definirano kao vrijeme potrebno da koncentracija otopine, nakon injektiranja trasera, dosegne i zadrži se unutar 5% konačne vrijednosti koncentracije[163]. Kao traser je korištena zasićena otopina NaCl-a, volumena 10 mL, dok je kao kontinuirana faza korištena destilirana voda. Rezultati mjerenja su prikazani u bezdimenzijskom obliku kao umnožak brzine vrtnje mijašala i vremena homogenizacije te su za sve ispitivane uvjete provedbe šaržne kristalizacije boraksa kontroliranim hlađenjem prikazani na slikama *44.* do *47.*



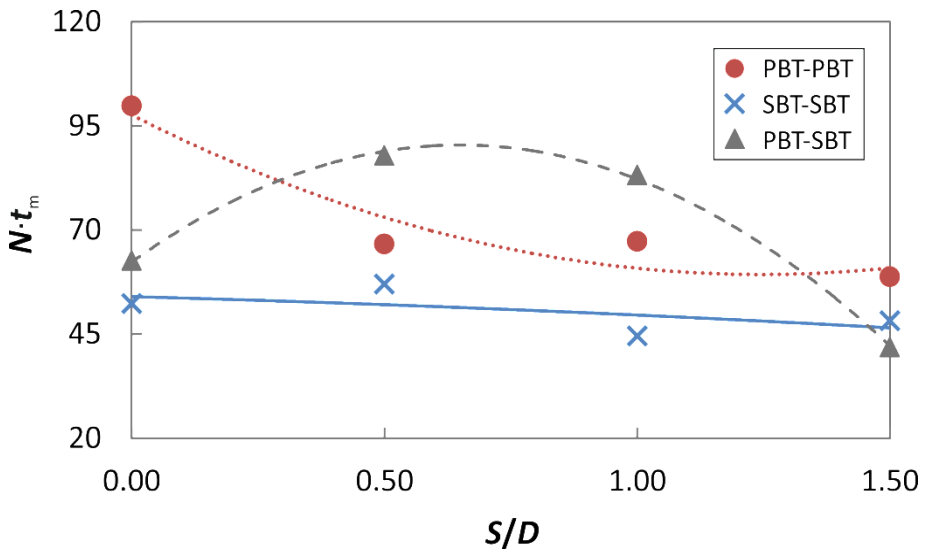
Slika 44. Vrijeme homogenizacije svih ispitivanih konfiguracija miješala u ovisnosti o brzini vrtnje miješala.



Slika 45. Vrijeme homogenizacije svih ispitivanih konfiguracija miješala u ovisnosti o promjeru miješala.



Slika 46. Vrijeme homogenizacije svih ispitivanih konfiguracija miješala u ovisnosti o udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora.



Slika 47. Vrijeme homogenizacije svih ispitivanih konfiguracija miješala u ovisnosti o međusobnoj udaljenosti dvaju miješala.

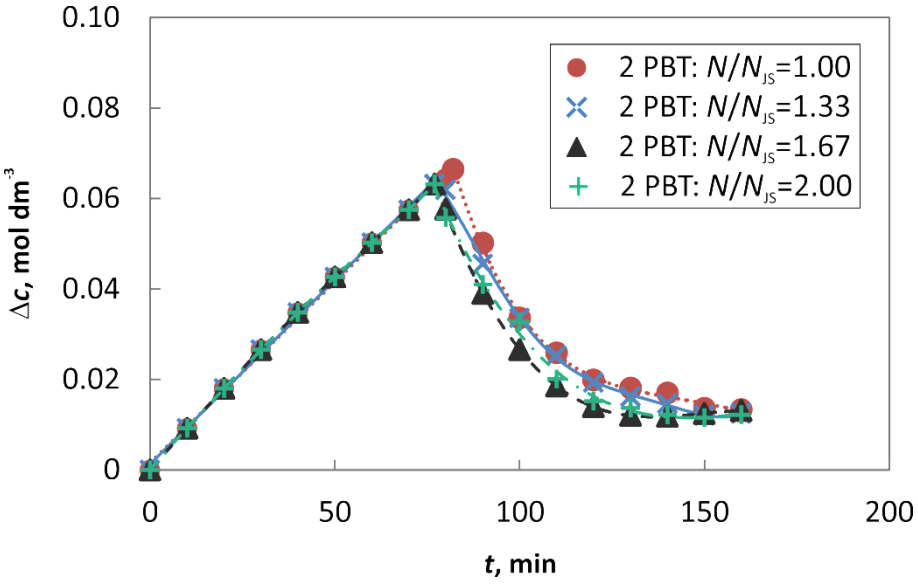
4.2. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa

Pri provedbi šaržne kristalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja, kontinuirano su određivane vrijednosti koncentracije matične otopine što je bilo neophodno za izračunavanje apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena.

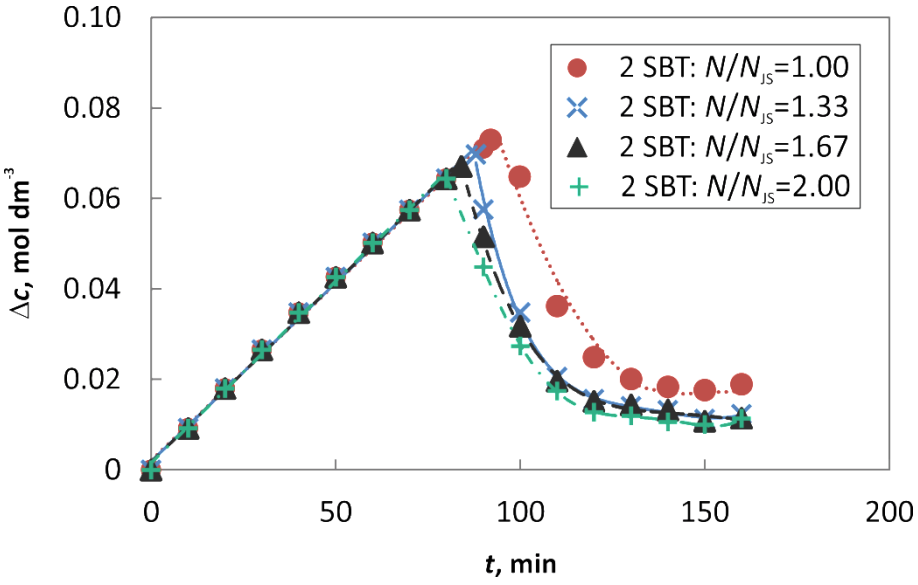
Vrijednosti apsolutne prezasićenosti otopine, Δc, su određene prema metodi detaljno opisanoj u poglavlju 3.2.1.4.

Na slikama *48*. do *62*. prikazan je utjecaj parametara miješanja kao i brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena pri korištenju PBT-PBT, SBT-SBT i PBT-SBT konfiguracija dvaju miješala.

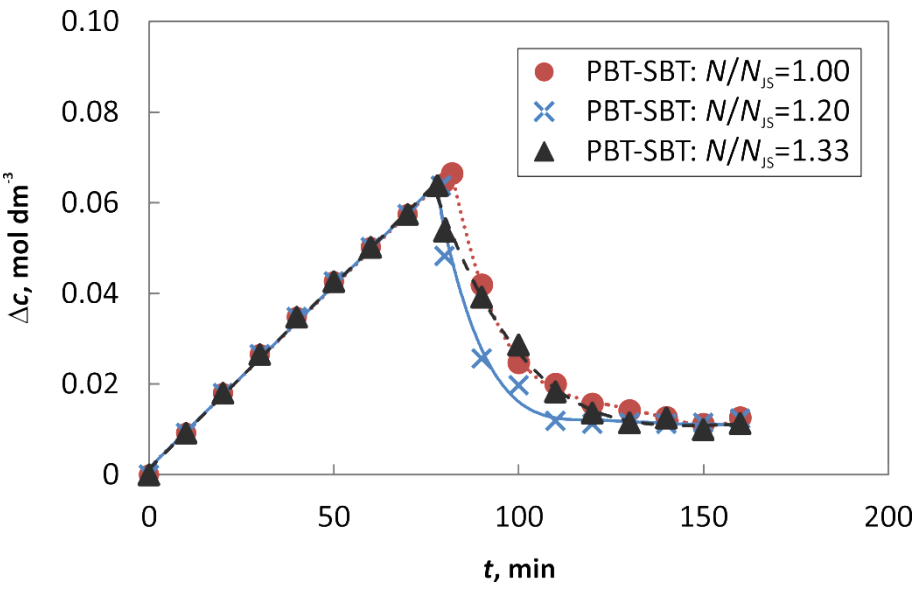
4.2.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa



Slika 48. Utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

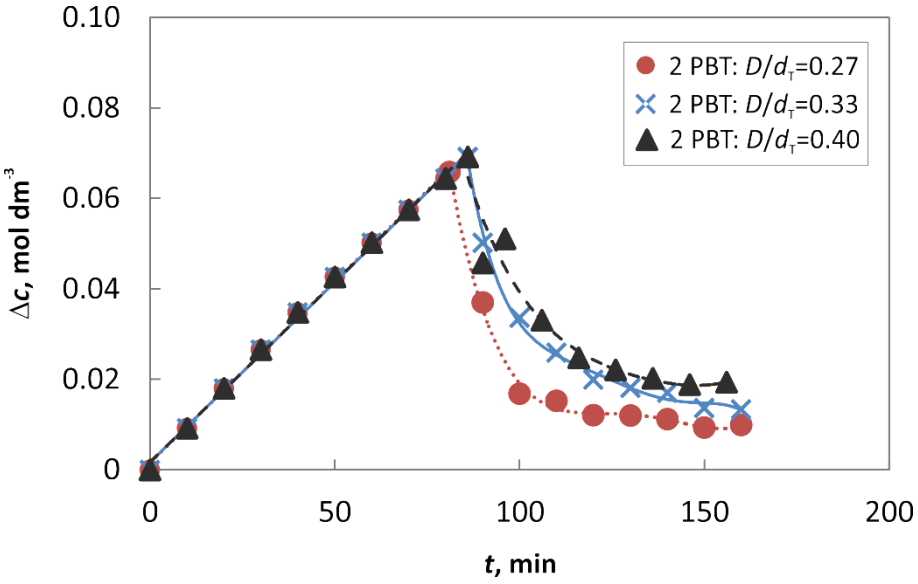


Slika 49. Utjecaj brzine vrtnje dvaju SBT miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

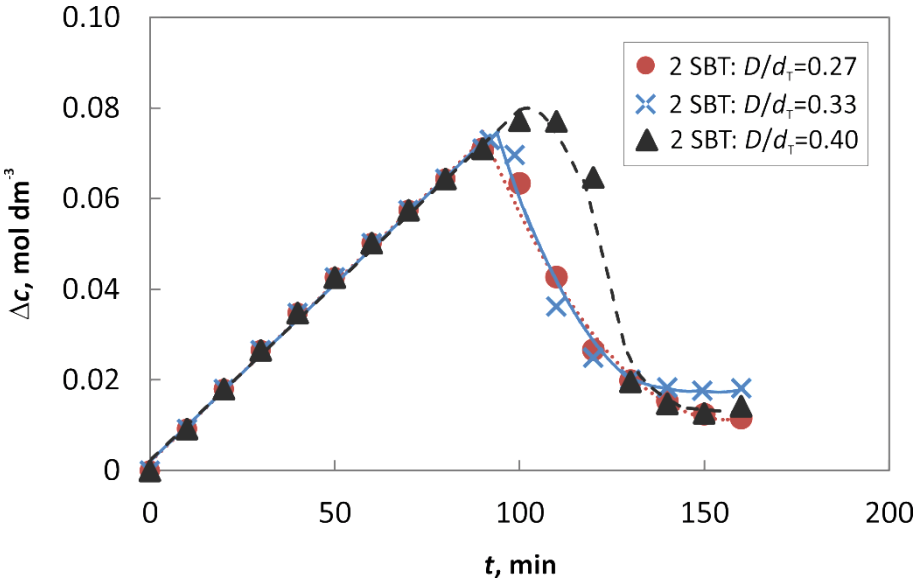


Slika 50. Utjecaj brzine vrtnje PBT-SBT konfiguracije miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

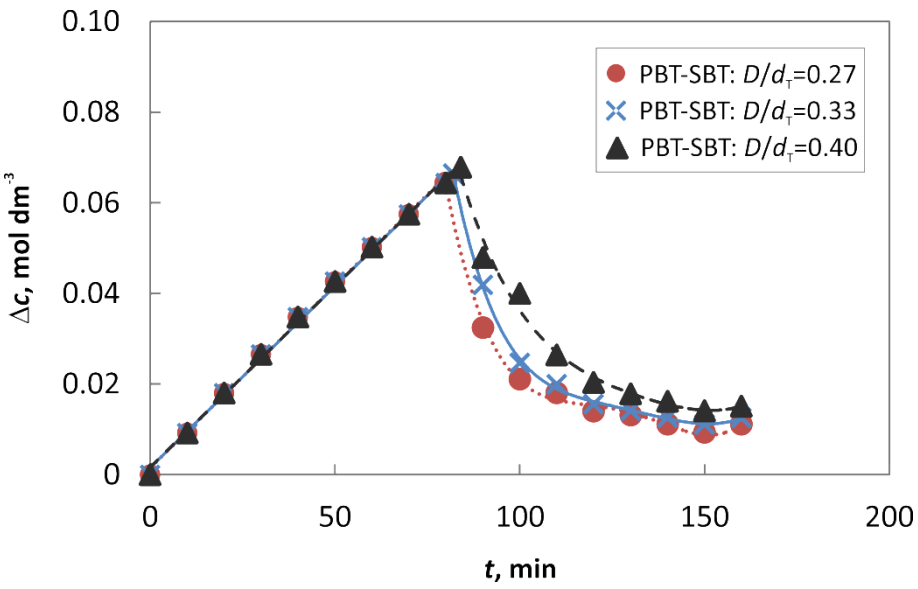
4.2.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa



Slika 51. Utjecaj promjera dvaju PBT miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

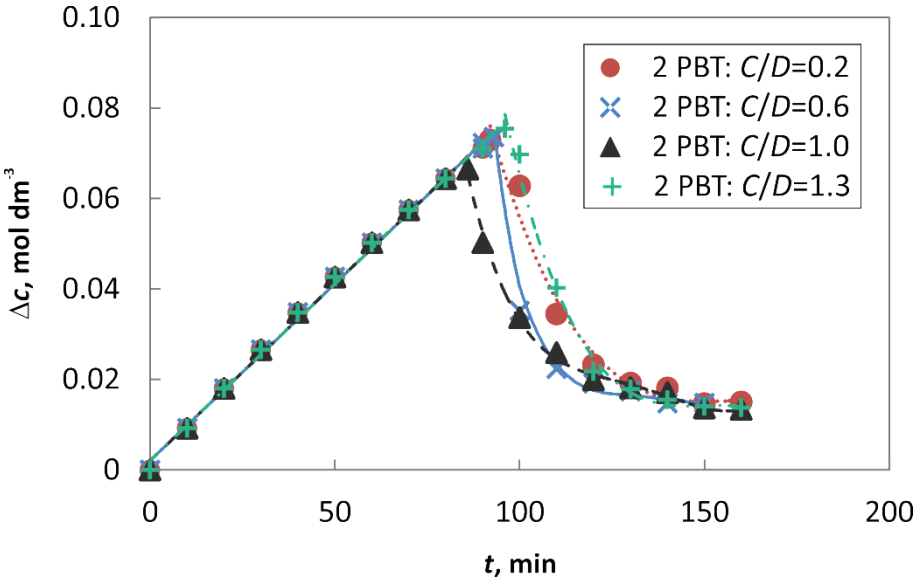


Slika 52. Utjecaj promjera dvaju SBT miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

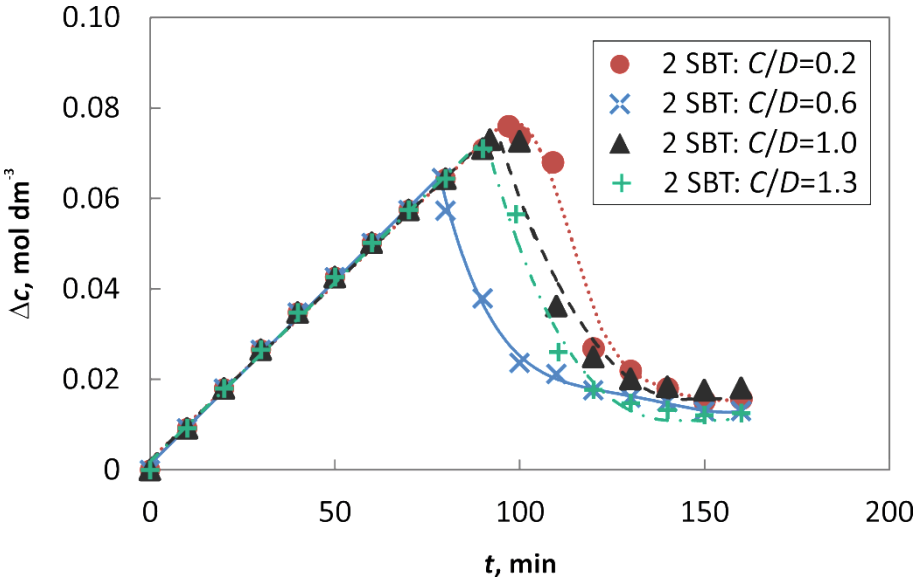


Slika 53. Utjecaj promjera miješala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

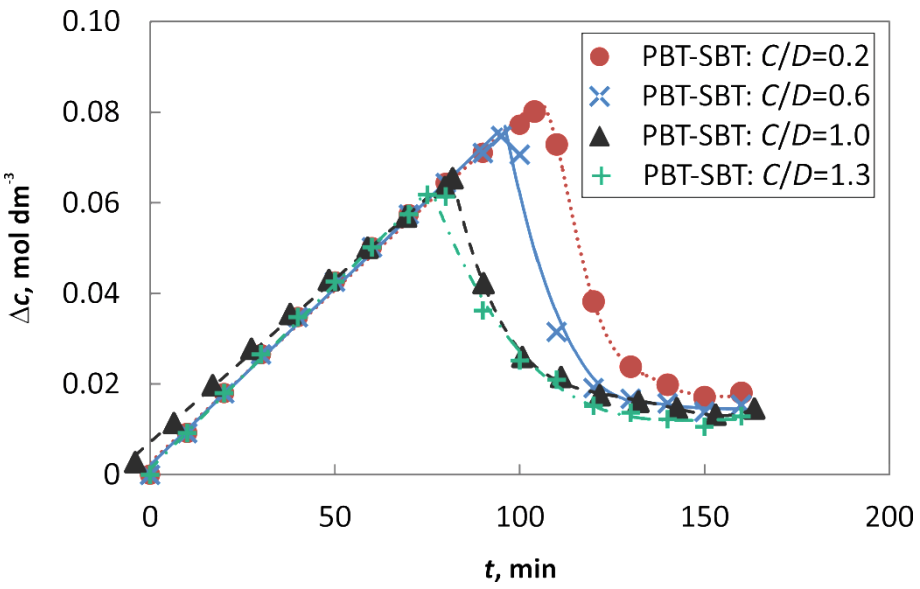
4.2.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa



Slika 54. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama PBT miješalima na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

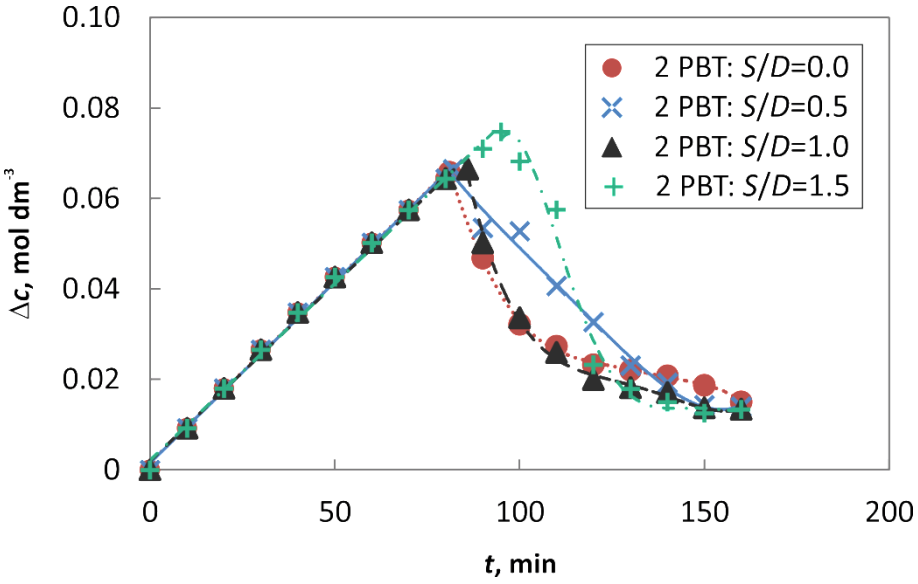


Slika 55. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama SBT miješalima na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

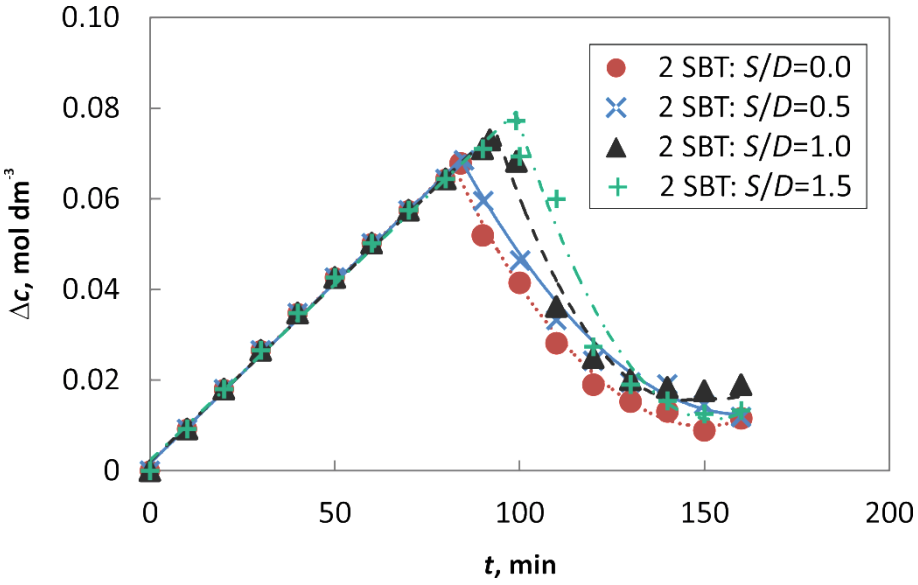


Slika 56. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

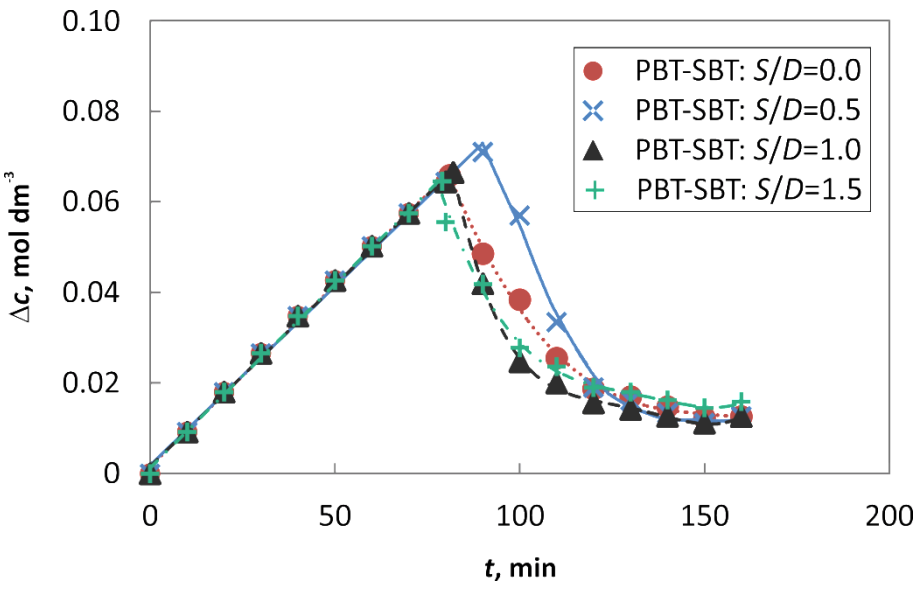
4.2.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa



Slika 57. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama PBT miješalima na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

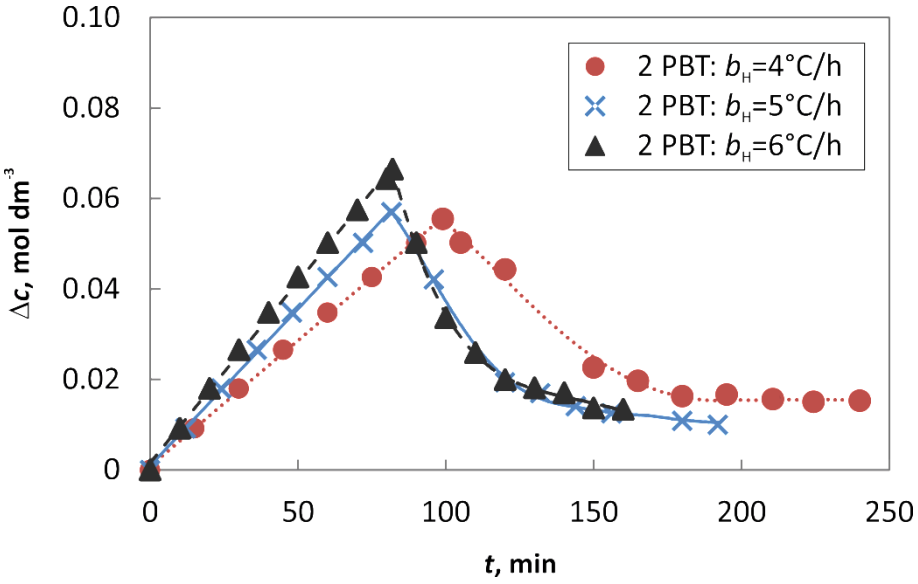


Slika 58. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama SBT miješalima na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

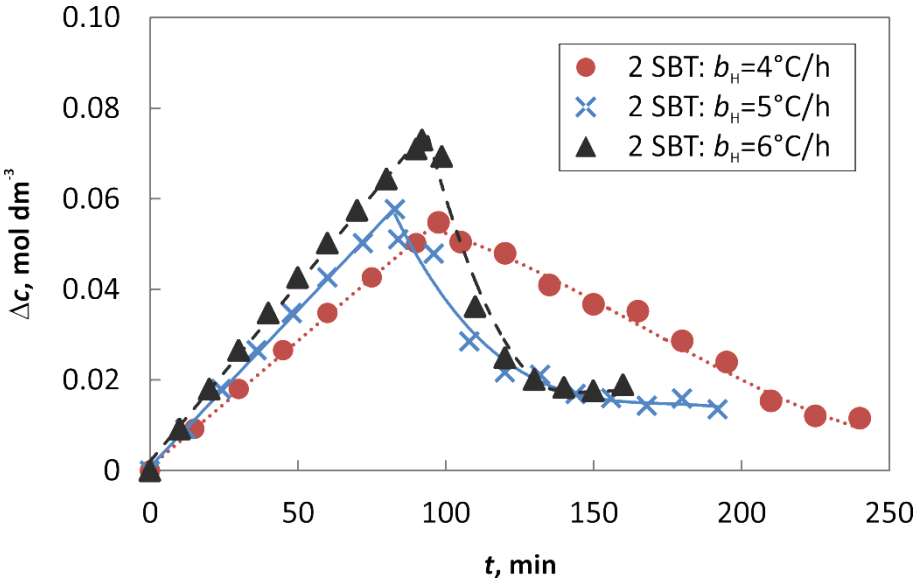


Slika 59. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesnog vremena.

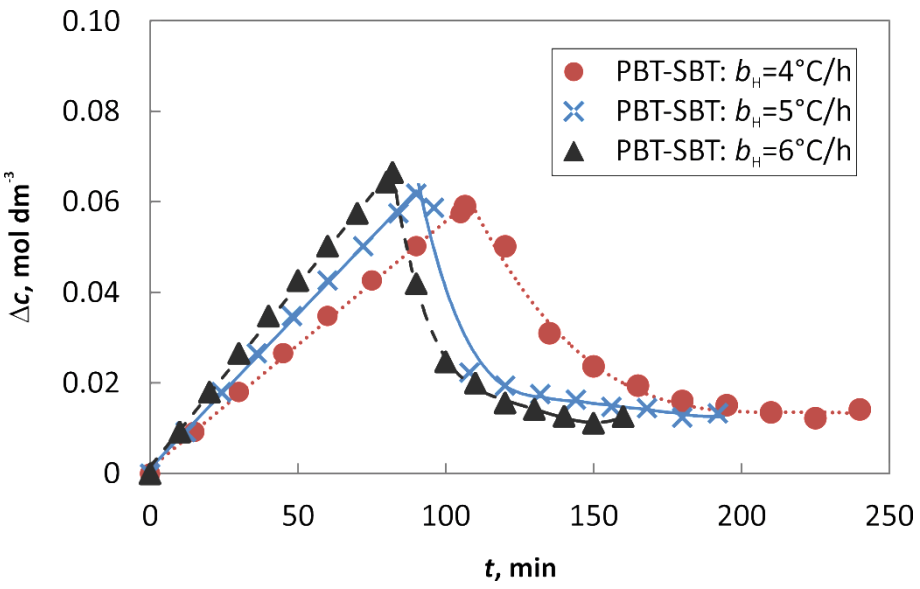
4.2.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa



Slika 60. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa u sustavu s dvama PBT miješalima tijekom procesnog vremena.



Slika 61. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa u sustavu s dvama SBT miješalima tijekom procesnog vremena.



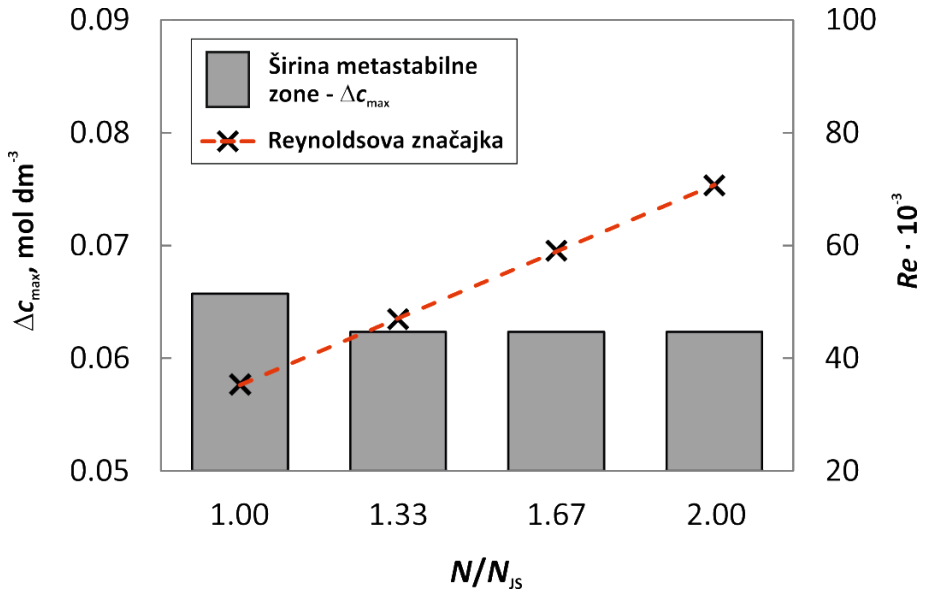
Slika 62. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala tijekom procesnog vremena.

4.3. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone otopine boraksa

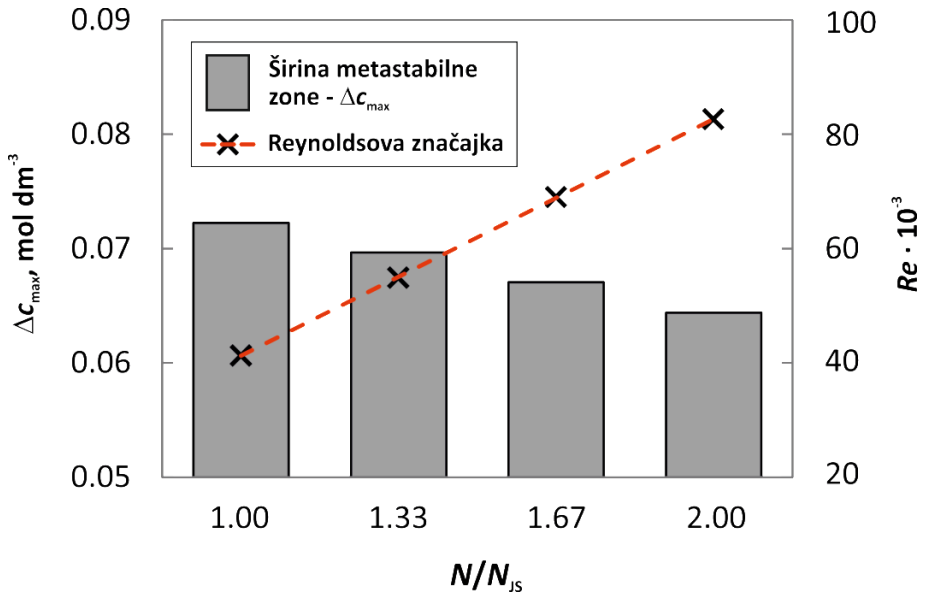
U ovom dijelu rada dan je pregled utjecaja parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone boraksa. Širina metastabilne zone je određena iz podataka o koncentraciji otopine i topljivosti soli pri temperaturi nukleacije, postupkom detaljno opisanim u poglavlju 3.2.2.1.

Rezultati ovih ispitivanja su za sve tri ispitivane konfiguracije miješala prikazani histogramski na slikama *63.* do *77*. S obzirom na to da širina metastabilne zone značajno ovisi o stupnju turbulencije u kristalizatoru, na navedenim slikama su istovremeno prikazane i vrijednosti Reynoldsovih značajki u ispitivanim sustavima.

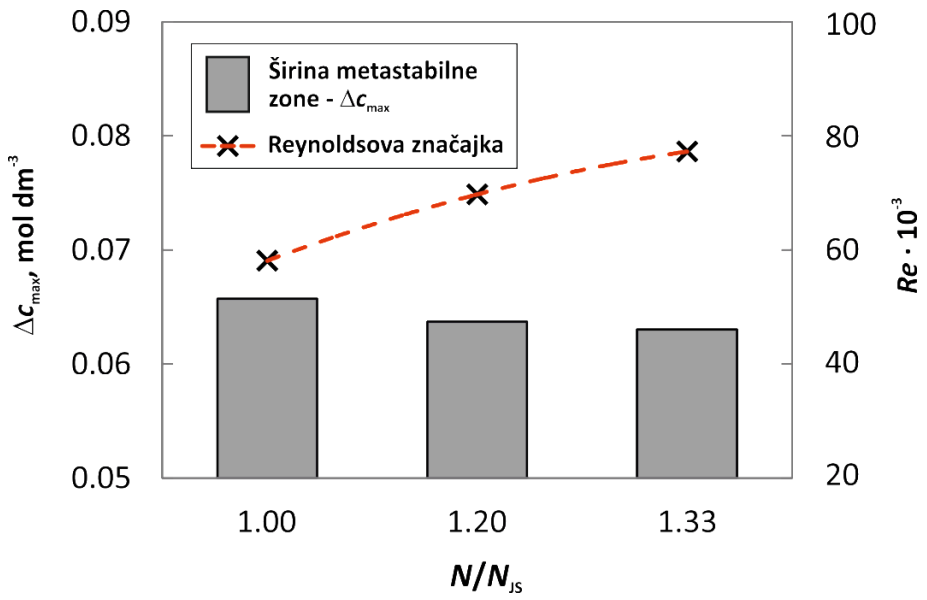
4.3.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa



Slika 63. Utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na širinu metastabilne zone.

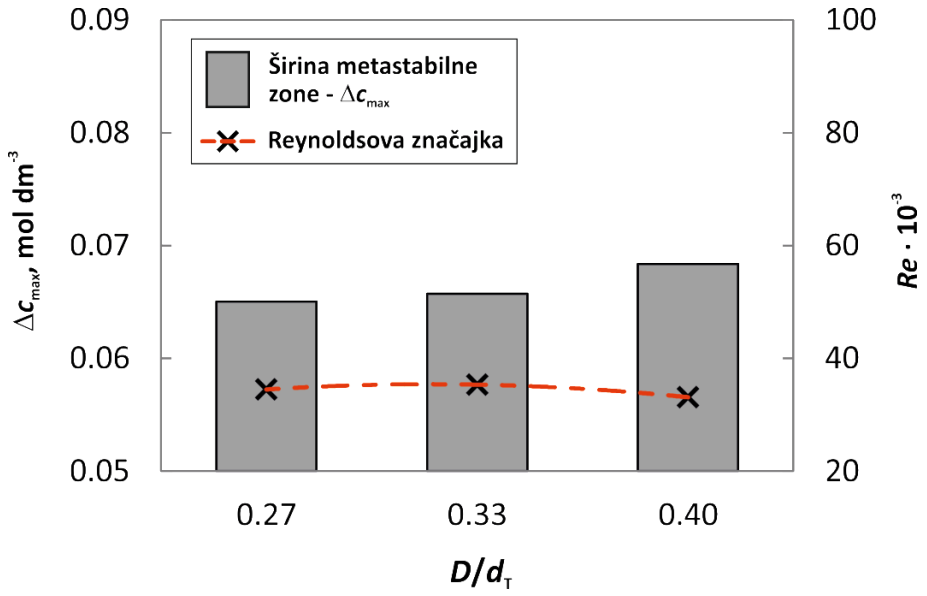


Slika 64. Utjecaj brzine vrtnje dvaju SBT miješala na širinu metastabilne zone.

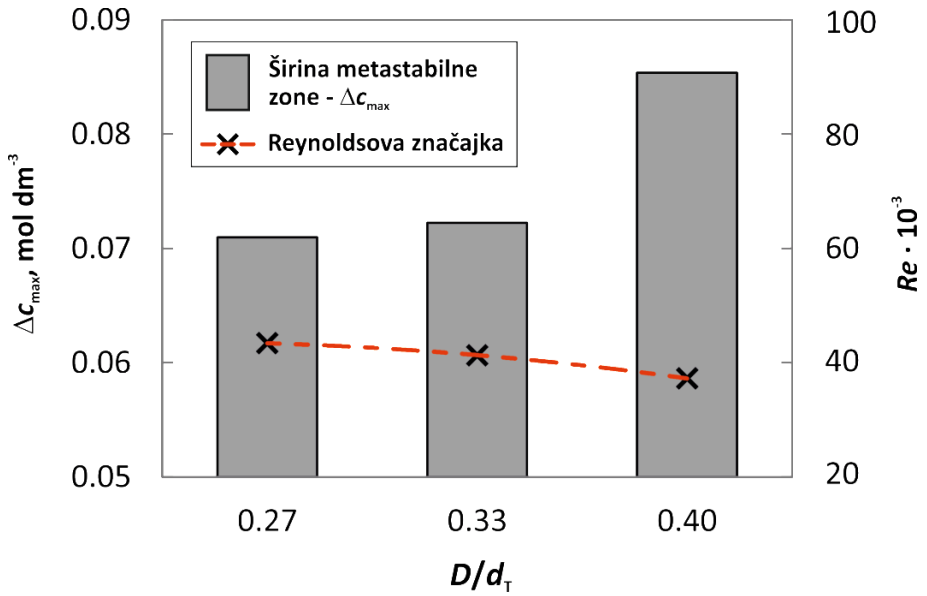


Slika 65. Utjecaj brzine vrtnje PBT-SBT konfiguracije miješala na širinu metastabilne zone.

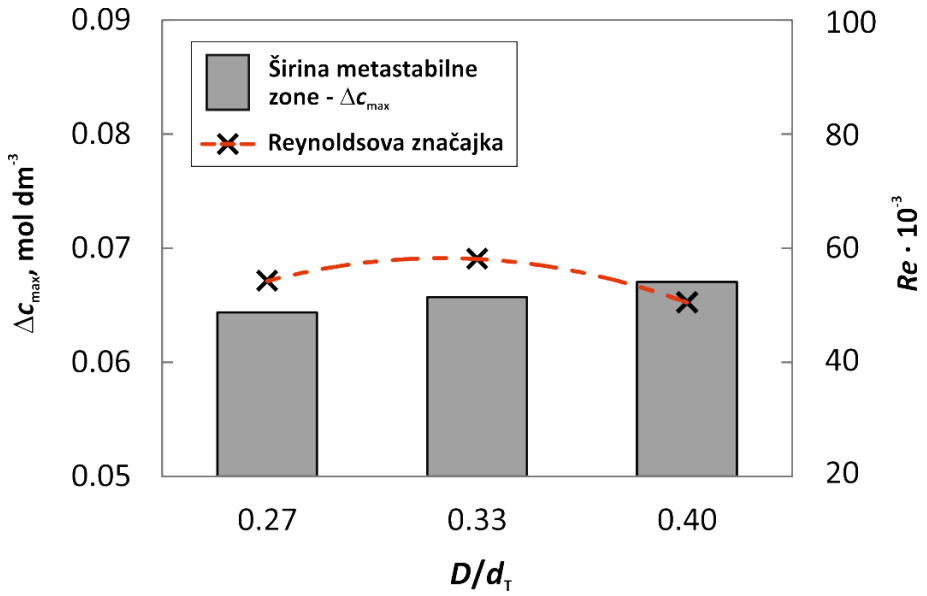
4.3.2. Utjecaj promjera miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa



Slika 66. Utjecaj promjera dvaju PBT miješala na širinu metastabilne zone.

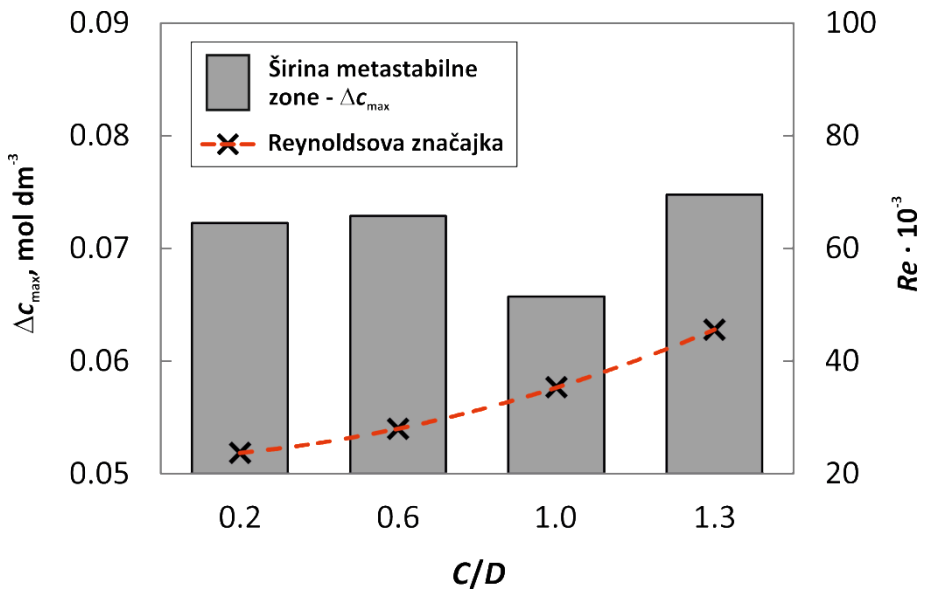


Slika 67. Utjecaj promjera dvaju SBT miješala na širinu metastabilne zone.

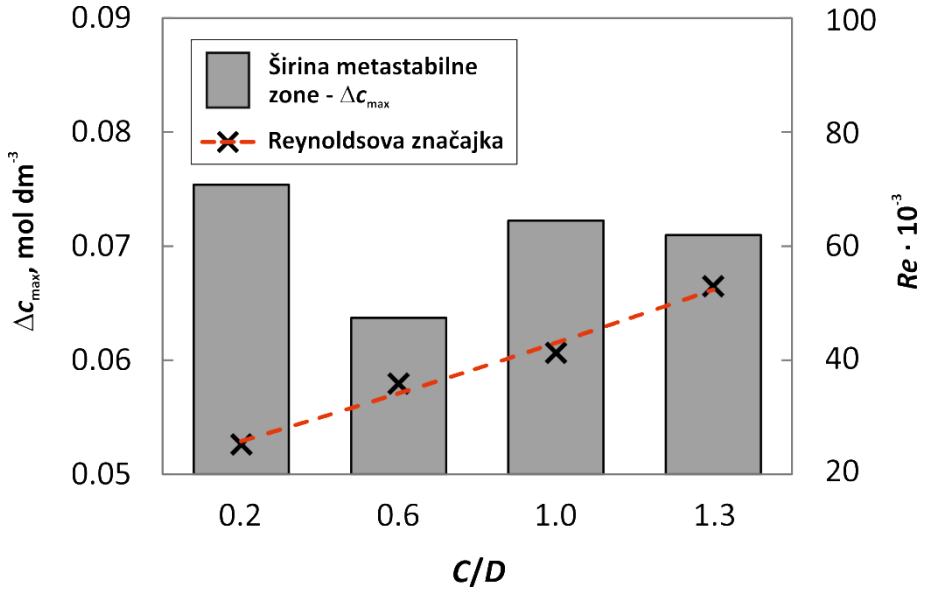


Slika 68. Utjecaj promjera miješala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na širinu metastabilne zone.

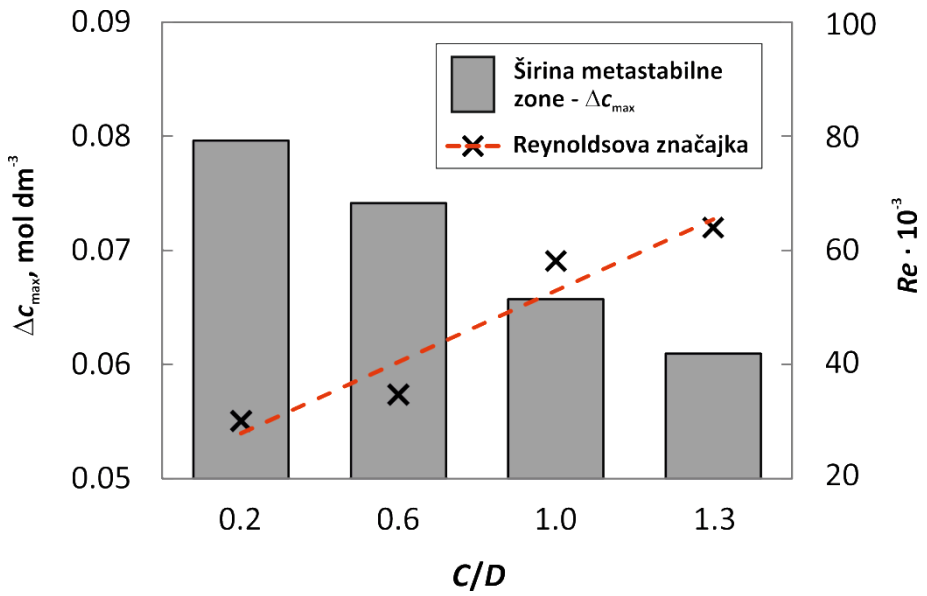
4.3.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na širinu metastabilne zone otopine boraksa



Slika 69. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama PBT miješalima na širinu metastabilne zone.

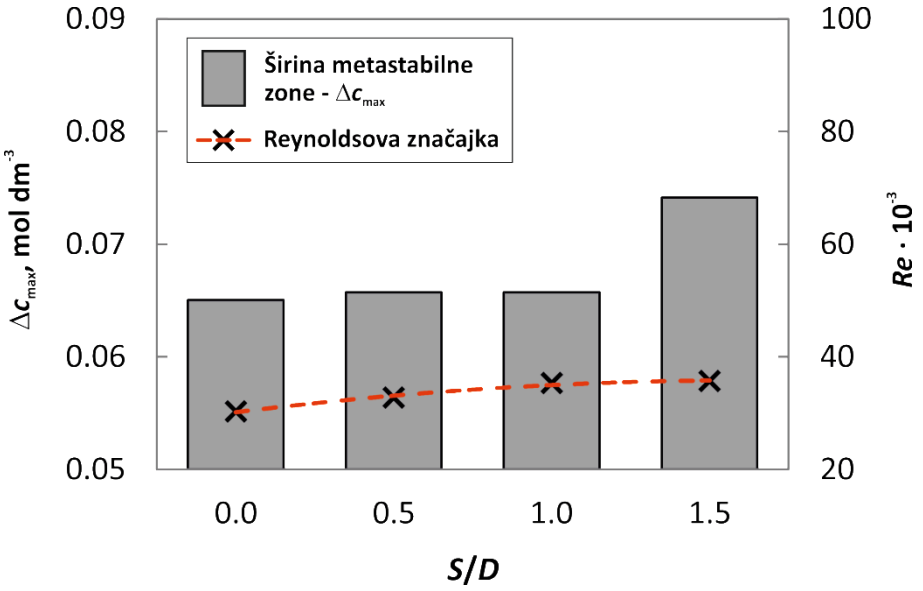


Slika 70. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama SBT miješalima na širinu metastabilne zone.

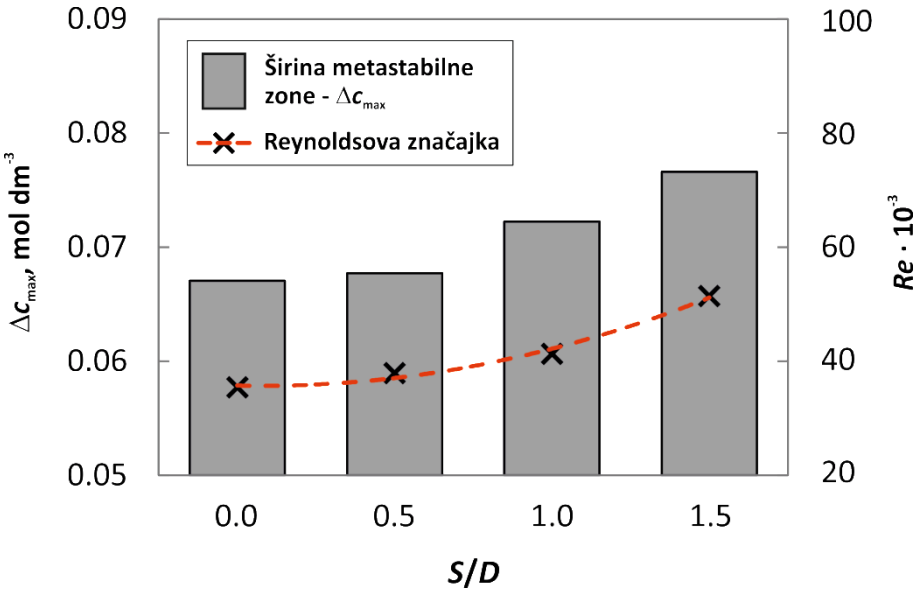


Slika 71. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na širinu metastabilne zone.

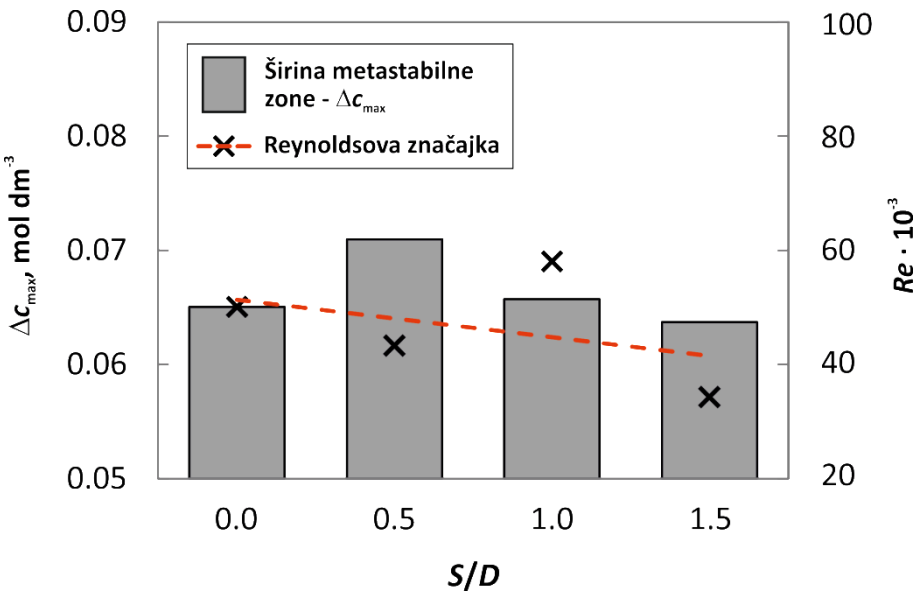
4.3.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na širinu metastabilne zone otopine boraksa



Slika 72. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama PBT miješalima na širinu metastabilne zone.

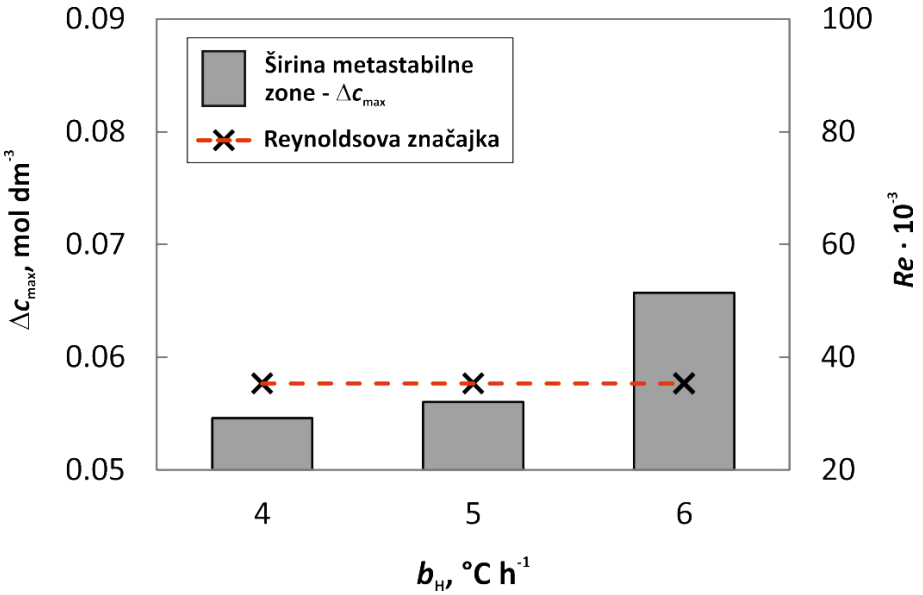


Slika 73. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama SBT miješalima na širinu metastabilne zone.

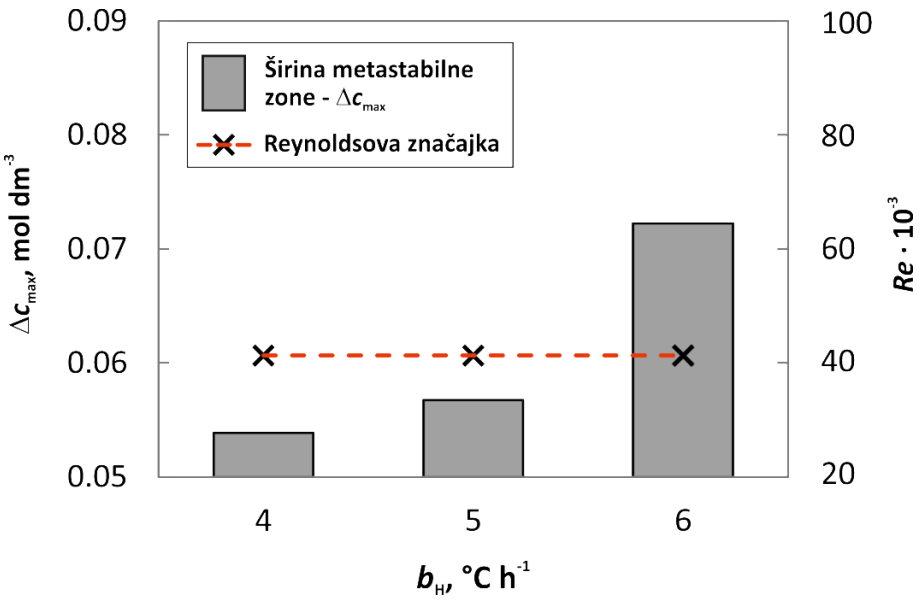


Slika 74. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na širinu metastabilne zone.

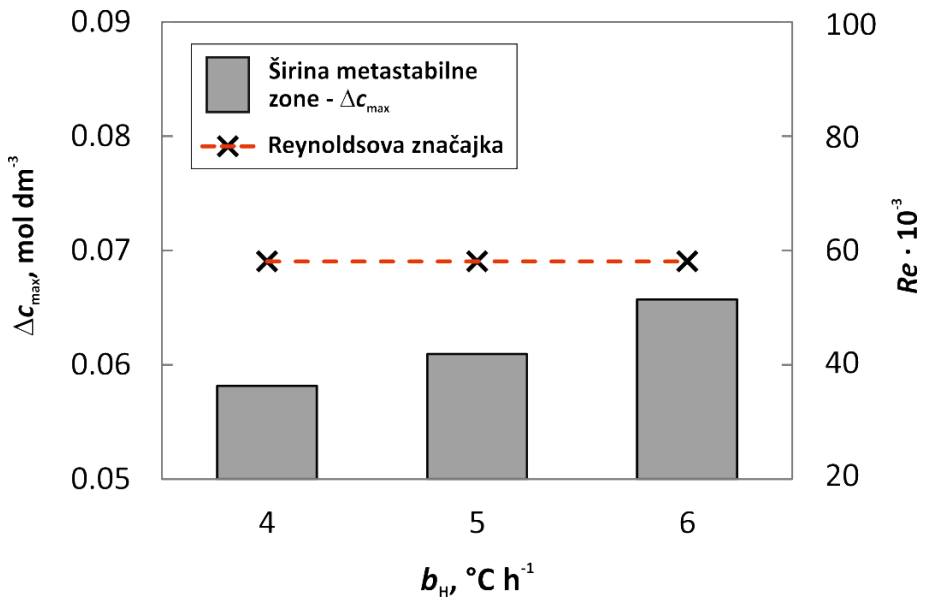
4.3.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone otopine boraksa



Slika 75. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 76. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone u sustavu s dvama SBT miješalima.



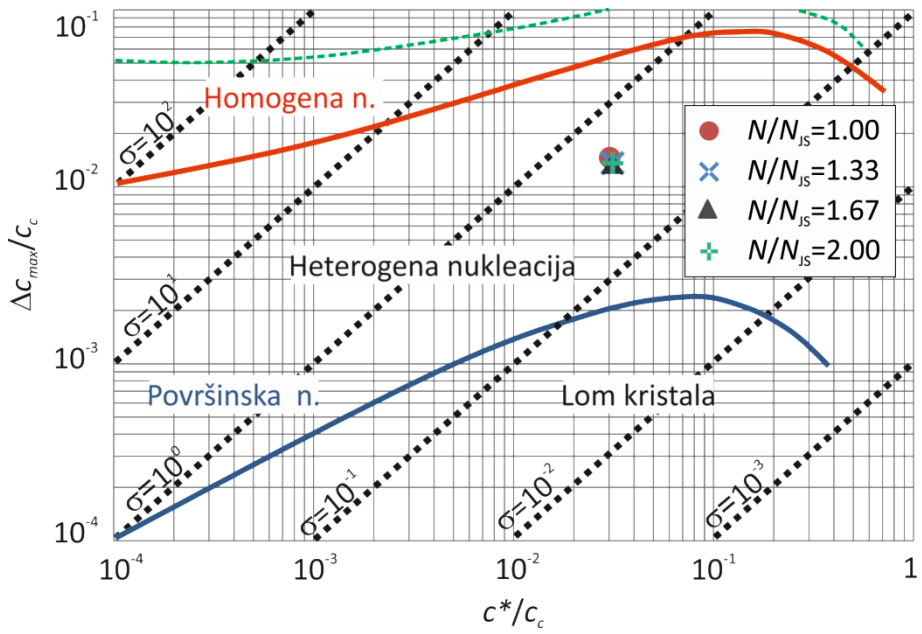
Slika 77. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na širinu metastabilne zone u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

4.4. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na mehanizam nukleacije

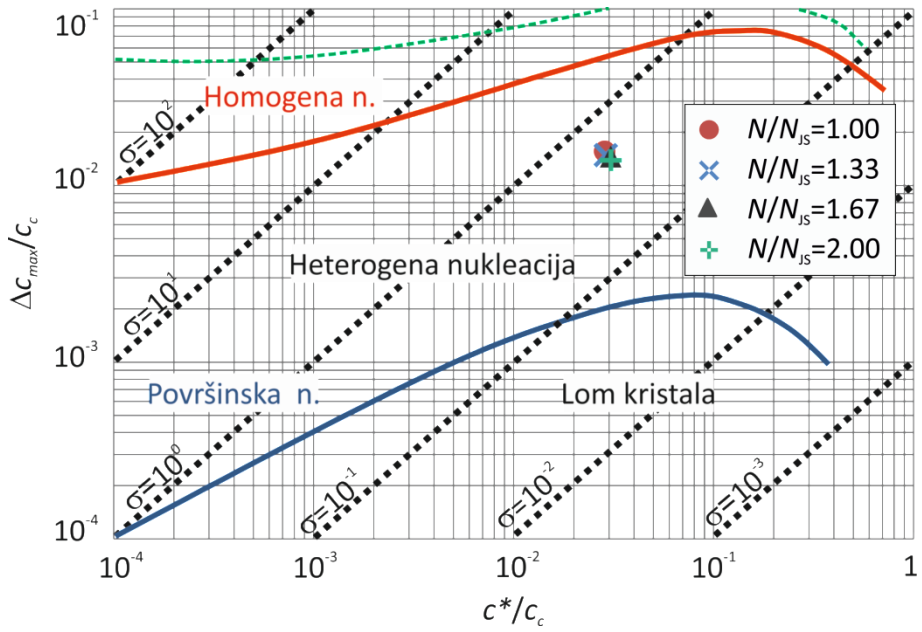
U ovom dijelu rada je sagledan utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja na mehanizam nukleacije u sustavima s dvama turbinskim miješalima. Mehanizam kojim je nukleacija započela određen je na temelju vrijednosti koncentracije otopine i topljivosti soli pri temperaturi nukleacije primjenom Mersmannovog kriterija koji predstavlja odnos bezdimenzijske širine metastabilne zone $\Delta c_{\mathrm{max}}/c_{\mathrm{c}}$ i bezdimenzijske topljivosti c^{*}/c_{c}. Detaljan postupak određivanja mehanizma nukleacije je opisan u poglavlju 3.2.2.2.

Rezultati utjecaja parametara miješanja i brzine hlađenja na širinu metastabilne zone boraksa u trima ispitivanim sustvima dvaju miješala su prikazani na slikama *78.* do *92.*

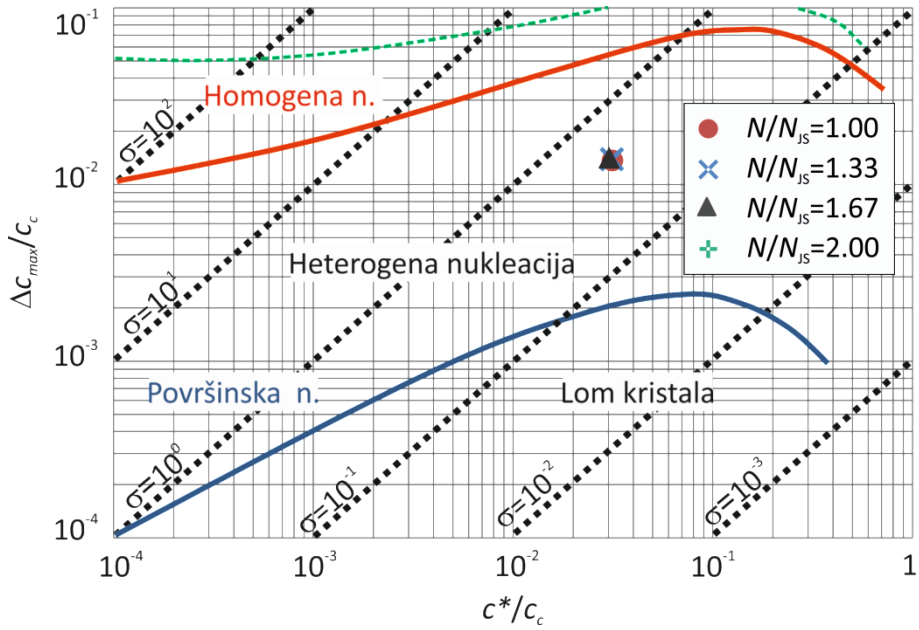
4.4.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na mehanizam nukleacije



Slika 78. Utjecaj brzine vrtnje na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju u sustavu s dvama PBT miješalima.

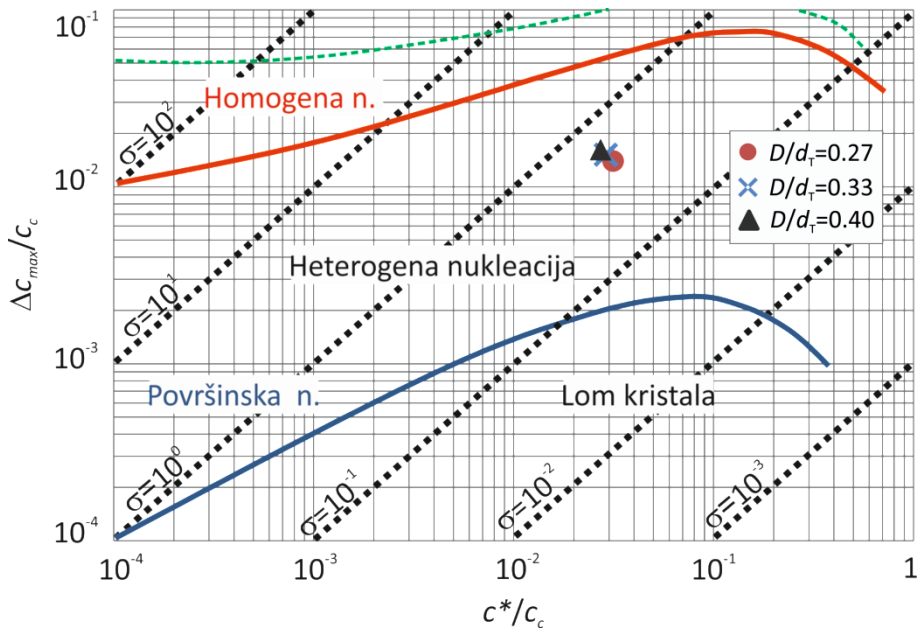


Slika 79. Utjecaj brzine vrtnje na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju u sustavu s dvama SBT miješalima.

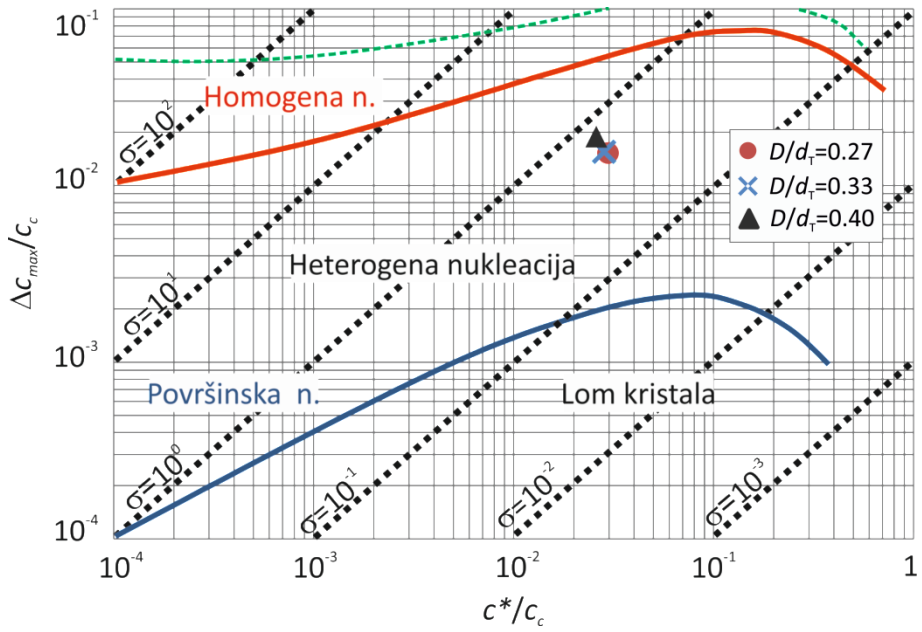


Slika 80. Utjecaj brzine vrtnje na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

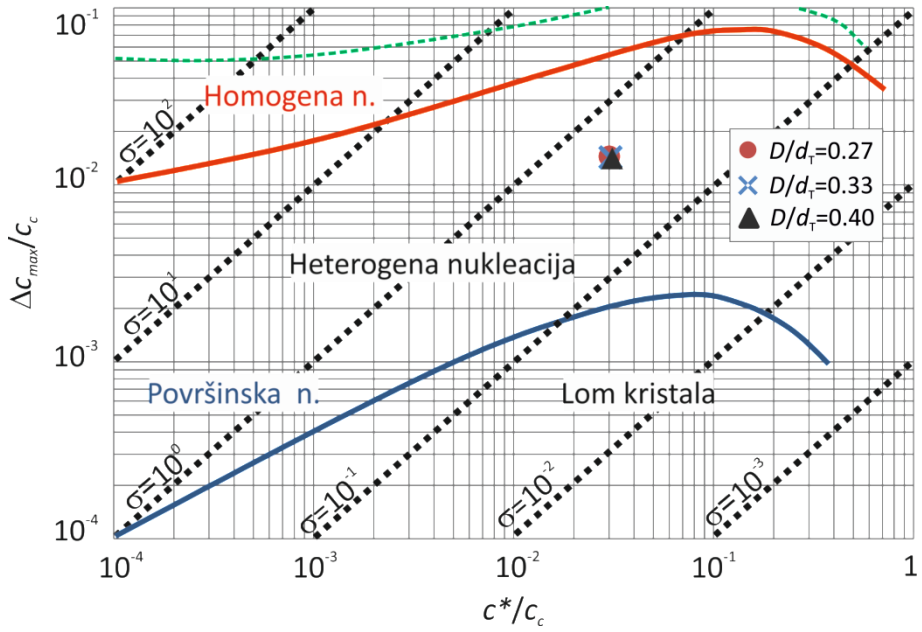
4.4.2. Utjecaj promjera miješala na mehanizam nukleacije



Slika 81. Utjecaj promjera miješala na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju u sustavu s dvama PBT miješalima.

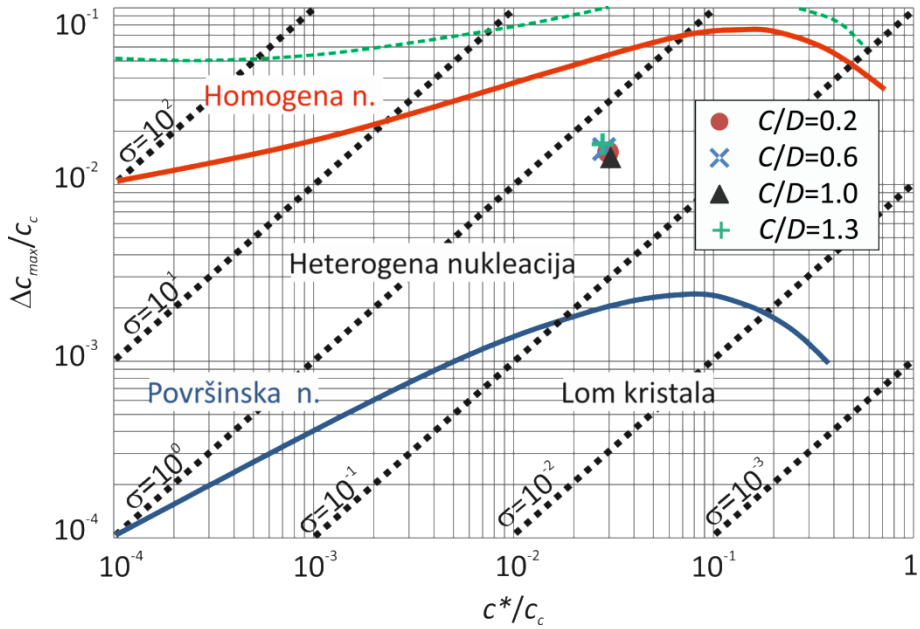


Slika 82. Utjecaj promjera miješala na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju u sustavu s dvama SBT miješalima.

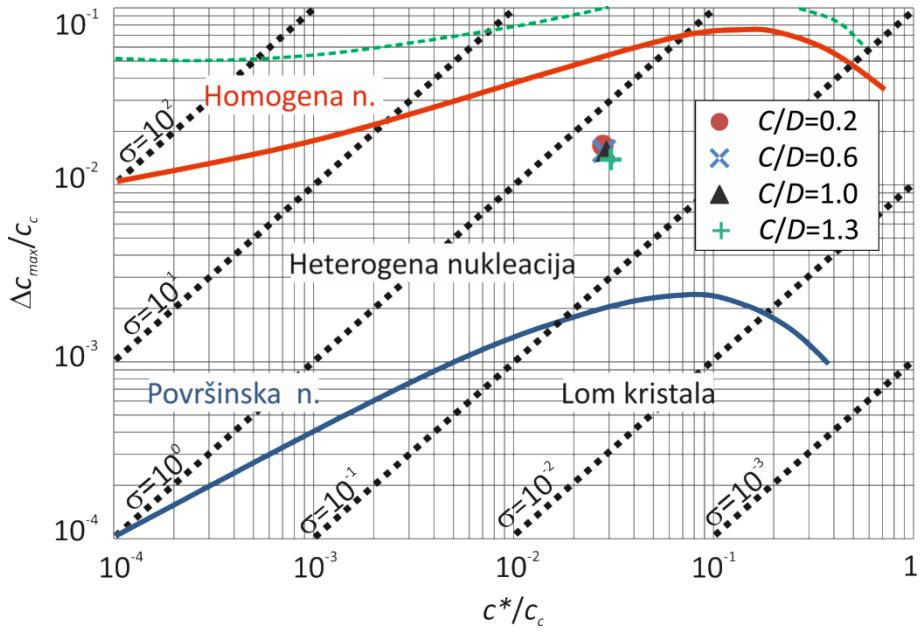


Slika 83. Utjecaj promjera miješala na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

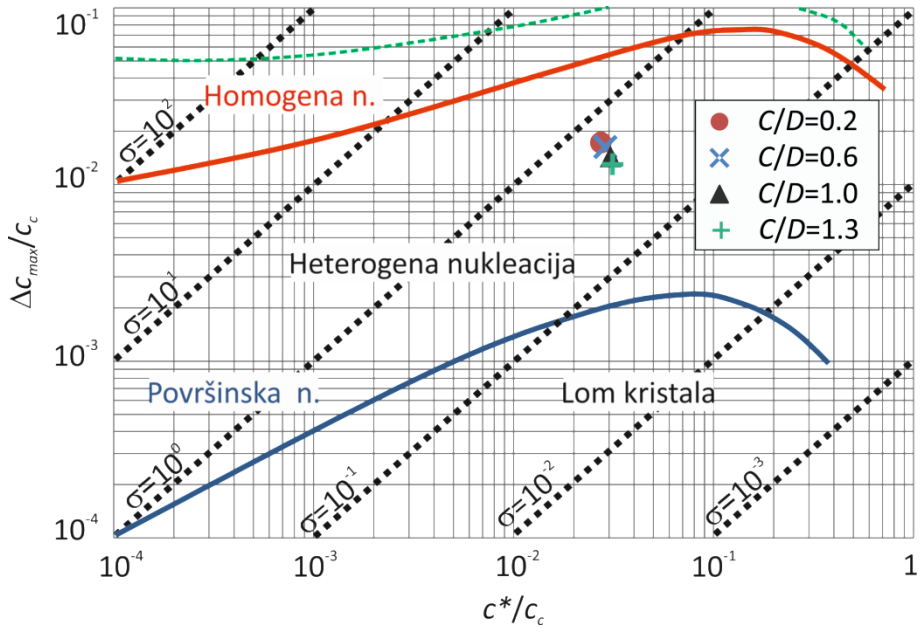
4.4.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na mehanizam nukleacije



Slika 84. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama PBT miješalima na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.

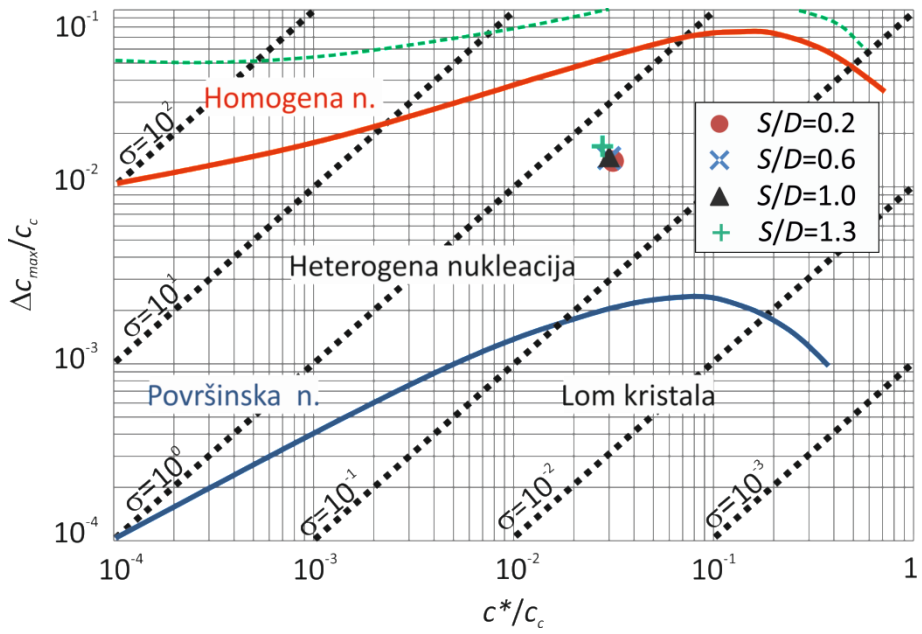


Slika 85. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama SBT miješalima na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.

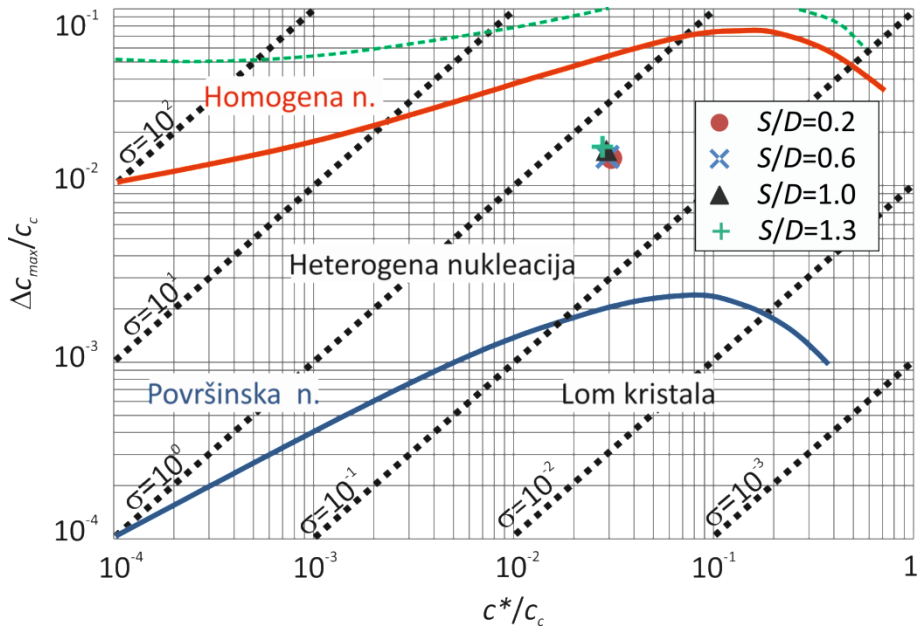


Slika 86. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.

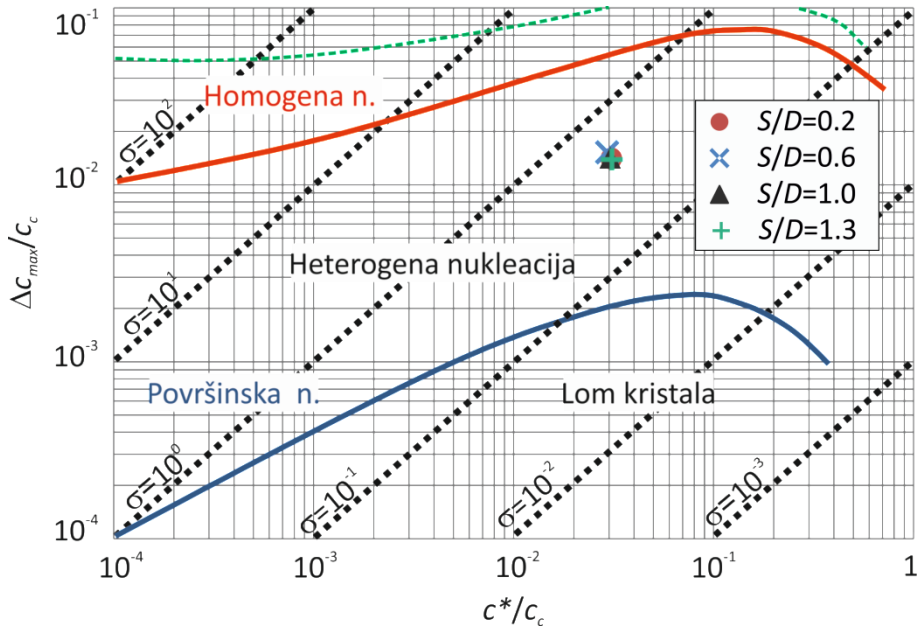
4.4.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na mehanizam nukleacije



Slika 87. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama PBT miješalima na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.

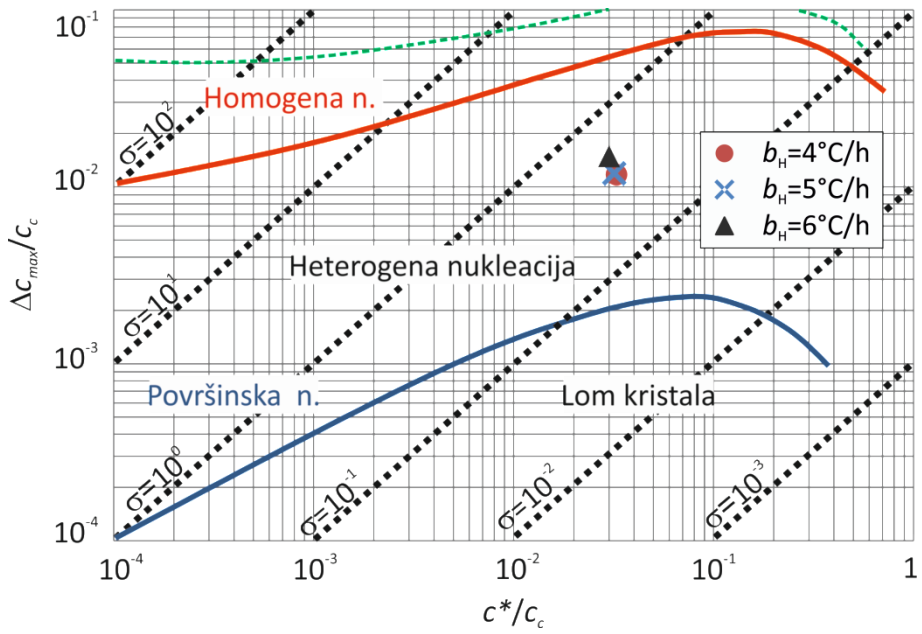


Slika 88. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama SBT miješalima na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.

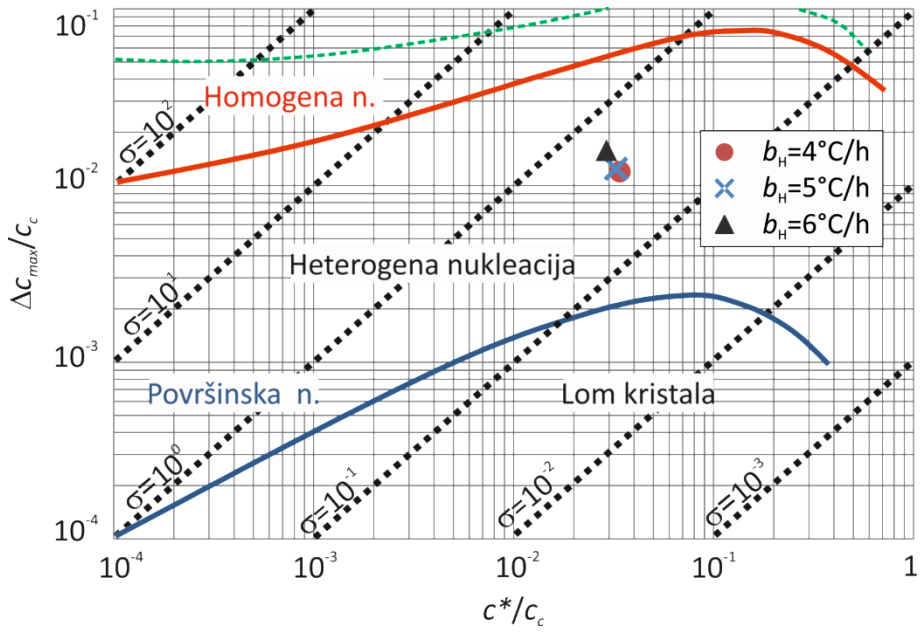


Slika 89. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.

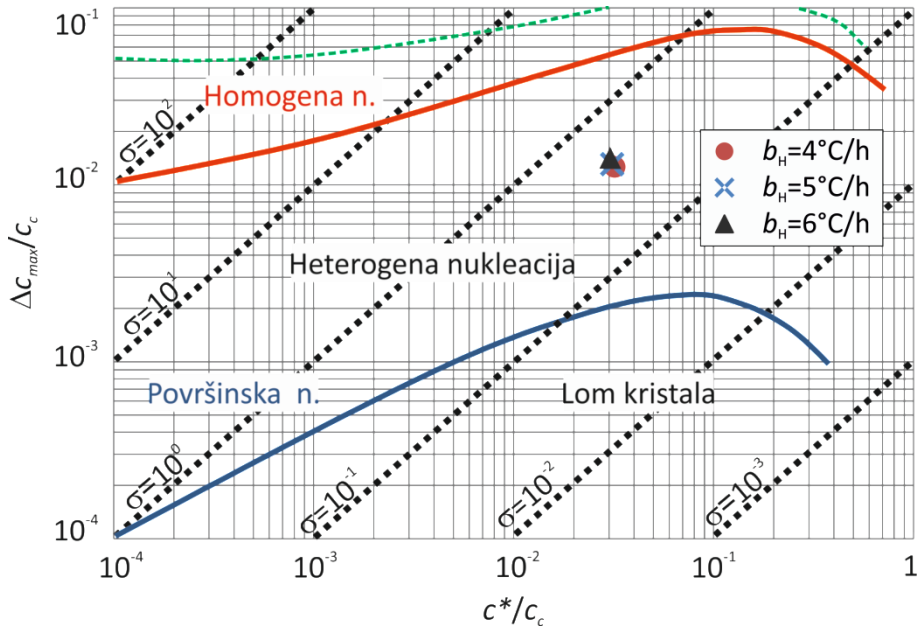
4.4.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na mehanizam nukleacije



Slika 90. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine u sustavu s dvama PBT miješalima na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.



Slika 91. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine u sustavu s dvama SBT miješalima na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.



Slika 92. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na mehanizam nukleacije prema Mersmannovom nukleacijskom kriteriju.

4.5. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na brzinu nukleacije

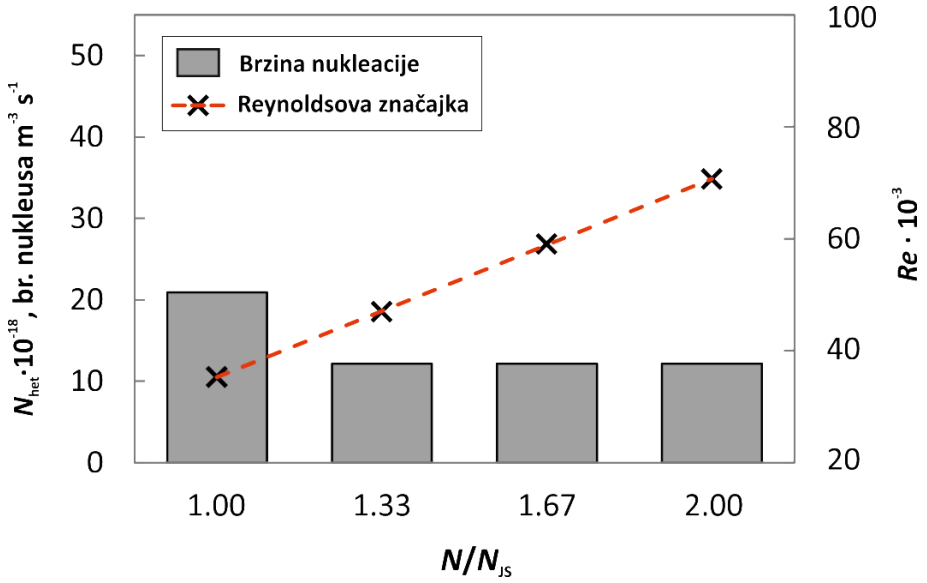
U ovom dijelu rada je sagledan utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja na brzinu nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa.

S obzirom na to da je pri svim ispitivanim uvjetima miješanja i brzinama hlađenja matične otopine bio dominantan mehanizam primarne heterogene nukleacije, primjenom izraza (61) su određene brzine nukleacije za sve uvjete provedbe procesa.

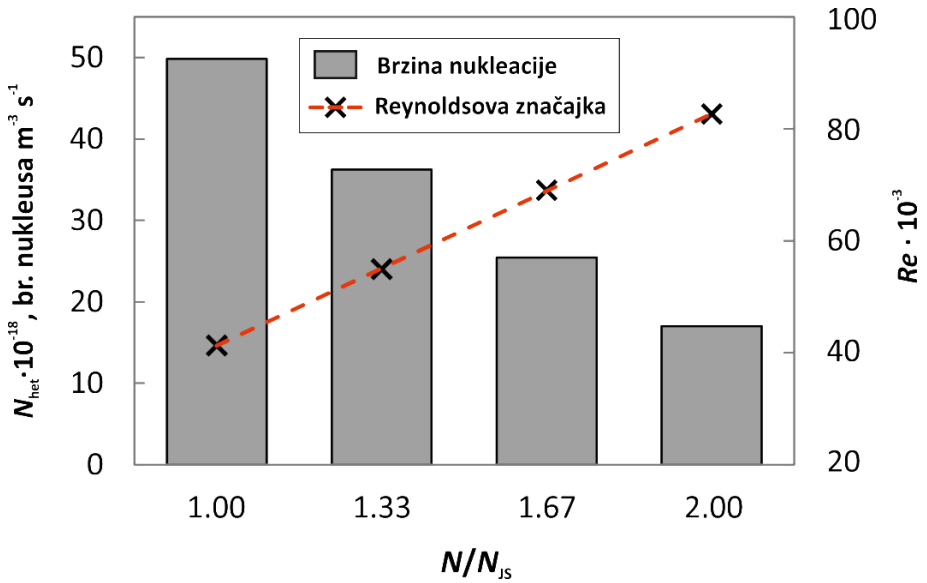
Rezultati ovih ispitivanja su prikazani histogramski na slikama *94*. do *107*. dok su numeričke vrijednosti brzina nukleacije za sve navedene uvjete provedbe procesa kristalizacije navedene u tablicama *12*. do *16.*

Također, kao i kod širine metastabilne zone, na slikama su istovremeno prikazane vrijednosti Reynoldsovih značajki.

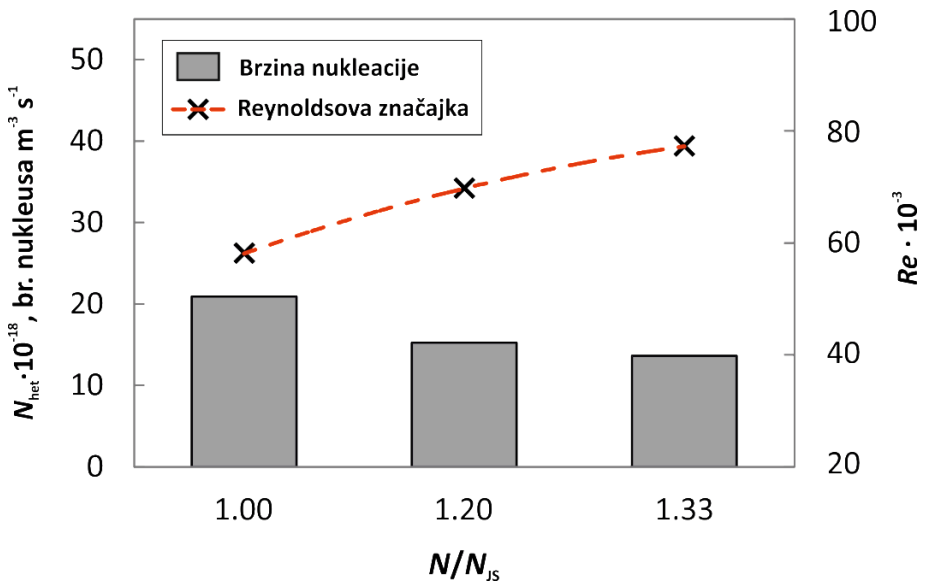
4.5.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu nukleacije



Slika 93. Utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu heterogene nukleacije u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 94. Utjecaj brzine vrtnje na brzinu heterogene nukleacije u sustavu s dvama SBT miješalima.

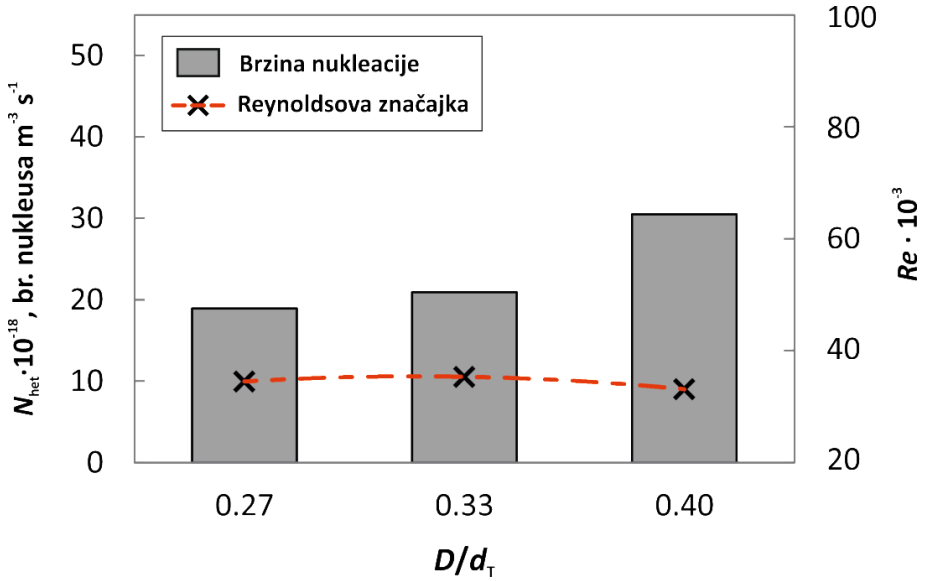


Slika 95. Utjecaj brzine vrtnje na brzinu heterogene nukleacije u sustavu s PBT- SBT konfiguracijom miješala.

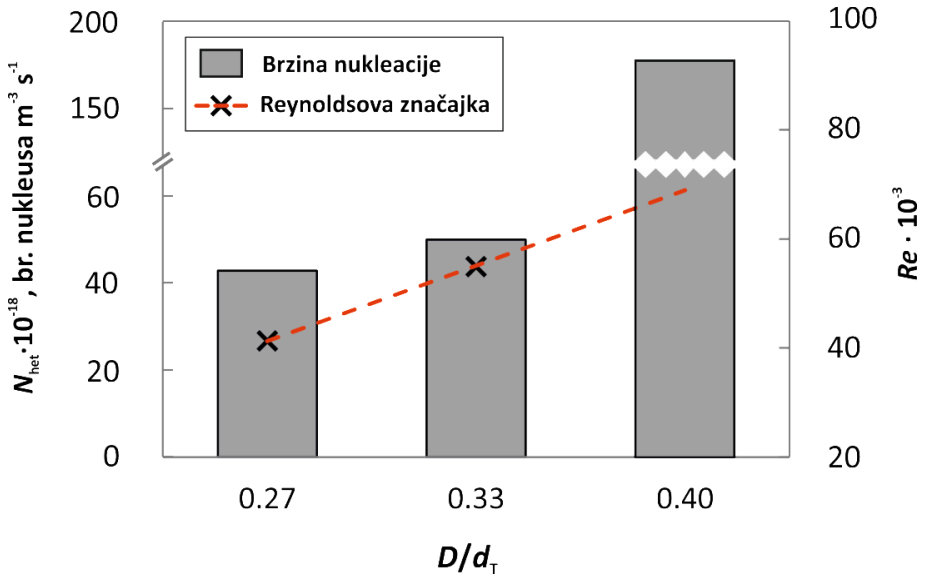
Tablica 12. Vrijednosti brzine nukleacije pri različitim brzinama vrtnje miješala za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT	**SBT-SBT**	**PBT-SBT**
N/N_{JS}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}
1.00	20.09	40.99	20.09
1.20	/	/	10.53
1.33	10.22	30.63	10.36
1.67	10.22	20.54	/
2.00	10.22	10.70	/

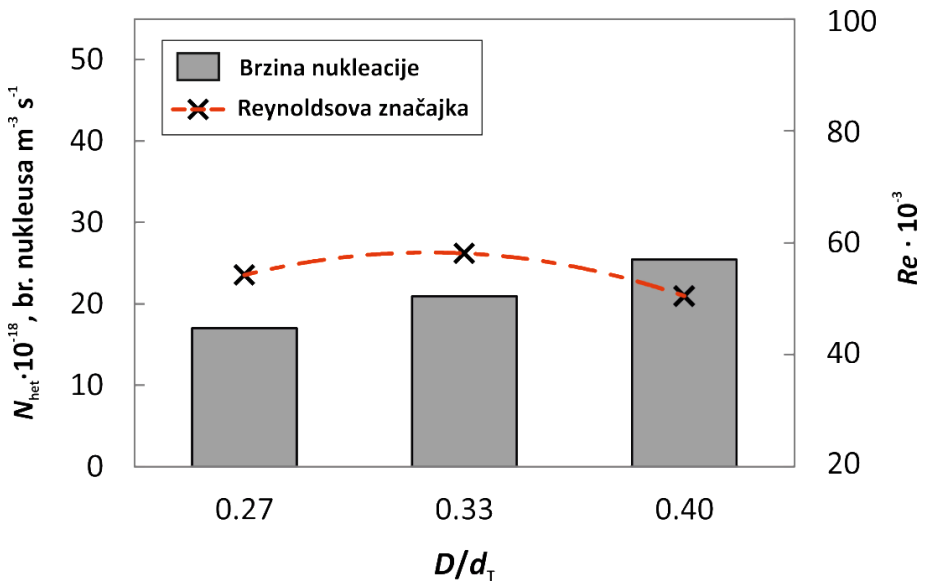
4.5.2. Utjecaj promjera miješala na brzinu nukleacije



Slika 96. Utjecaj promjera miješala na brzinu heterogene nukleacije u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 97. Utjecaj brzine vrtnje na brzinu heterogene nukleacije u sustavu s dvama SBT miješalima.

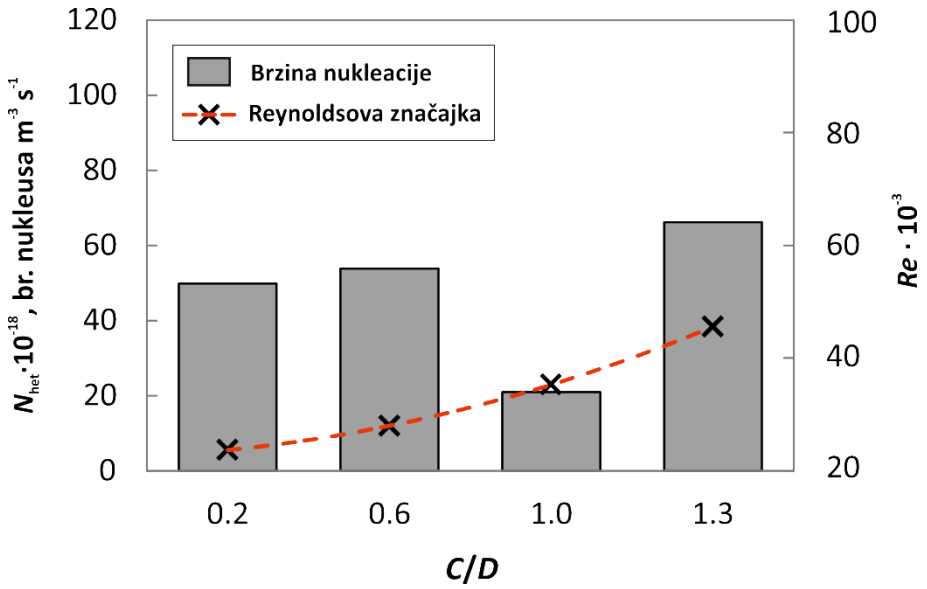


Slika 98. Utjecaj brzine vrtnje na brzinu heterogene nukleacije u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

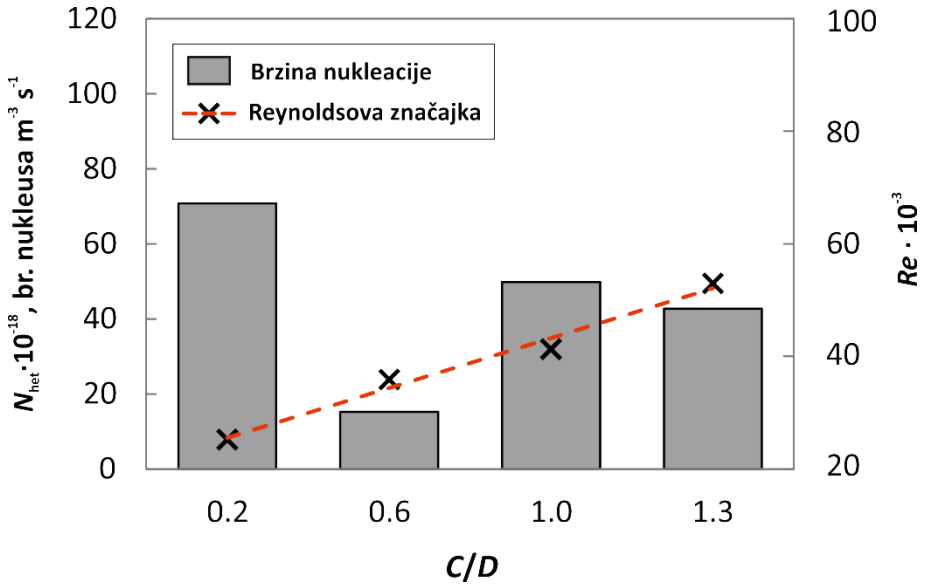
Tablica 13. Vrijednosti brzine nukleacije pri različitim promjerima miješala za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT	**SBT-SBT**	**PBT-SBT**
D/d_T	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}
0.27	10.89	40.27	10.70
0.33	20.09	40.99	20.09
0.40	30.05	170.90	20.54

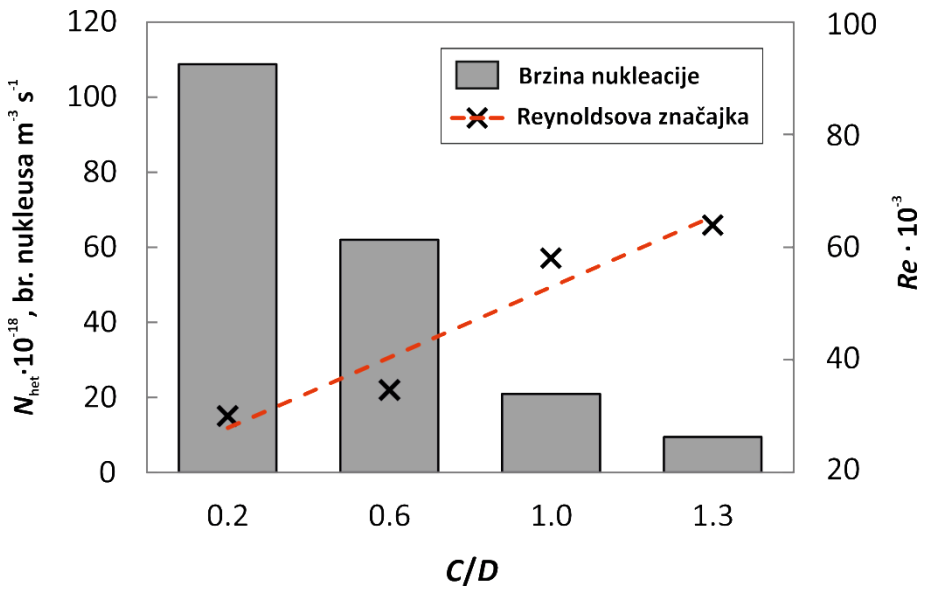
4.5.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na brzinu nukleacije



Slika 99. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama PBT miješalima na brzinu heterogene nukleacije.



Slika 100. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s dvama SBT miješalima na brzinu heterogene nukleacije.

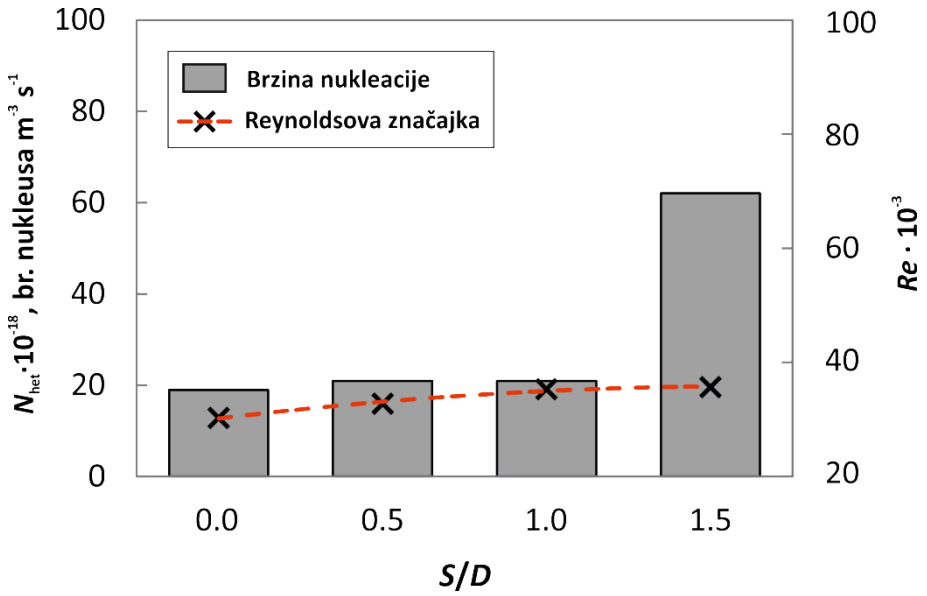


Slika 101. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na brzinu heterogene nukleacije.

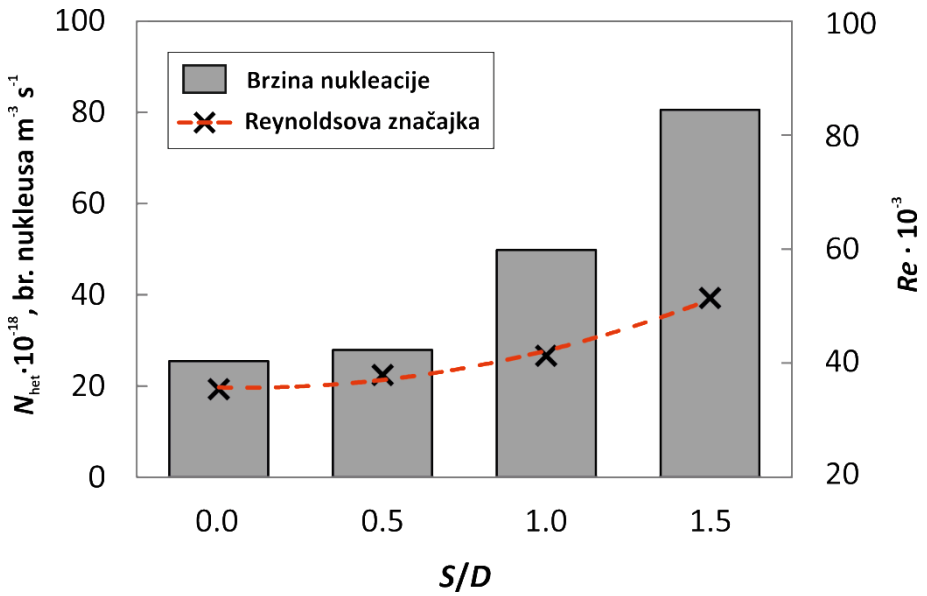
Tablica 14. Vrijednosti brzine nukleacije pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT	**SBT-SBT**	**PBT-SBT**
C/D	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. $m^{-3}\ s^{-1}$	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. $m^{-3}\ s^{-1}$	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. $m^{-3}\ s^{-1}$
0.2	40.99	70.08	100.88
0.6	50.39	10.53	60.21
1.0	20.09	40.99	20.09
1.3	60.62	40.27	10.95

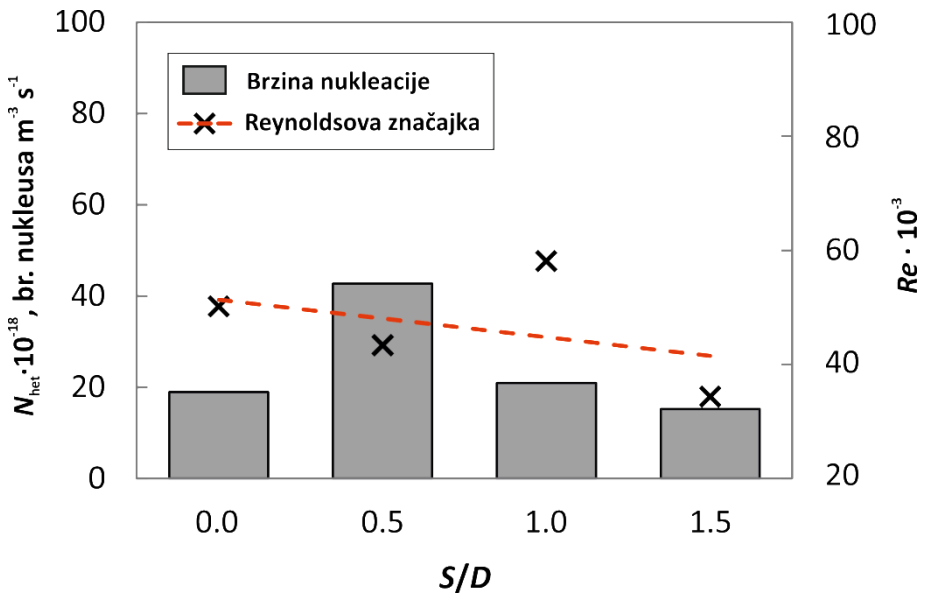
4.5.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na brzinu nukleacije



Slika 102. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama PBT miješalima na brzinu heterogene nukleacije.



Slika 103. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s dvama SBT miješalima na brzinu heterogene nukleacije.

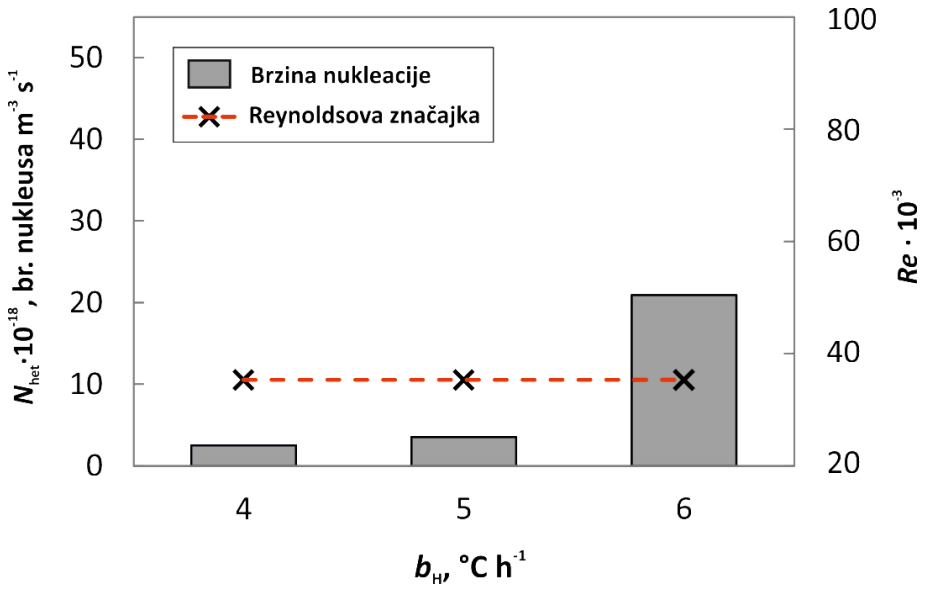


Slika 104. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na brzinu heterogene nukleacije.

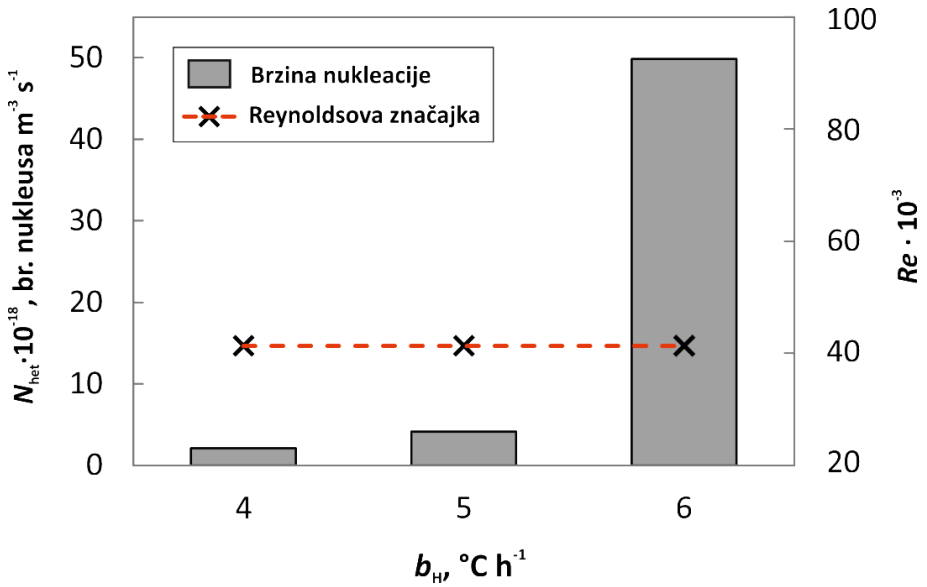
Tablica 15. Vrijednosti brzine nukleacije pri različitim promjerima miješala za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT	**SBT-SBT**	**PBT-SBT**
S/D	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}
0.0	10.89	20.54	10.89
0.5	20.09	20.79	40.27
1.0	20.09	40.99	20.09
1.5	60.21	80.05	10.53

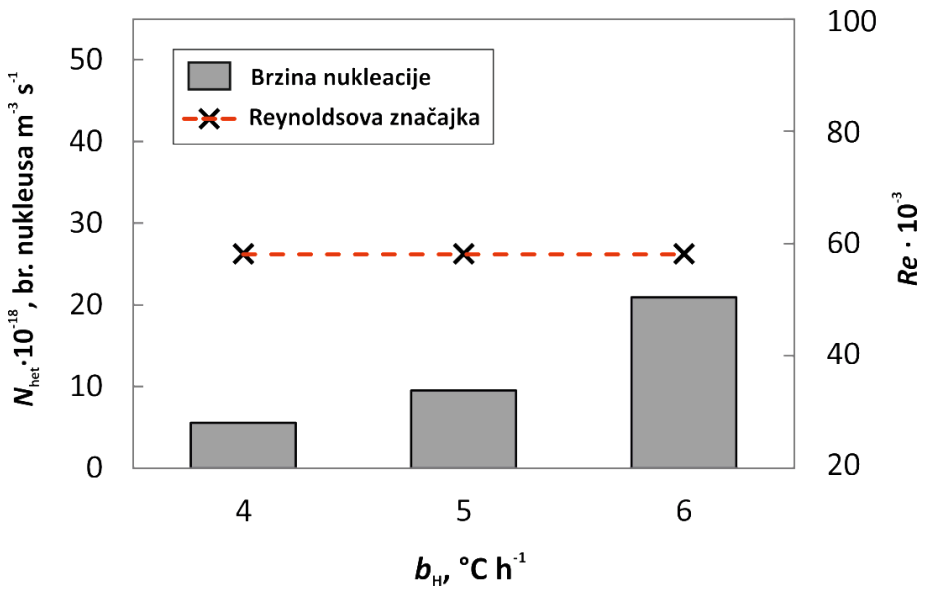
4.5.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na brzinu nukleacije



Slika 105. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine u sustavu s dvama PBT miješalima na brzinu nukleacije.



Slika 106. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine u sustavu s dvama PBT miješalima na brzinu nukleacije.



Slika 107. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala na brzinu nukleacije.

Tablica 16. Vrijednosti brzine nukleacije pri različitim promjerima miješala za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT	**SBT-SBT**	**PBT-SBT**
b_H, °C/h	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}	$N_{het} \cdot 10^{-18}$, br. nukl. m^{-3} s^{-1}
4	10.25	10.21	10.56
5	10.35	10.41	10.95
6	20.09	40.99	20.09

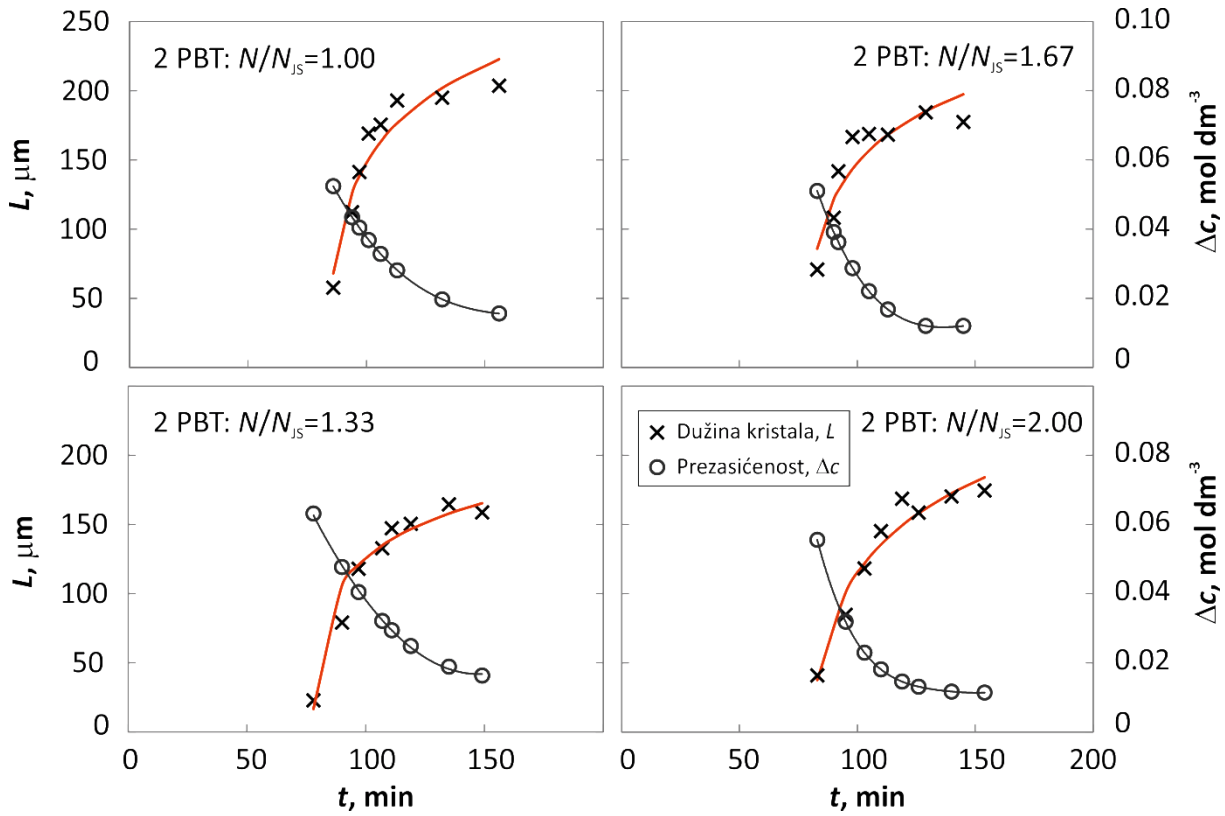
4.6. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na promjenu linearne veličine kristala

Potpuno sagledavanje utjecaja parametara miješanja i brzine hlađenja na proces šaržne kristalizacije boraksa uključuje i analizu promjene linearne veličine kristala tijekom procesnog vremena. U sustavima s dvama turbinskim miješalima ista je određena prema metodi detaljno opisanoj u poglavlju 3.2.2.3.

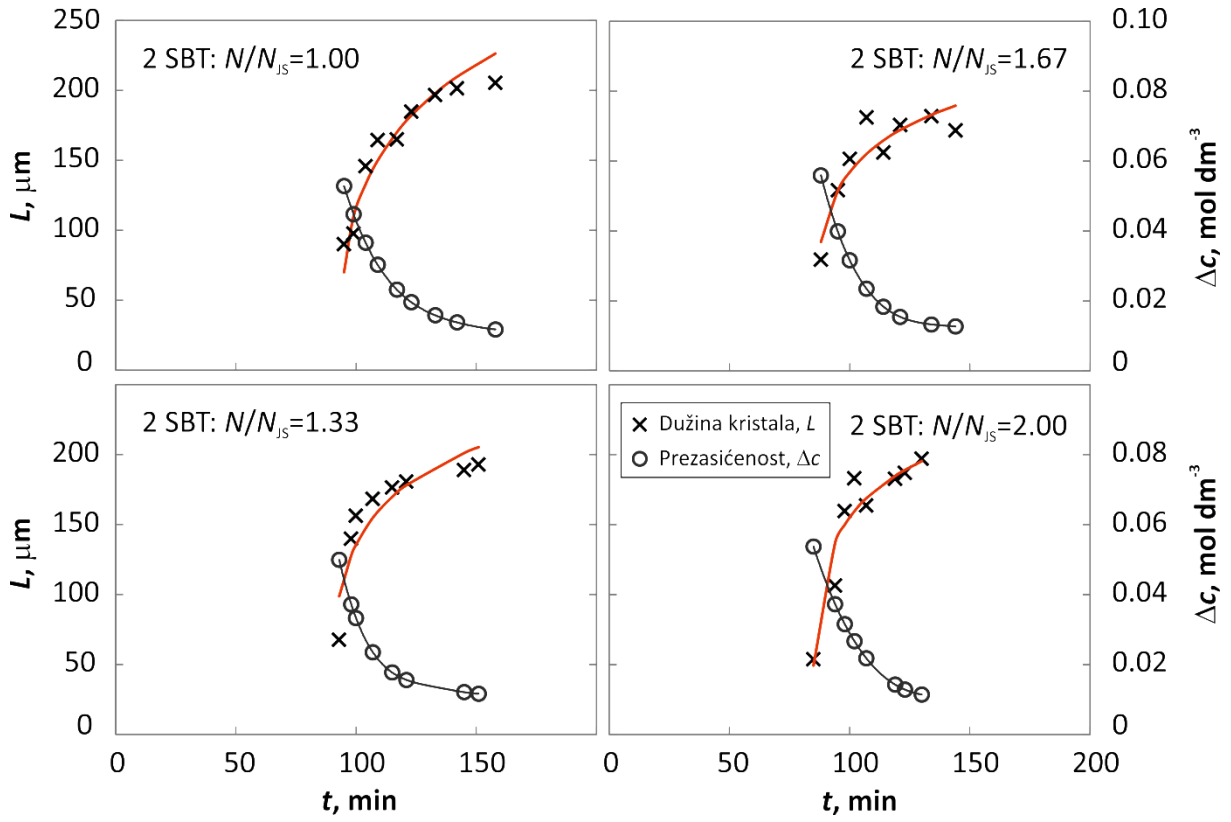
Promjene linearne veličine kristala u procesnom vremenu su prikazane na slikama *108.* do *122.* za sve ispitivane uvjete provedbe procesa.

Kako se uslijed rasta kristala u sustavu mijenja apsolutna prezasićenost matične otopine, uz promjenu linearne veličine kristala u procesnom vremenu, prikazana je i istovremena promjena prezasićenosti.

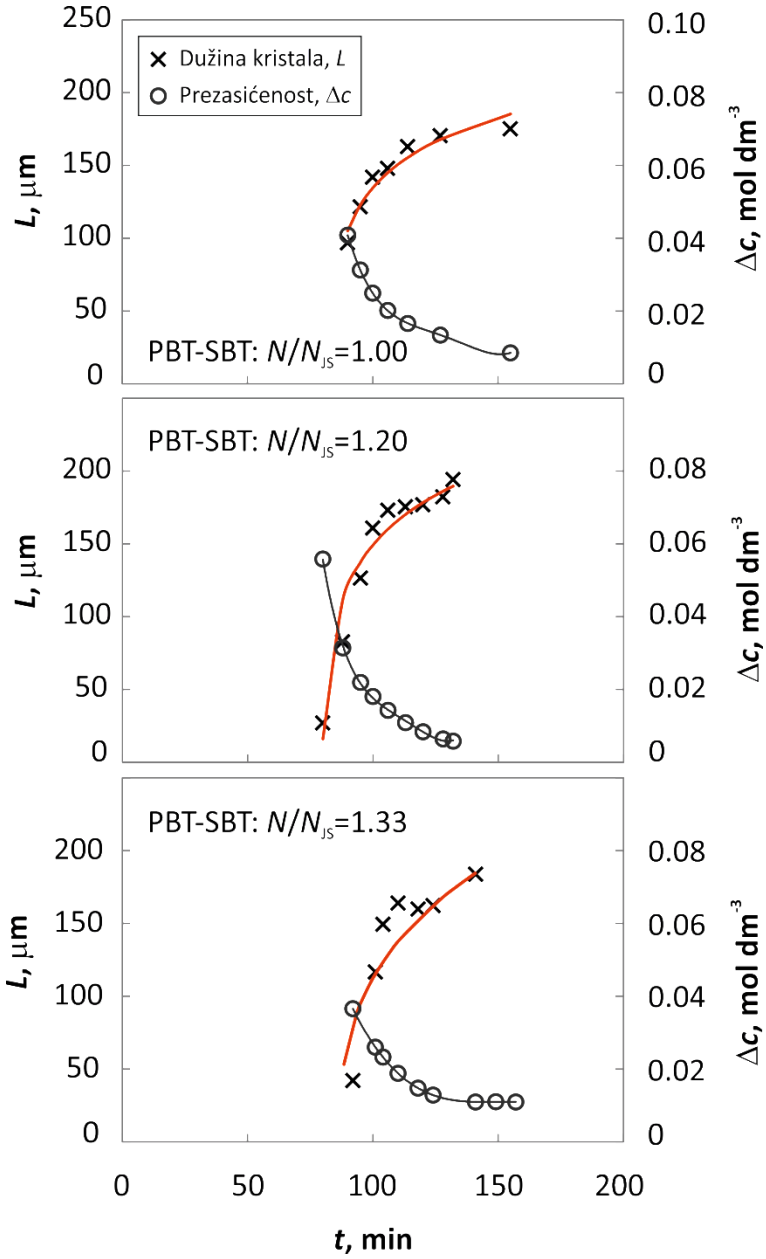
4.6.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na promjenu linearne veličine kristala



Slika 108. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim brzinama vrtnje miješala.

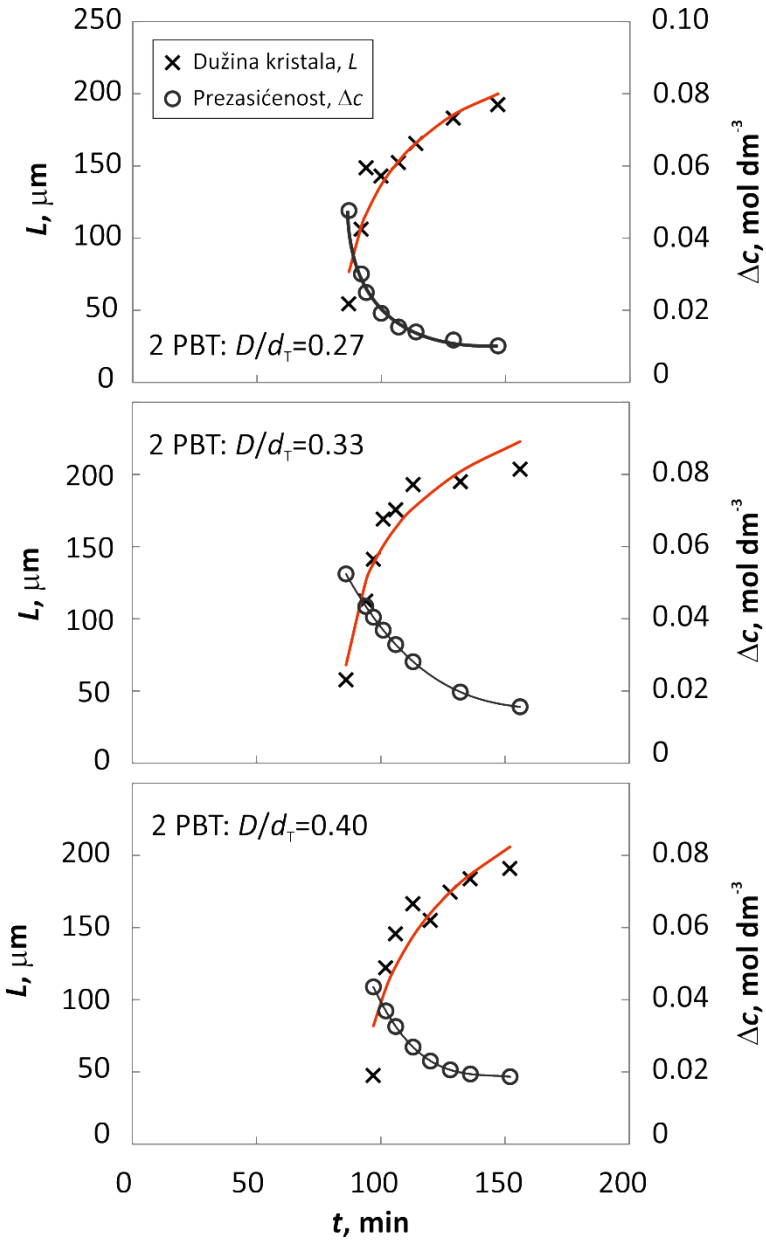


Slika 109. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim brzinama vrtnje miješala.

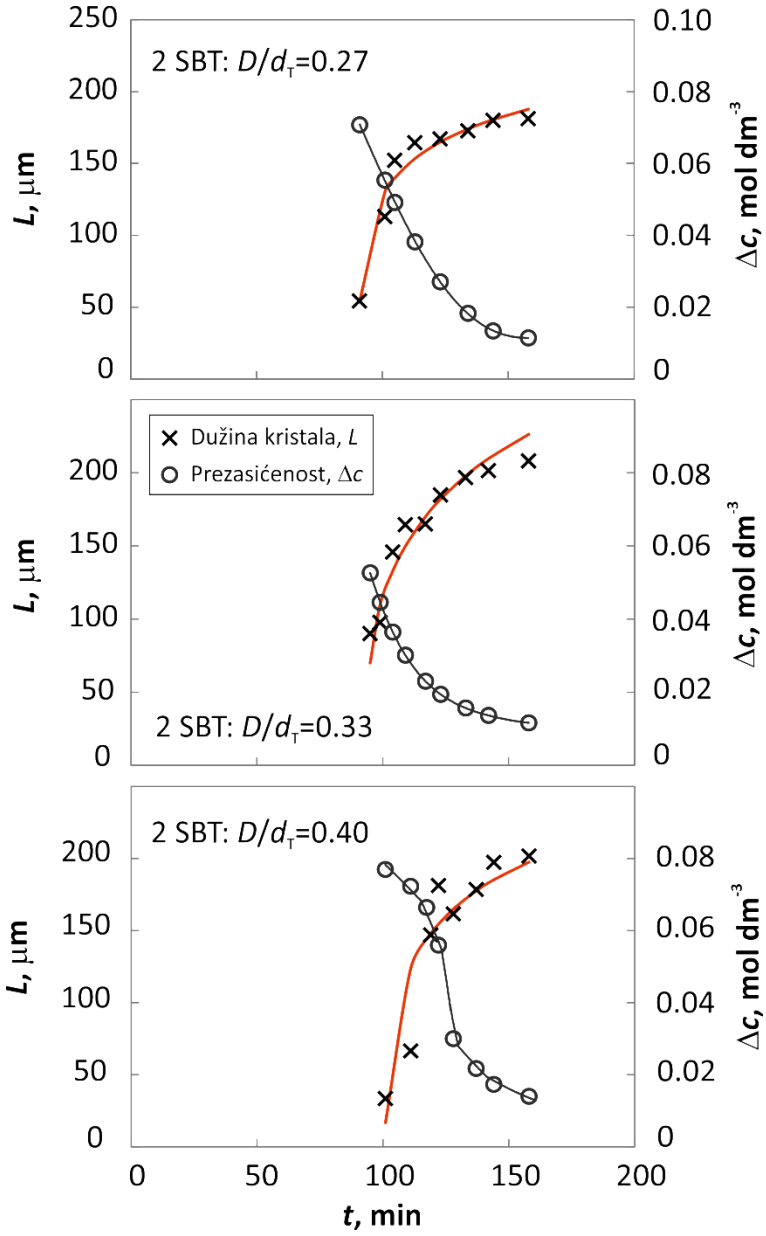


Slika 110. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim brzinama vrtnje miješala.

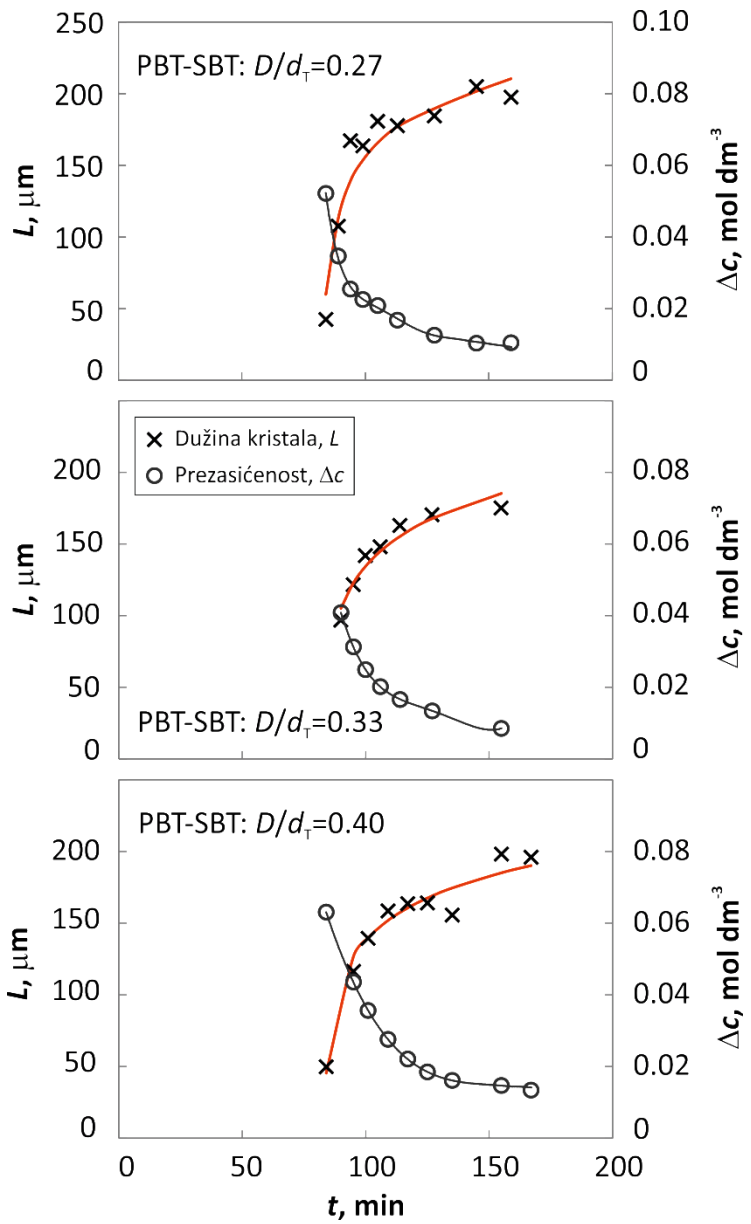
4.6.2. Utjecaj promjera miješala na promjenu linearne veličine kristala



Slika 111. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama PBT miješalima različitih promjera.

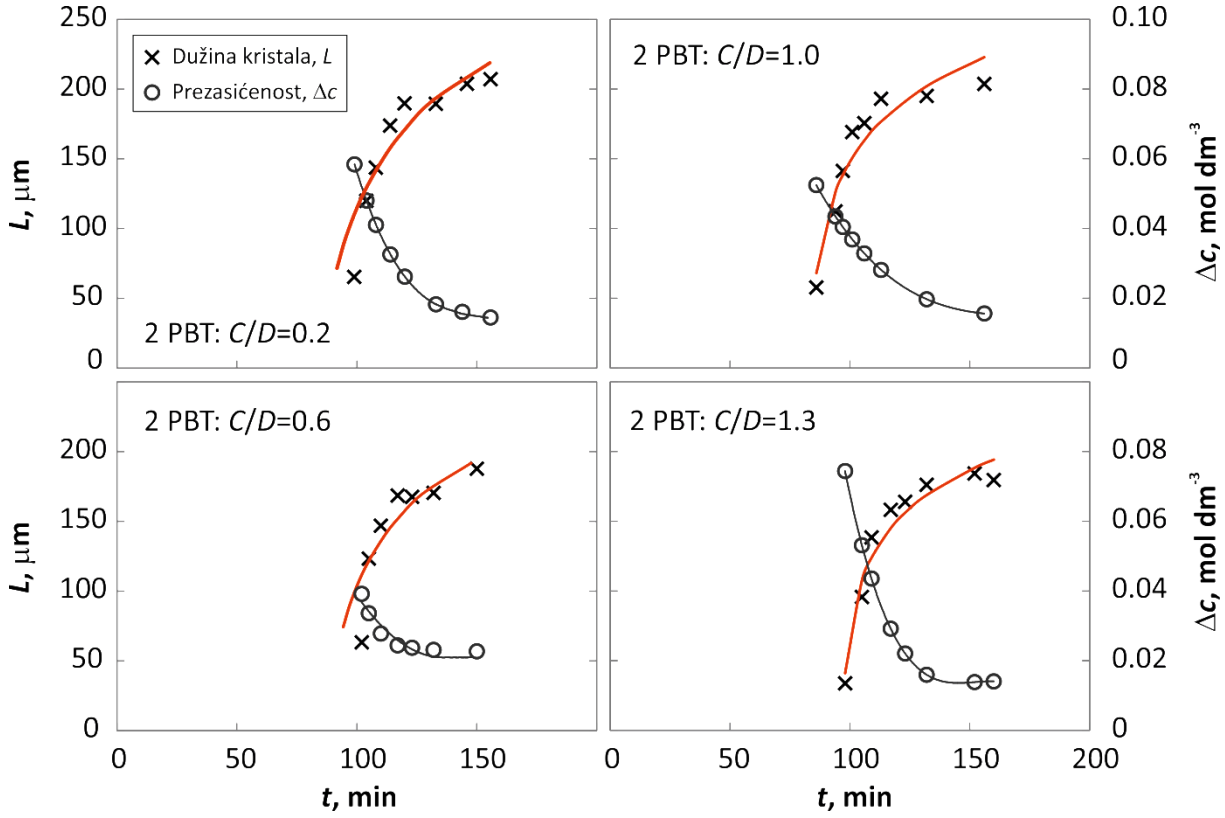


Slika 112. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama SBT miješalima različitih promjera.

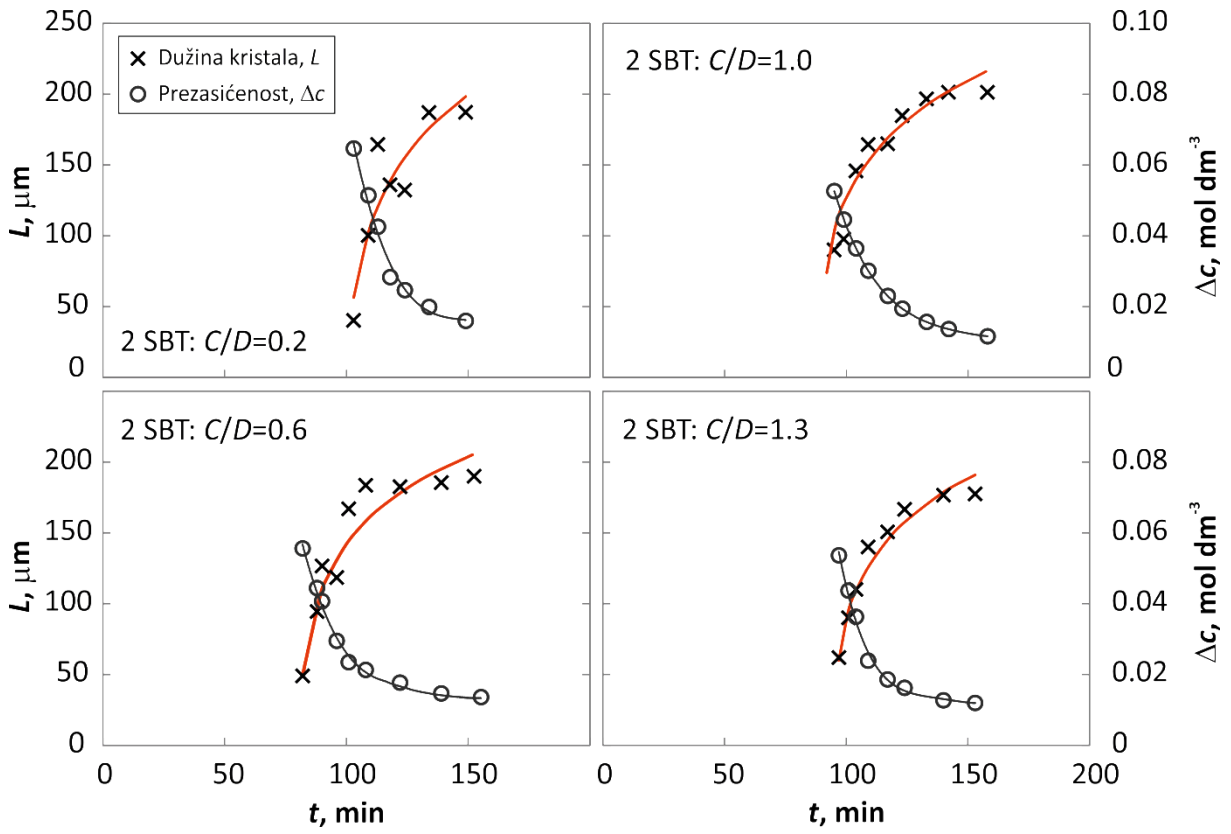


Slika 113. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s PBT-SBT miješalima različitih promjera.

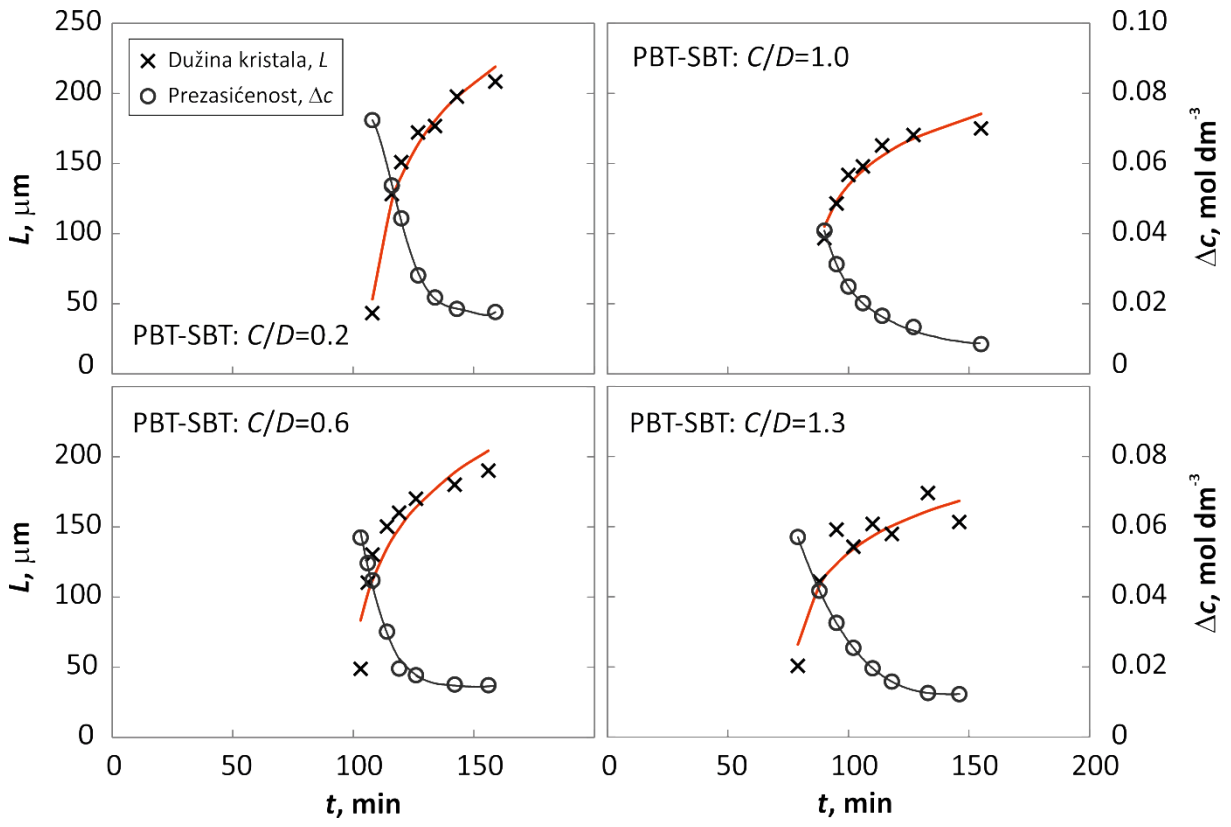
4.6.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na promjenu linearne veličine kristala



Slika 114. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.

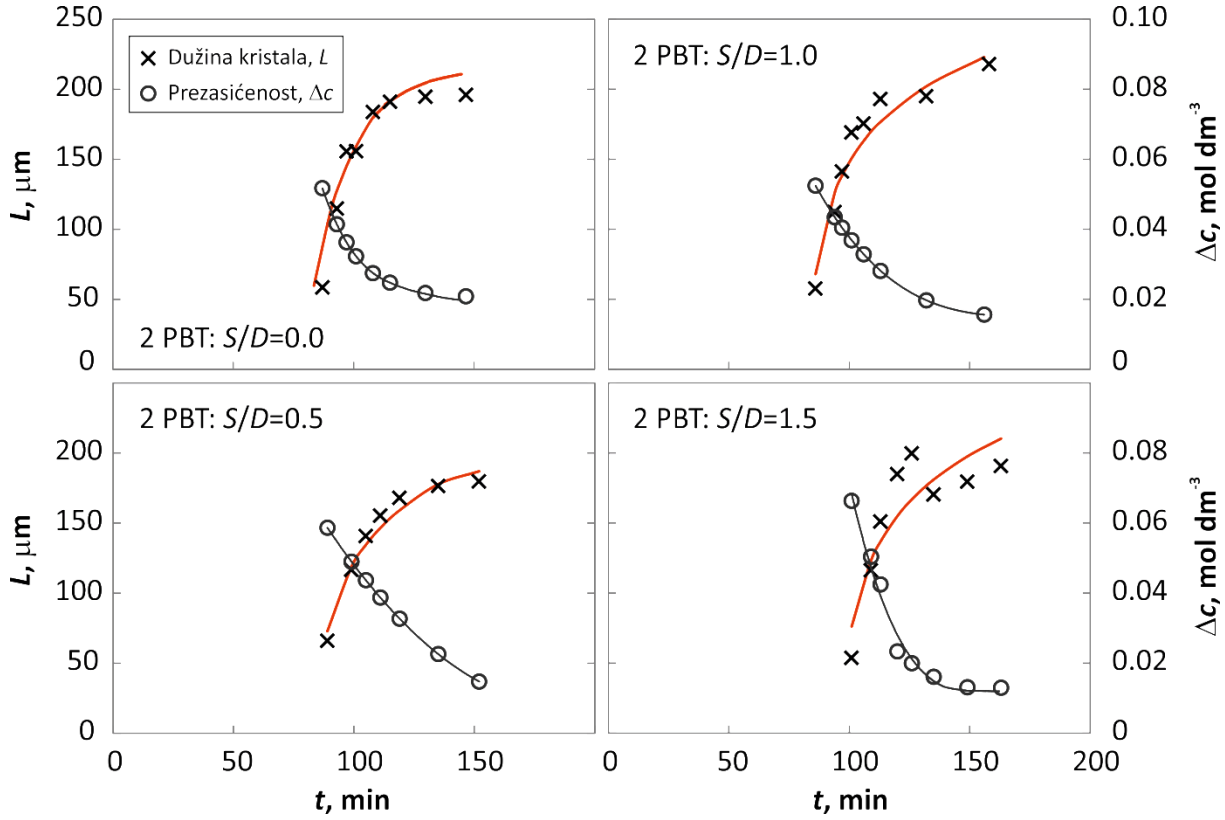


Slika 115. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.

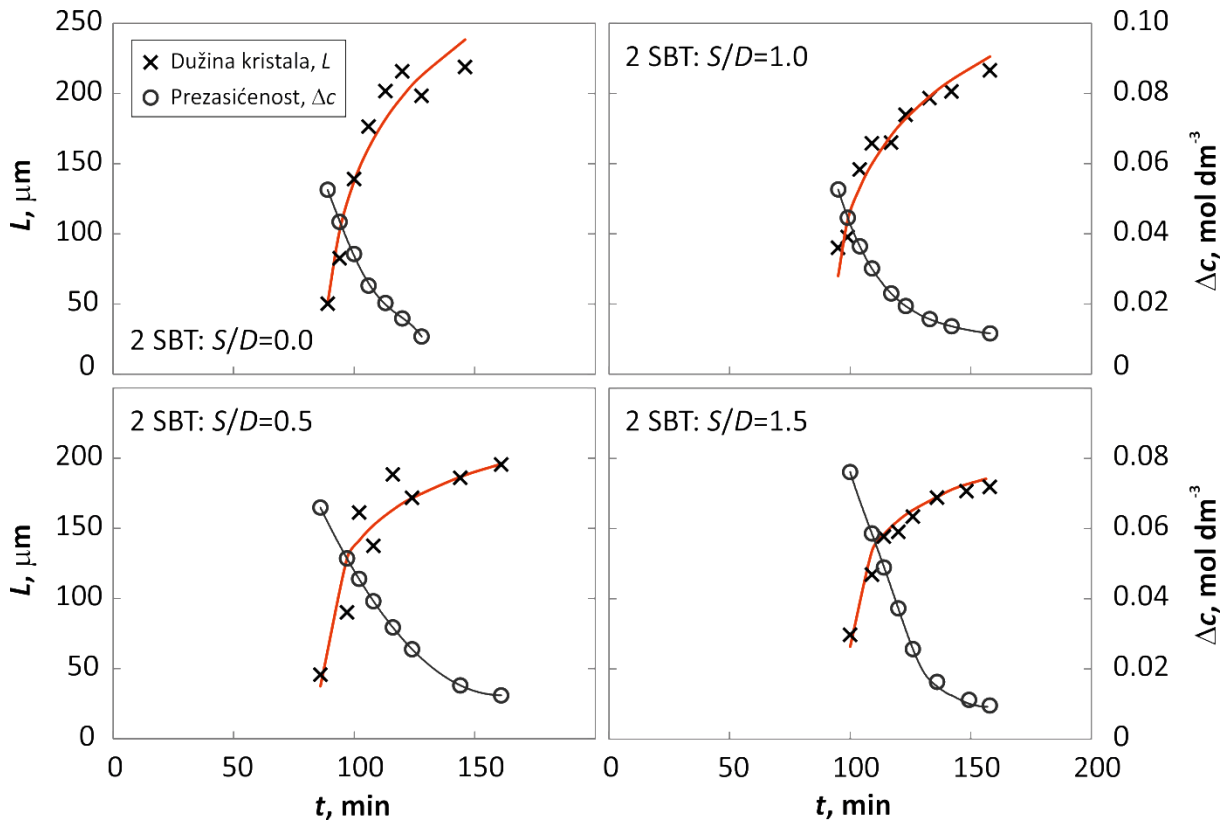


Slika 116. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.

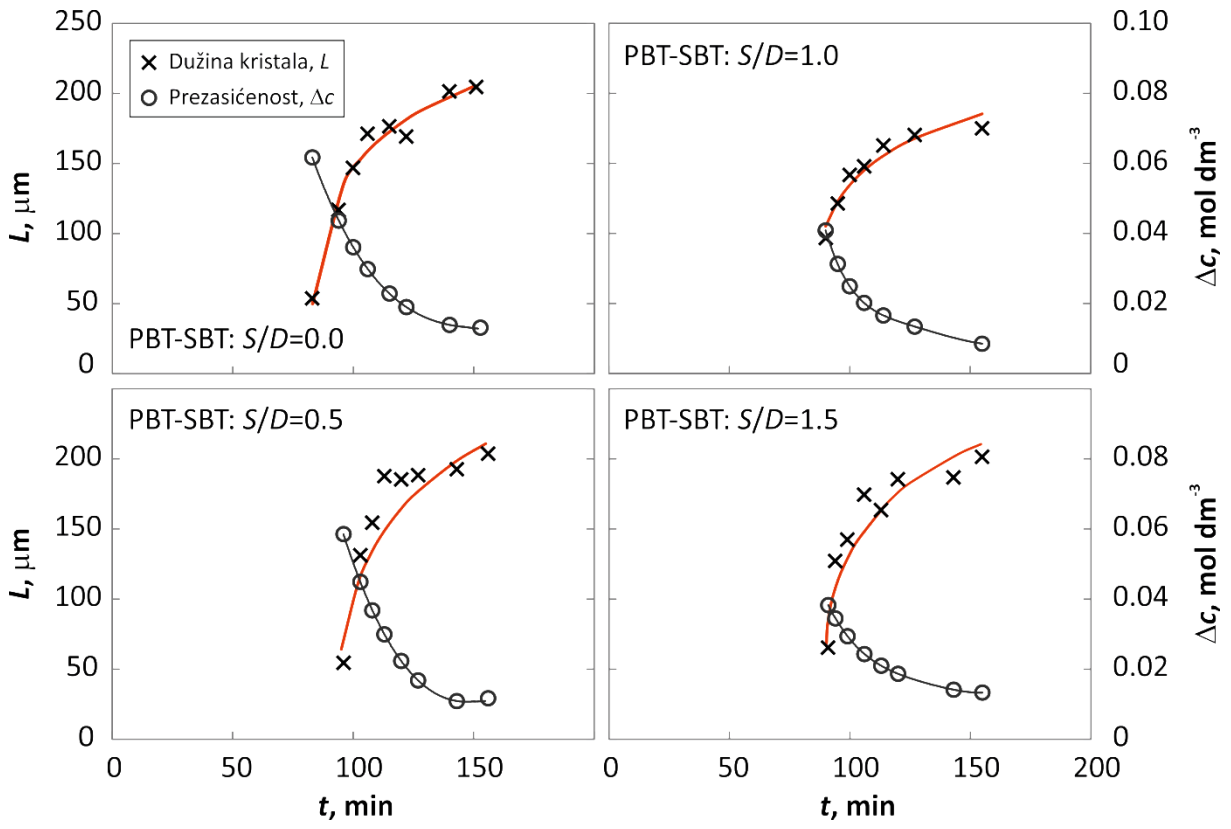
4.6.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na promjenu linearne veličine kristala



Slika 117. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

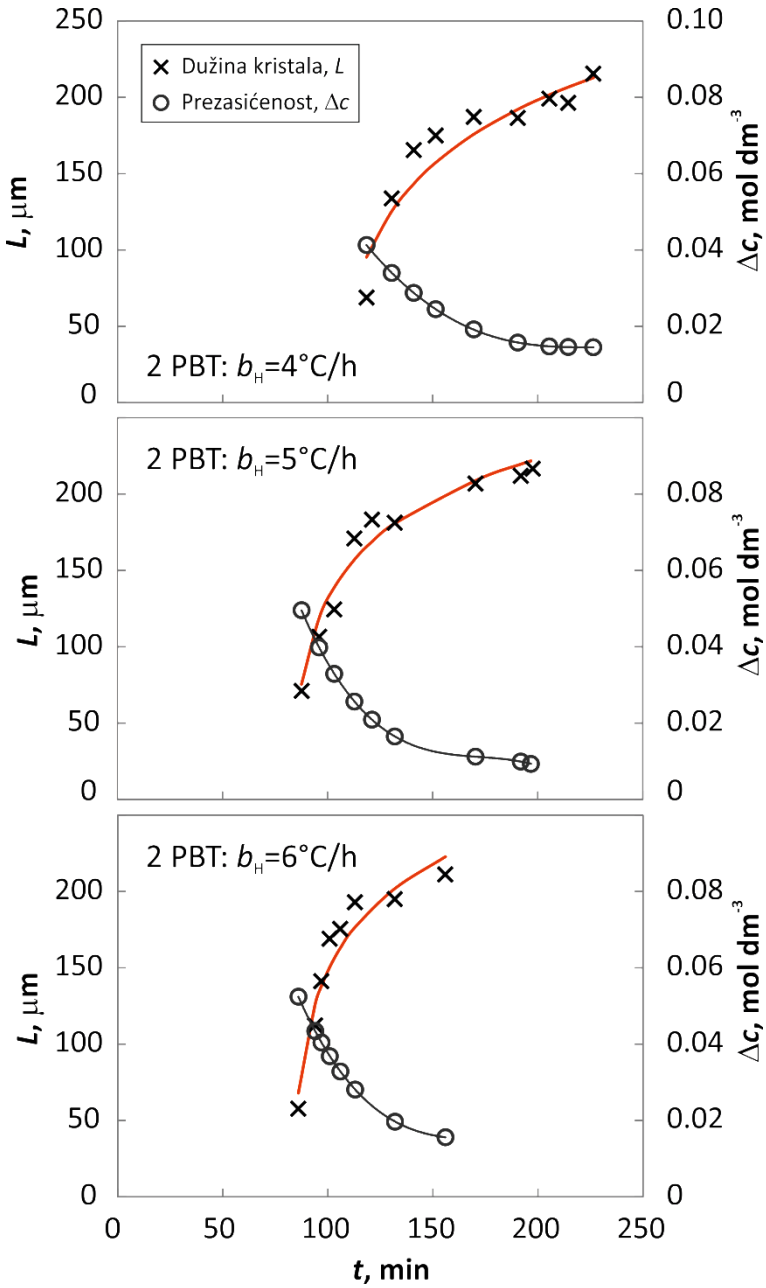


Slika 118. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

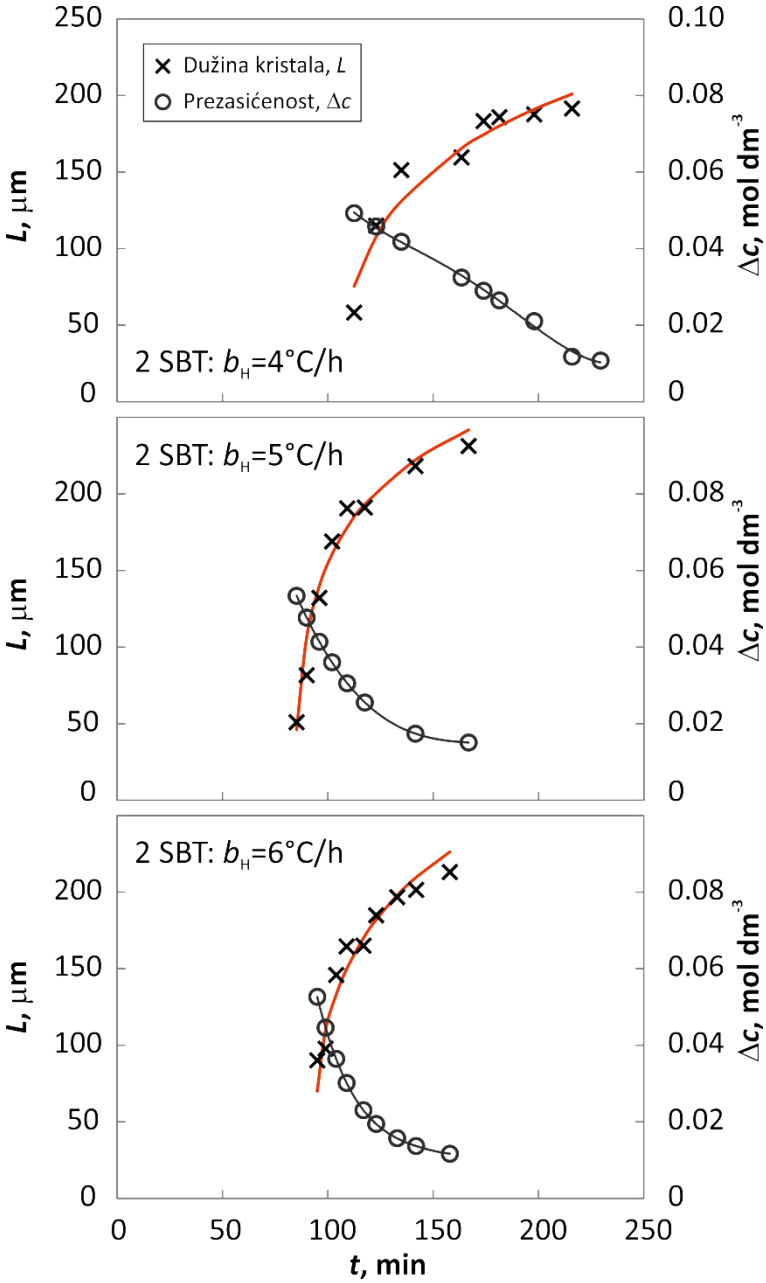


Slika 119. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s PBT-SBT kofiguracijom miješala pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

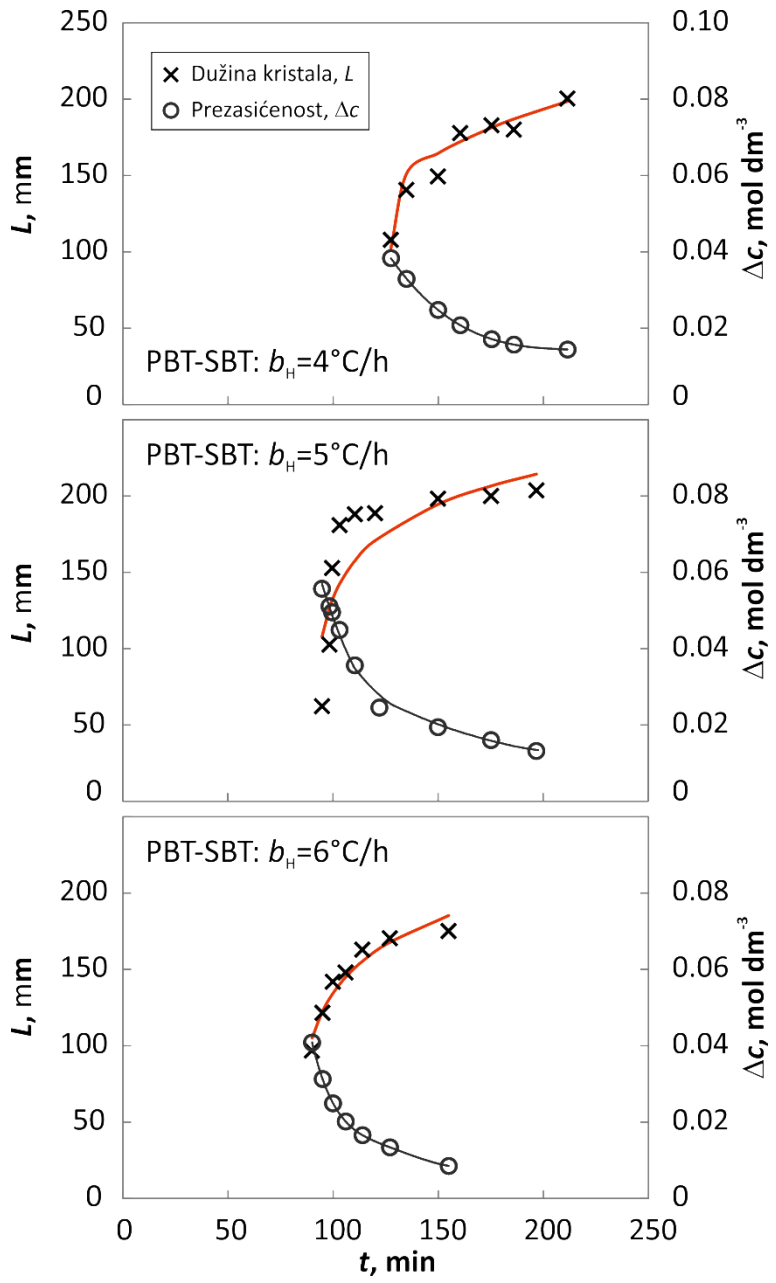
4.6.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na brzinu rasta kristala



Slika 120. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim brzinama hlađenja matične otopine.



Slika 121. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim brzinama hlađenja matične otopine.



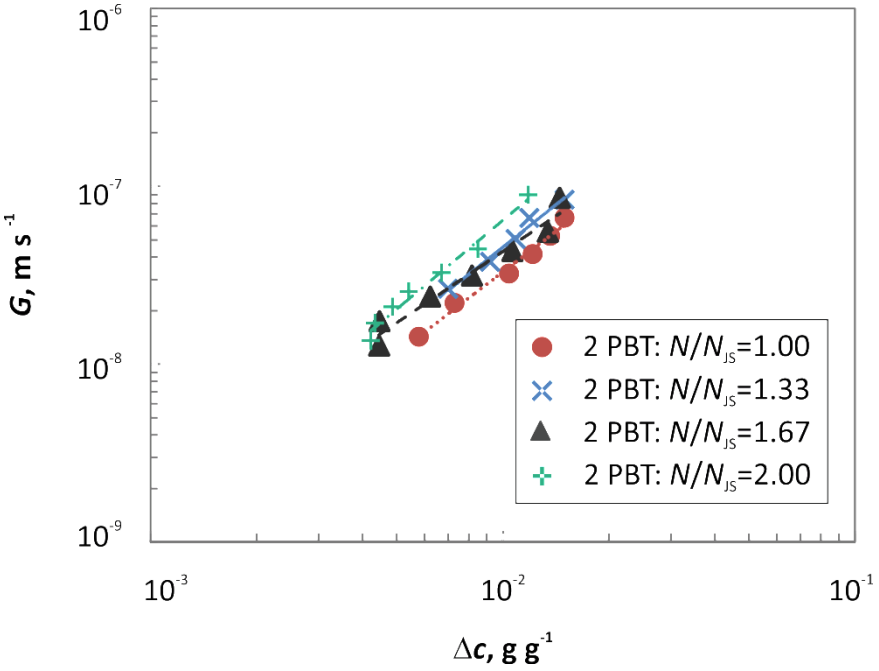
Slika 122. Promjene linearne veličine kristala i prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim brzinama hlađenja matične otopine.

4.7. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na brzinu rasta kristala

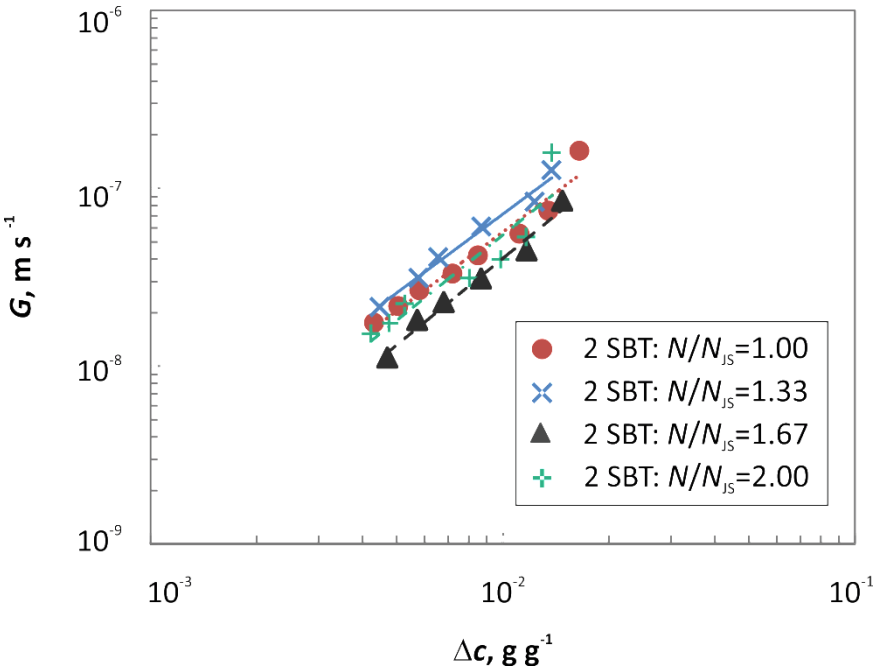
Iz podataka o promjene linearne veličine kristala tijekom procesnog vremena određena je linearna brzina rasta kristala prema metodi detaljno opisanoj u poglavlju 3.2.2.3.

Na slikama *123.* do *137.* prikazana je ovisnost linearnih brzina rasa kristala o apsolutnoj prezasićenosti za sve ispitivane uvjete provedbe procesa. Dobivena ovisnost je, u skladu s izrazom (65), opisana eksponencijalnom funkcijom čime je omogućeno određivanje konstante brzine rasta kristala, k_g, te reda rasta kristala, g. navedeni kinetički parametri rasta kristala su navedeni u tablicama *17*. do *21.*

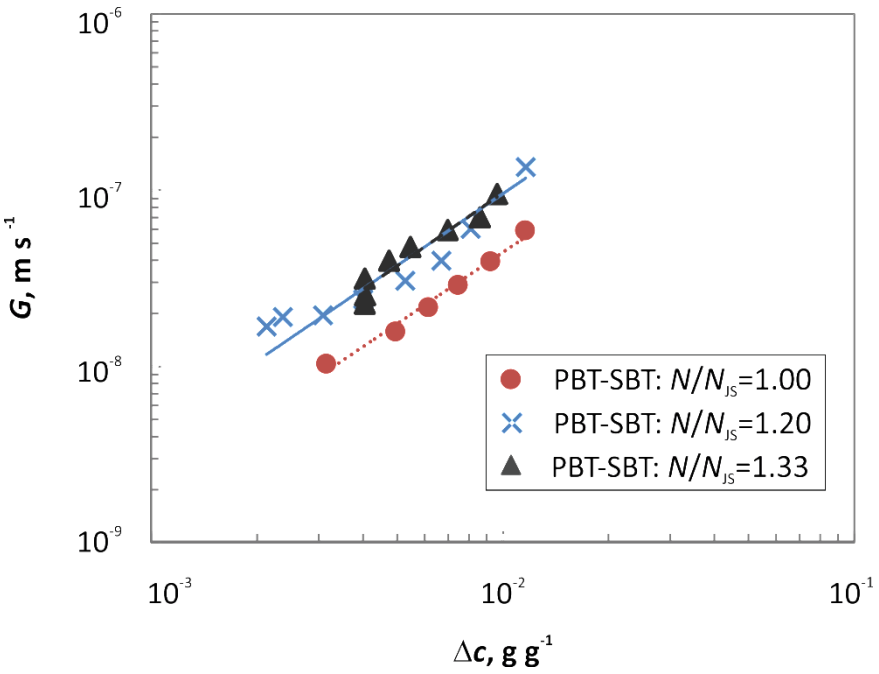
4.7.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu rasta kristala



Slika 123. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim brzinama vrtnje miješala.



Slika 124. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim brzinama vrtnje miješala.

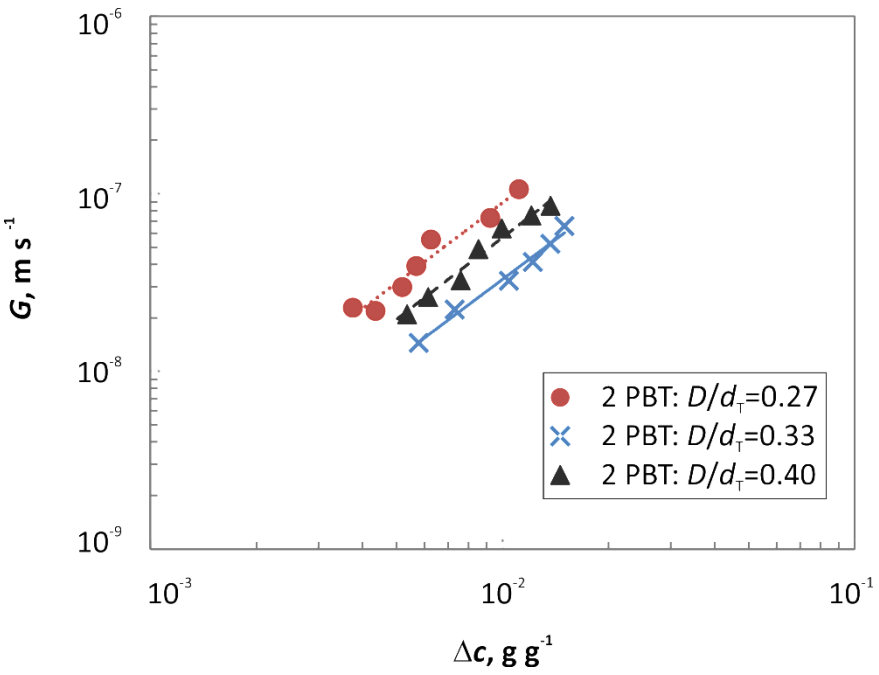


Slika 125. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s PBT-SBT kombinacijom miješala pri različitim brzinama vrtnje miješala.

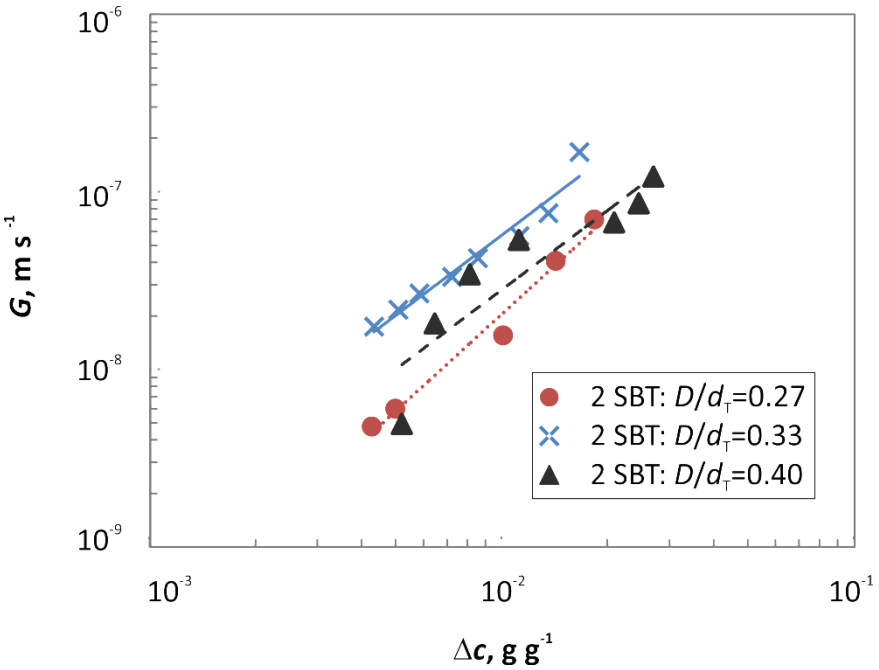
Tablica 17. Vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala pri različitim brzinama vrtnje miješala za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
N/N_{JS}	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g
1.00	3.12	1.49	5.77	1.50	2.07	1.34
1.20	/	/	/	/	4.67	1.35
1.33	5.64	1.55	7.11	1.59	5.22	1.37
1.67	1.74	1.30	7.94	1.65	/	/
2.00	6.73	1.53	9.62	1.62	/	/

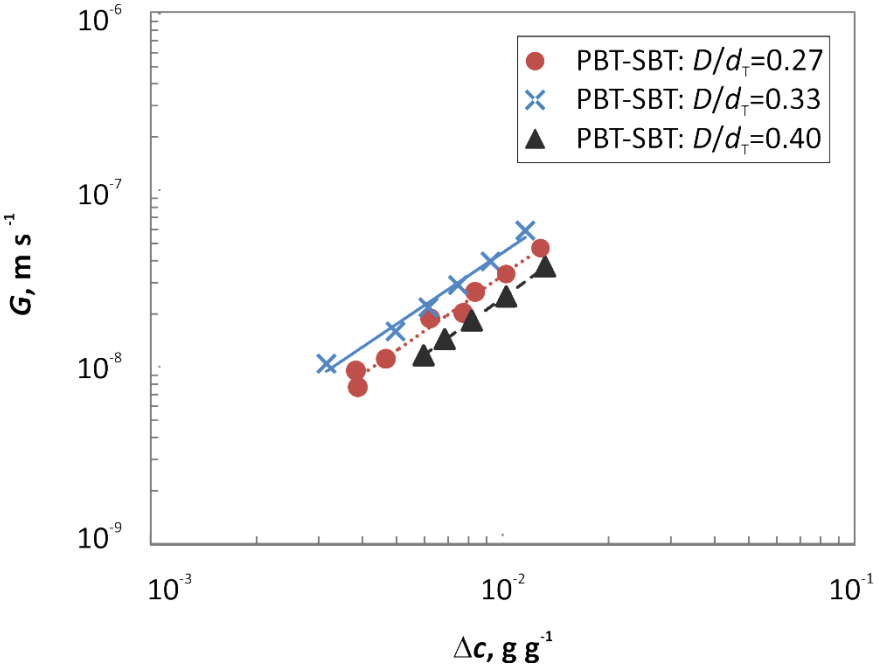
4.7.2. Utjecaj promjera miješala na brzinu rasta kristala



Slika 126. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim promjerima miješala.



Slika 127. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim promjerima miješala.

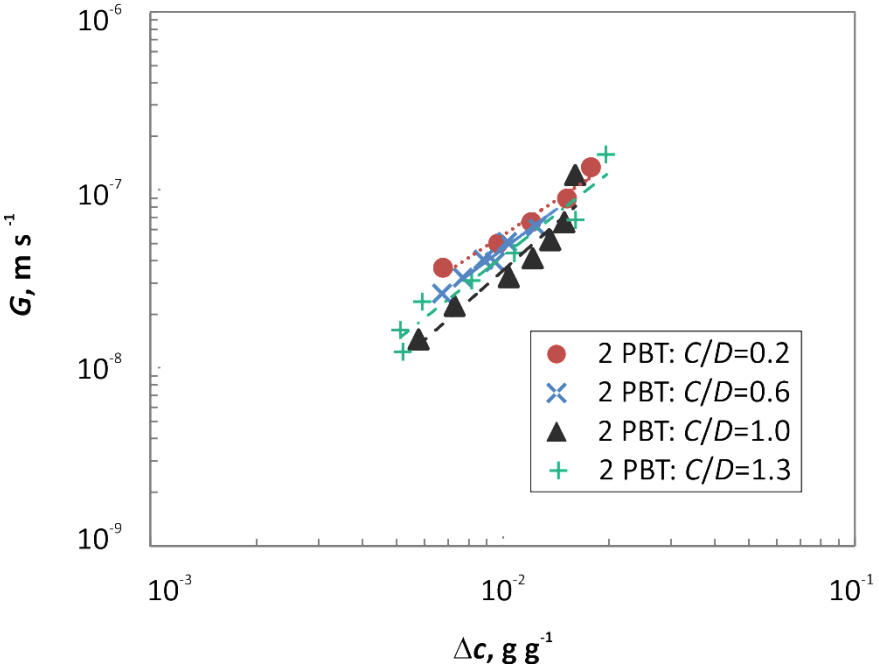


Slika 128. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim promjerima miješala.

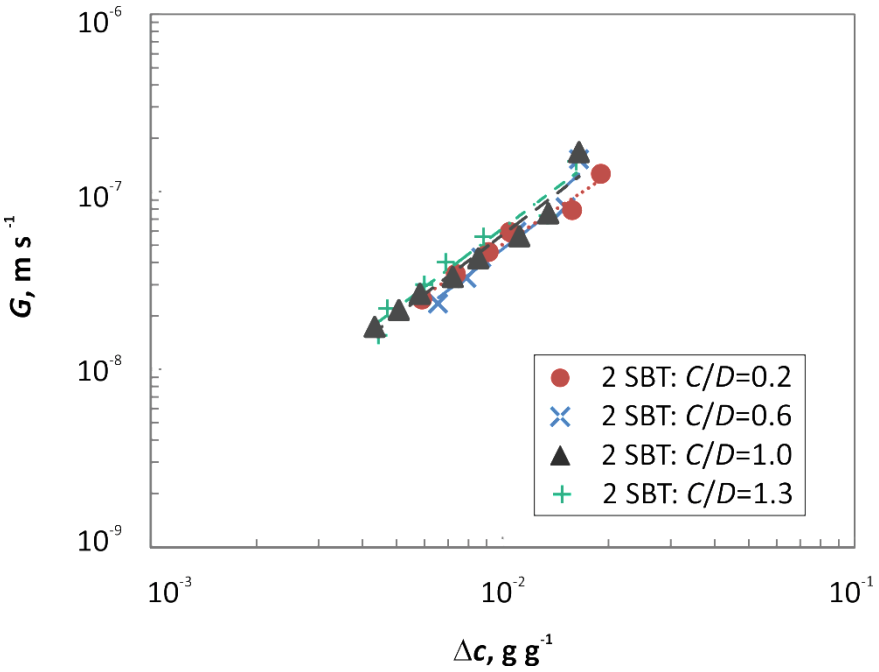
Tablica 18. Vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala pri različitim promjerima miješala za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
D/d_T	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g
0.27	8.90	1.50	8.72	1.81	1.93	1.39
0.33	3.12	1.49	5.77	1.50	2.07	1.34
0.40	6.54	1.53	2.66	1.49	1.83	1.44

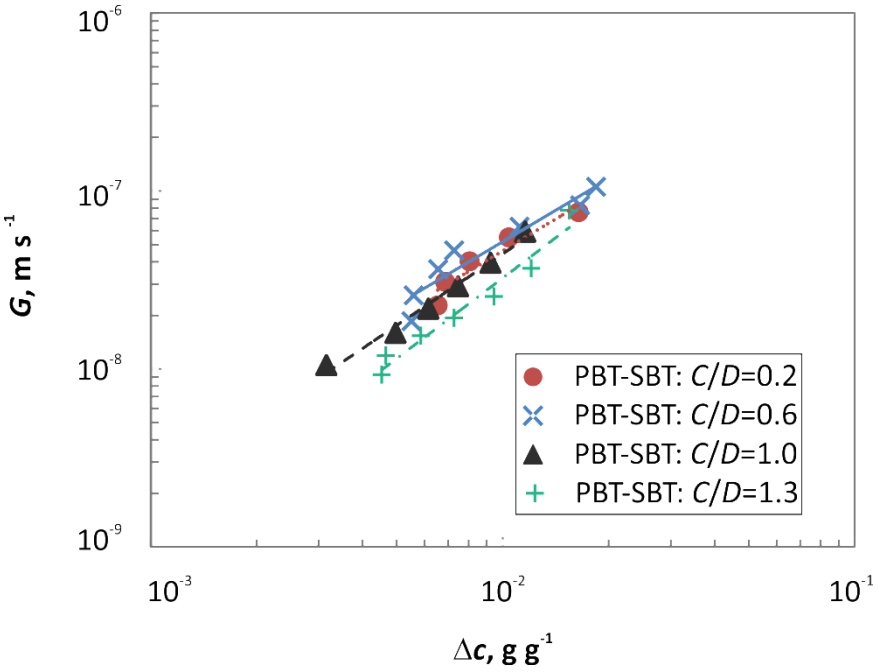
4.7.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na brzinu rasta kristala



Slika 129. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.



Slika 130. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.

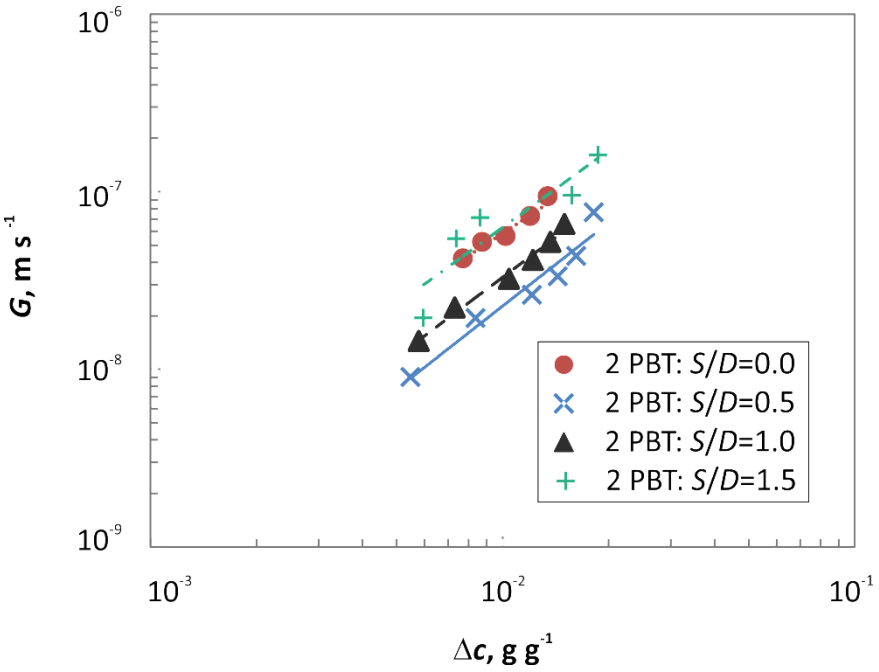


Slika 131. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.

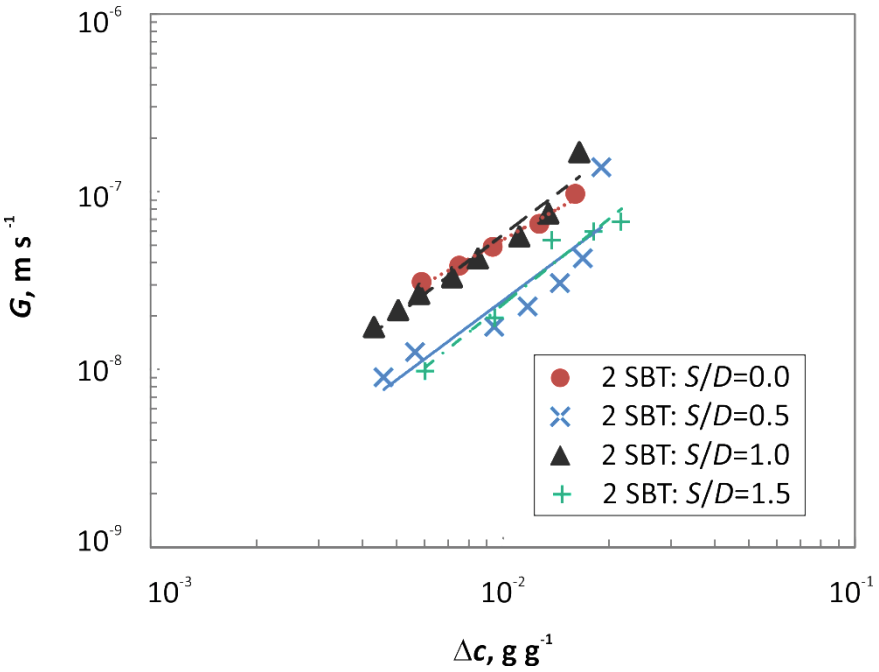
Tablica 19. Vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
C/D	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	***g***	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	***g***	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	***g***
0.2	2.19	1.30	1.97	1.29	1.12	1.19
0.6	3.01	1.55	5.49	1.53	1.16	1.18
1.0	3.12	1.49	5.77	1.50	2.07	1.34
1.3	5.64	1.56	5.97	1.49	3.30	1.50

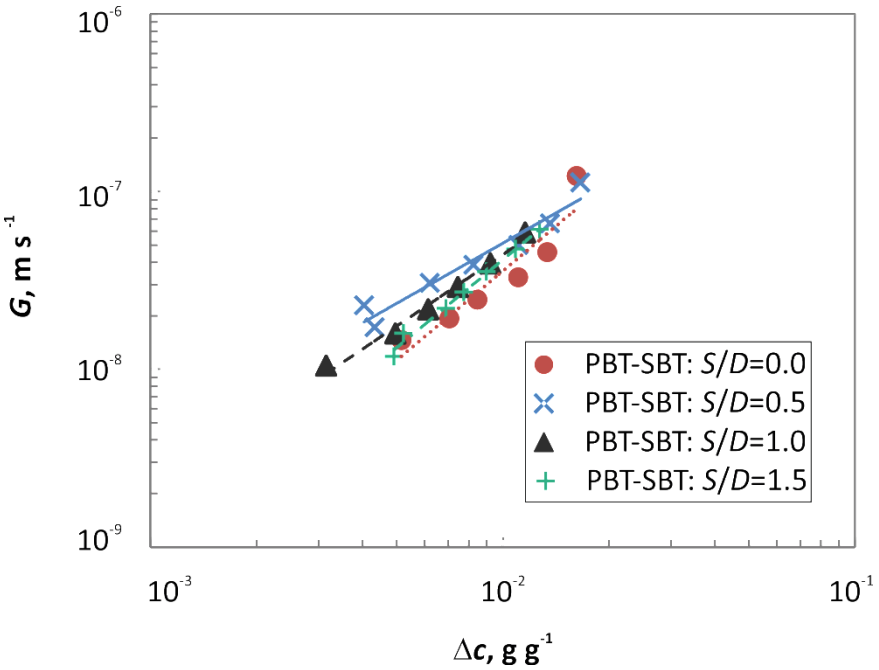
4.7.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na brzinu rasta kristala



Slika 132. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.



Slika 133. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

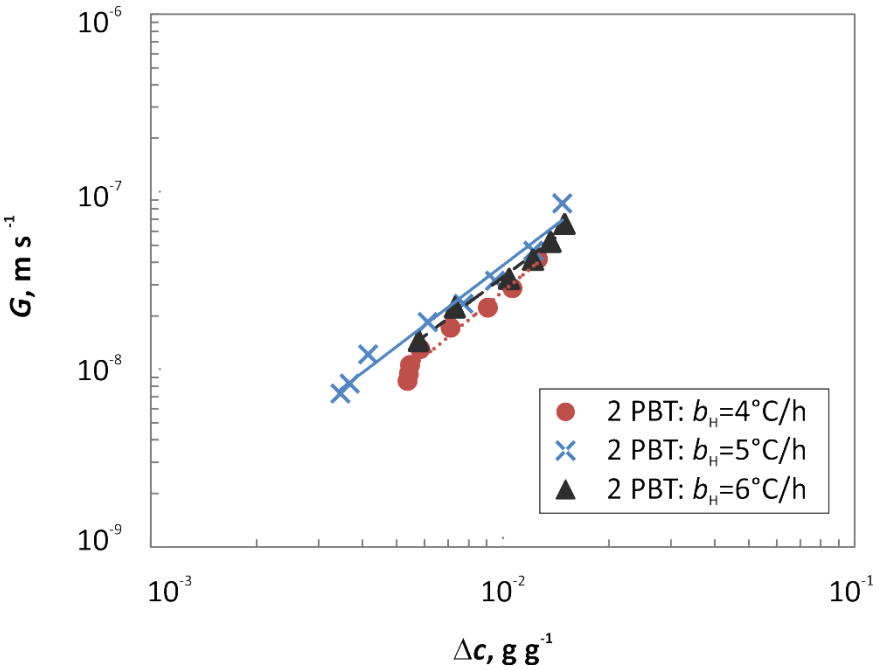


Slika 134. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješalima pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

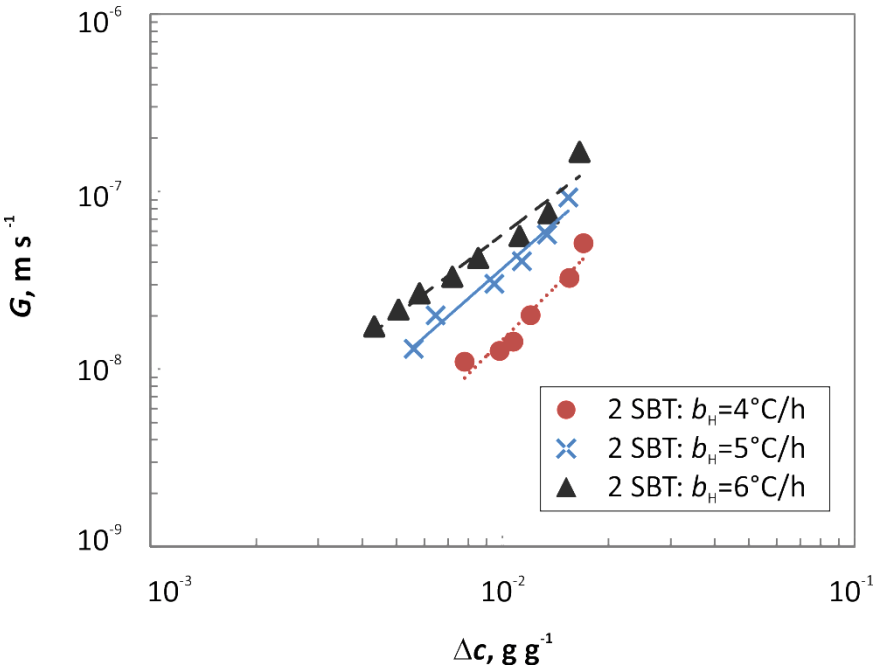
Tablica 20. Vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
S/D	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	***g***	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	***g***	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	***g***
0.0	2.45	1.31	0.91	1.11	7.81	1.67
0.5	2.95	1.56	2.18	1.48	0.92	1.13
1.0	3.12	1.49	5.77	1.50	2.08	1.34
1.5	4.80	1.44	3.68	1.60	7.86	1.64

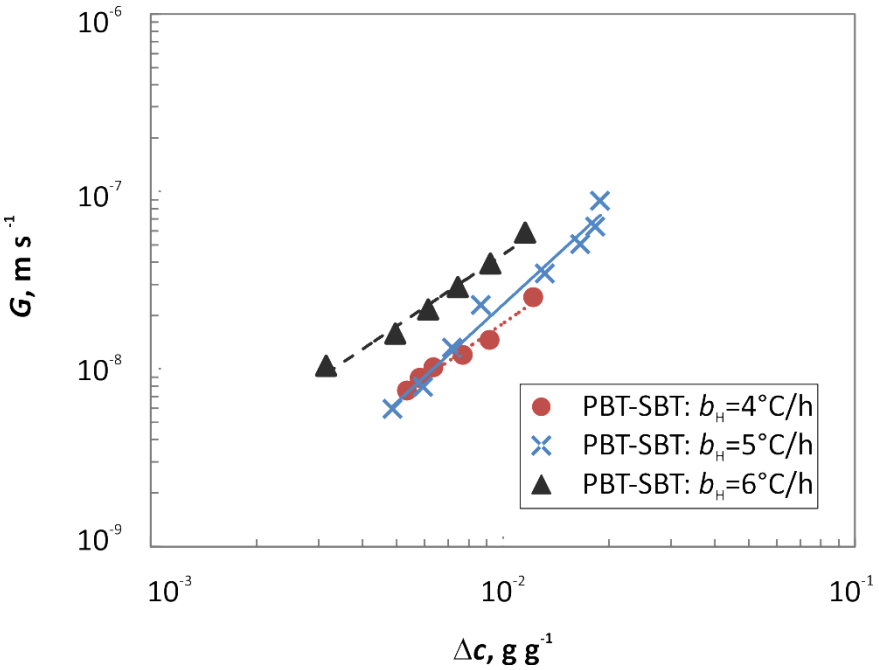
4.7.5. Utjecaj brzine hlađenja na brzinu rasta kristala



Slika 135. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim brzinama hlađenja matične otopine.



Slika 136. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim brzinama hlađenja matične otopine.



Slika 137. Ovisnost linearne brzine rasta kristala o prezasićenosti otopine u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim brzinama hlađenja matične otopine.

Tablica 21. Vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala pri različitim brzinama hlađenja matične otopine za sve primjenjene konfiguracije miješala.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
b_H, °C/h	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g	$k_g \cdot 10^5$, m s^{-1}	g
4	5.37	1.65	0.42	1.19	1.00	1.37
5	4.12	1.52	11.10	1.74	10.20	1.82
6	3.12	1.49	5.77	1.50	2.08	1.34

4.8. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na mehanizam rasta kristala

Rast kristala se, kako je ranije opisano, odvija kroz dvije faze. U prvoj, ioni iz mase otopine dolaze do površine kristala dok se u drugoj ugrađuju u kristalnu rešetku. Kada je prva faza sporiji korak tada je ukupna brzina rasta kristala kontrolirana difuzijskim mehanizmom, dok je u suprotnom kontrolirana integracijskim.

Prema teorijskom modelu kojeg su razvili Mersmann i suradnici[164-167] moguće je definirati brzinu rasta kristala ovisno o mehanizmu prema kojem se odvija.

Ukoliko je difuzija do površine kristala sporiji korak, tada se brzina kojom kristali rastu može izraziti kao:

$$G_{\mathrm{dif}} = \frac{f_{\mathrm{v}}}{3f_{\mathrm{p}}} k_{\mathrm{d}} \frac{\Delta c}{c_{\mathrm{c}}} \tag{69}$$

gdje je:

f_{v} – faktor volumena [/],

f_{p} – faktor površine [/],

k_{d} – koeficijent prijenosa tvari [m s^{-1}].

Pri difuzijskom mehanizmu rasta, brzina rasta kristala ovisi o koeficijentu prijenosa tvari, a koji se u sustavima s miješanjem u kojima je Re≤10^5 može izračunati prema izrazu:

$$k_d = \frac{D_{AB}}{L}\left[0.8\left(\frac{\varepsilon \cdot L^4}{\eta_L^3}\right)^{1/5}\left(\frac{\eta_L}{D_{AB}}\right)^{1/3} + 2\right] \tag{70}$$

gdje je:

L – srednja linearna veličina kristala [m],

η_{L} – kinematička viskoznost otopine [m^2 s^{-1}], dok je

ε – srednji specifični utrošak snage [W kg^{-1}] koji određen prema izrazu (71).

$$\varepsilon = \frac{4P}{\pi} N^3 D^2 \left(\frac{D}{d_T}\right)^2 \frac{d_T}{H} \tag{71}$$

Ukoliko je pak integracija iona u kristalnu rešetku sporiji korak, brzinu rasta kristala je moguće izraziti kao[164]:

$$G_{int} = 4.5 \cdot 10^{-3} \frac{D_{AB}}{d_m} \left(\frac{c_c}{c^*}\right)^{2/3} \frac{1}{\ln(c_c/c^*)} \left(\frac{\Delta c}{c_c}\right)^2 \tag{72}$$

Izjednačavanjem izraza (72) i (69) dolazi se do izraza koji opisuje brzinu rasta kristala difuzijsko-integracijskim mehanizmom:

$$\frac{G}{2k_\mathrm{d}} = \frac{\Delta c}{c_\mathrm{c}} + YP^* - \sqrt{(YP^*)^2 + 2YP^* \frac{\Delta c}{c_\mathrm{c}}} \tag{73}$$

gdje je:

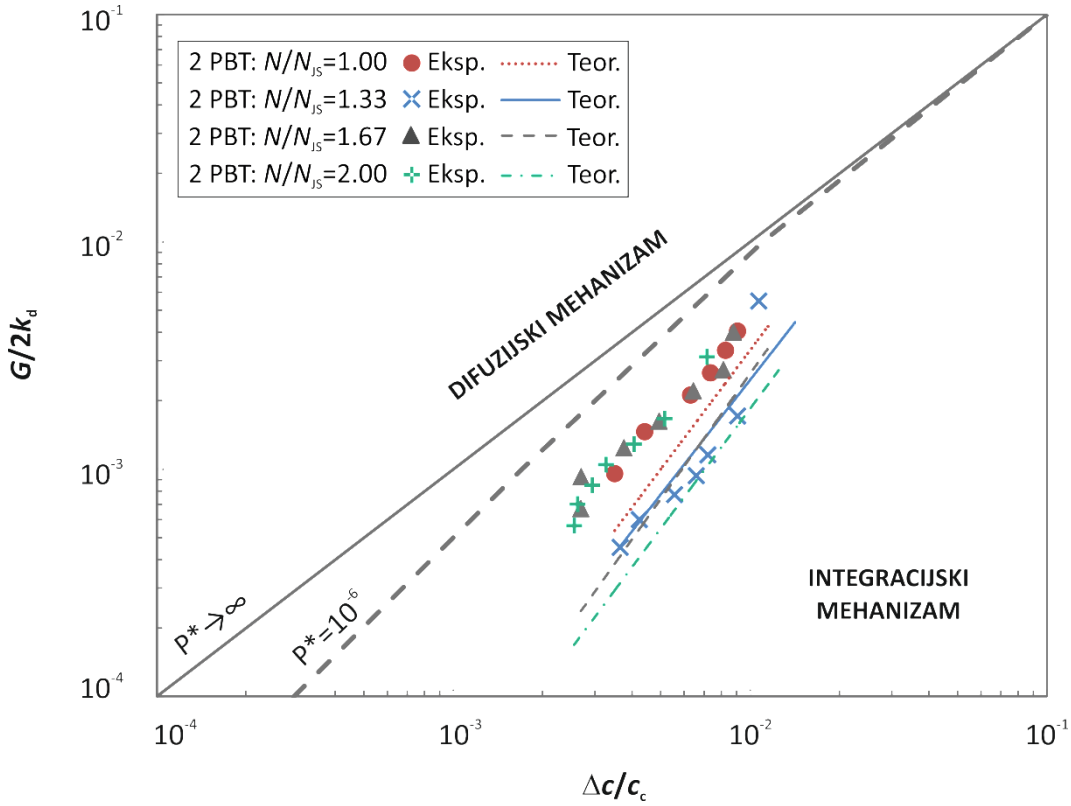
Y – parametar [/] (Y=200/υ), a

P^*– kristalizacijski parametar kojeg je moguće izračunati prema izrazu (74).

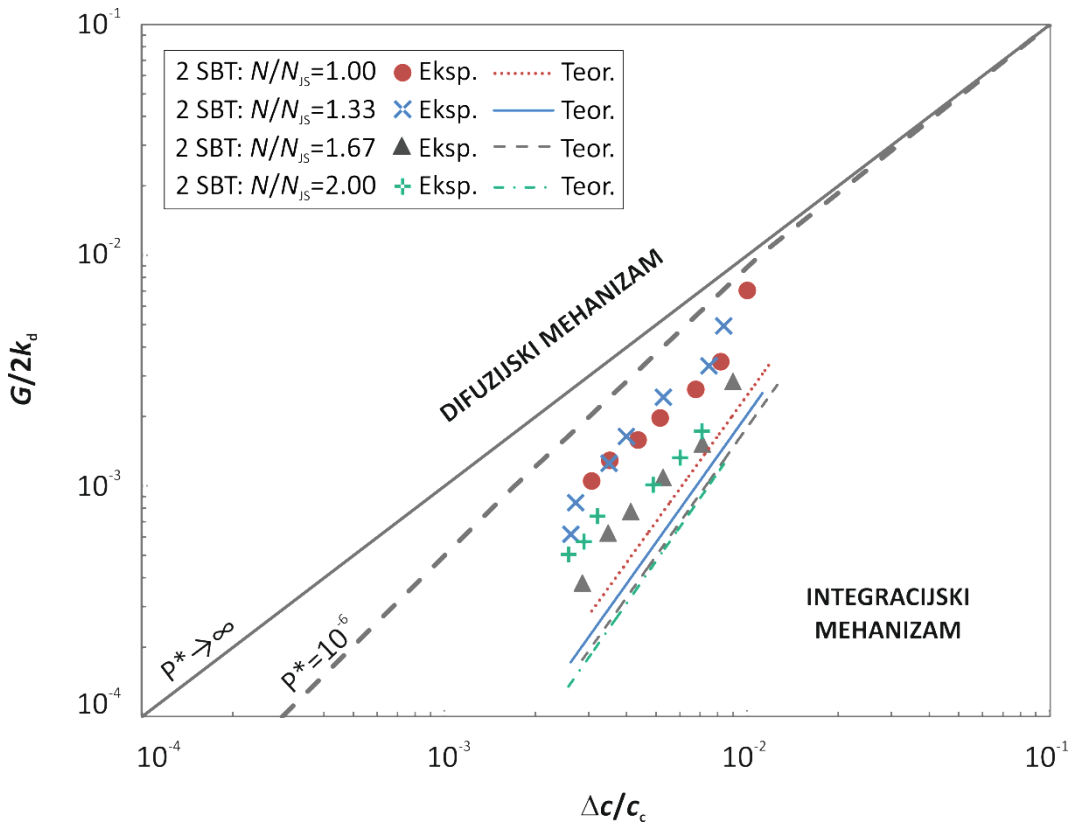
$$P^* = \frac{k_\mathrm{d} d_m}{D_{AB}} \left(\frac{c^*}{c_c}\right)^{2/3} \ln\left(\frac{c_c}{c^*}\right) \tag{74}$$

Mehanizam rasta kristala je u ovom radu određen korištenjem Mersmannovog dijagrama ovisnosti bezdimenzijske brzine rasta kristala ($G/2k_\mathrm{d}$) i bezdimenzijske prezasićenosti ($\Delta c/c_\mathrm{c}$). Na dijagramu su predočena područja brzina rasta kristala unutar kojih se rast kristala odigrava difuzijskim mehanizmom (lijevo od pripadajuće krivulje P^*) odnosno integracijskim mehanizmom (desno od pripadajuće krivulje P^*). Na slikama *138*. do *152*. su prikazani navedeni dijagrami s unešenim eksperimentalno određenim brzinama rasta kristala. Za procjenjeni mehanizam rasta su na istim dijagramima prikazane i teorijske brzine rasta kristala pri ispitivanim procesnim uvjetima.

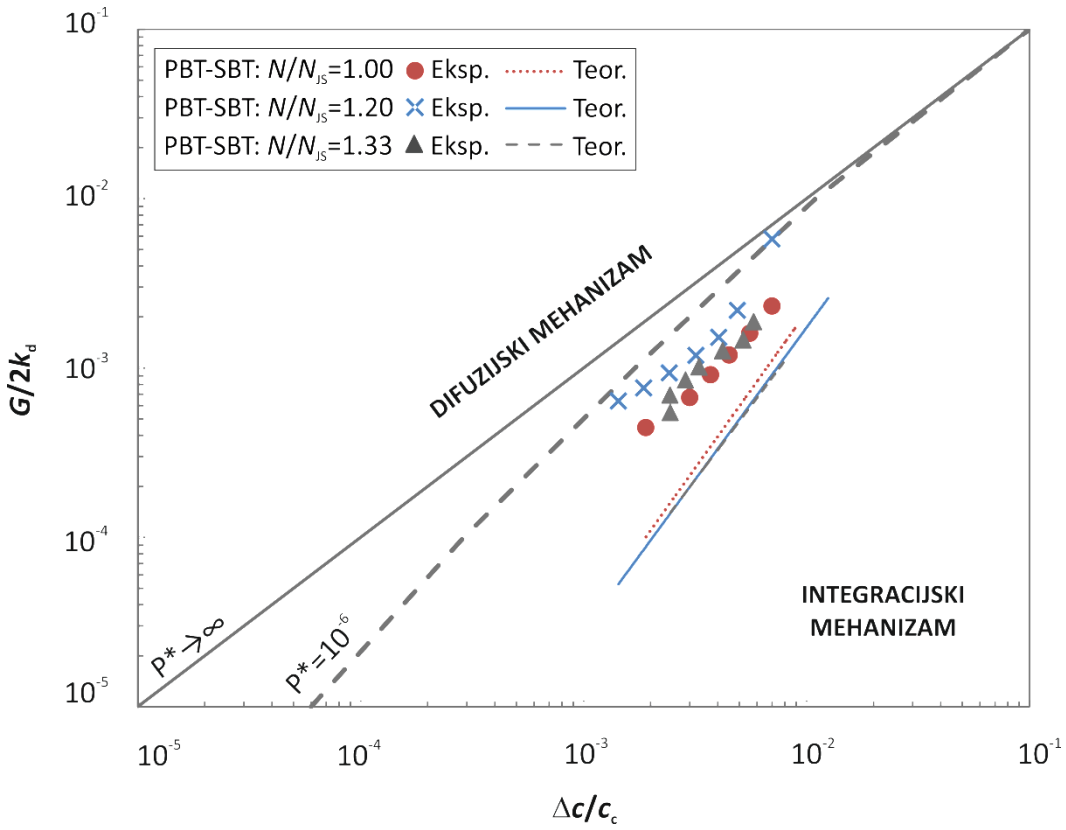
4.8.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na mehanizam rasta kristala



Slika 138. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim brzinama vrtnje miješala.

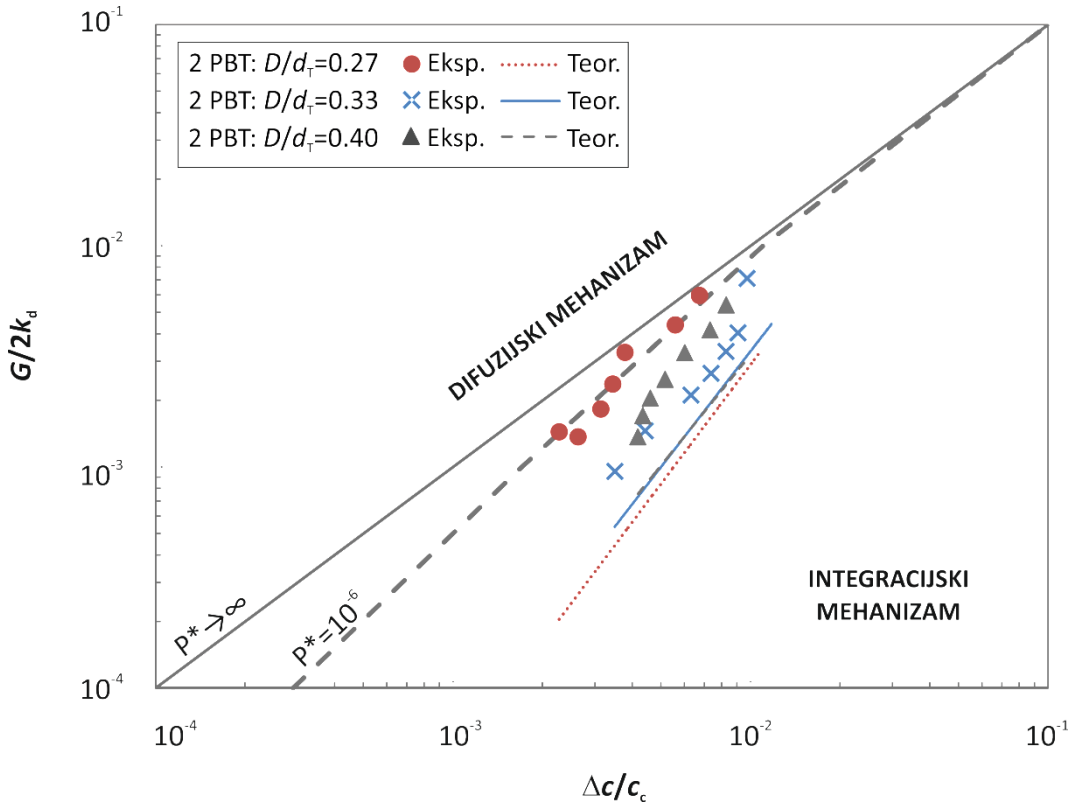


Slika 139. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim brzinama vrtnje miješala.

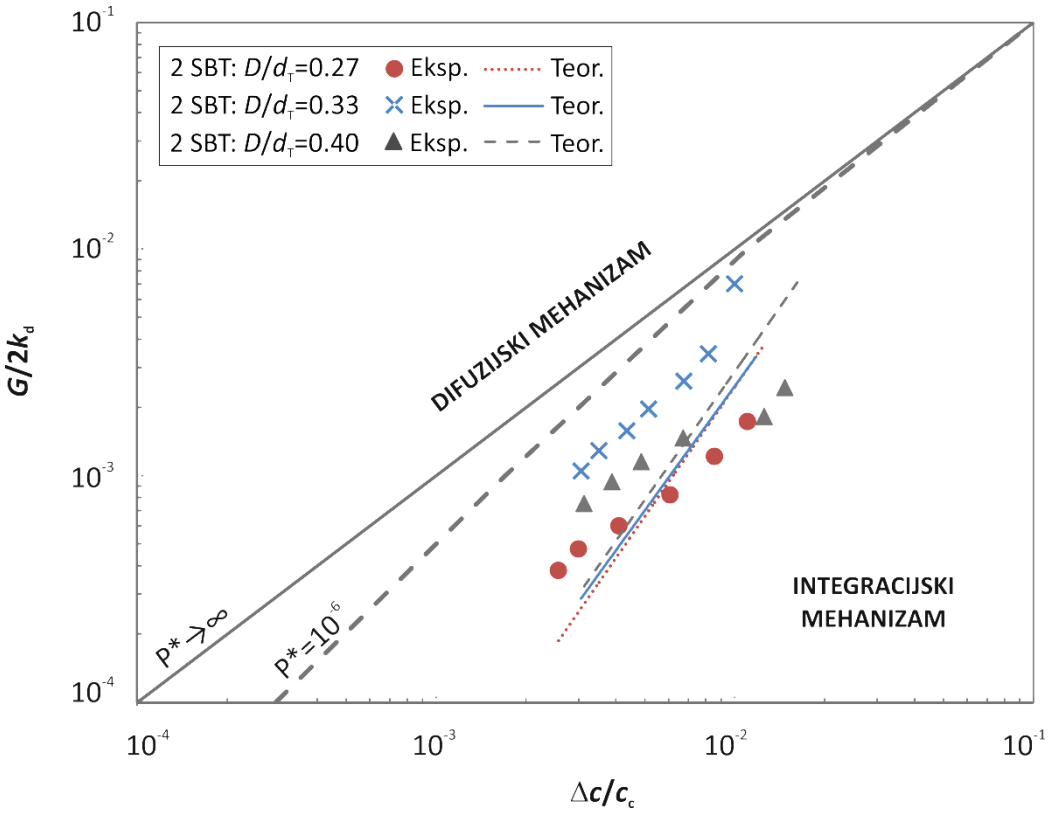


Slika 140. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim brzinama vrtnje miješala.

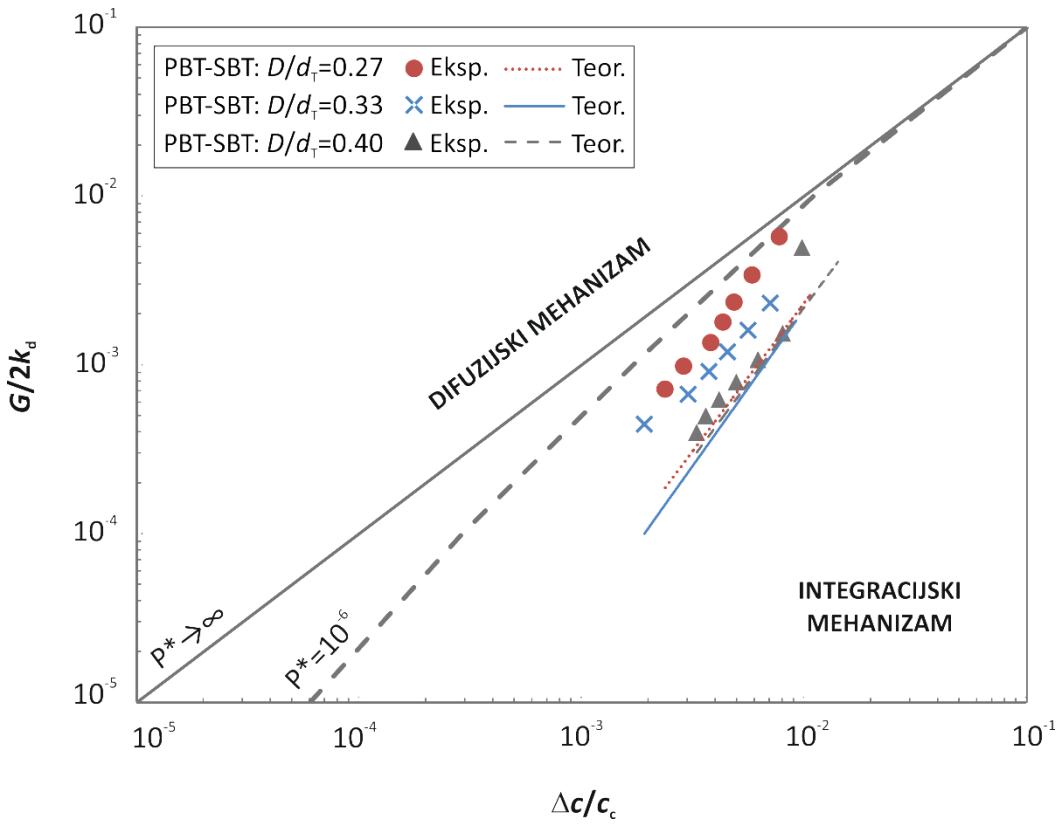
4.8.2. Utjecaj promjera miješala na mehanizam rasta kristala



Slika 141. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim promjerima miješala.

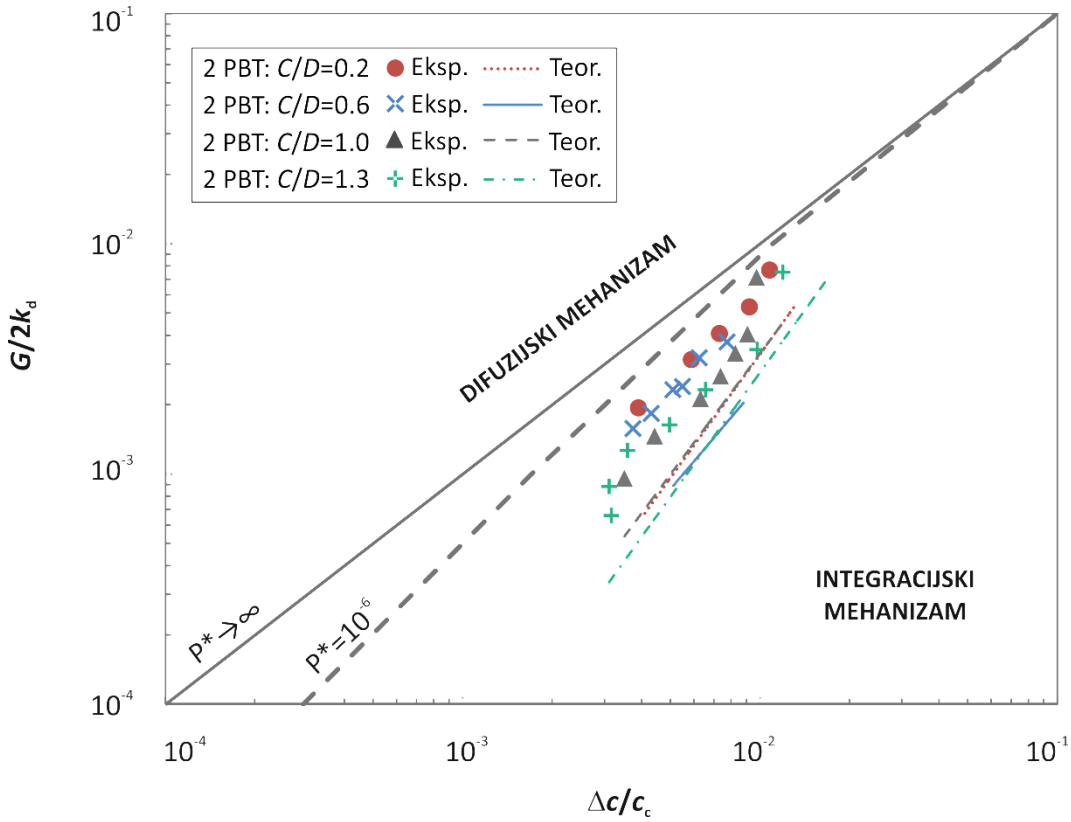


Slika 142. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim promjerima miješala.

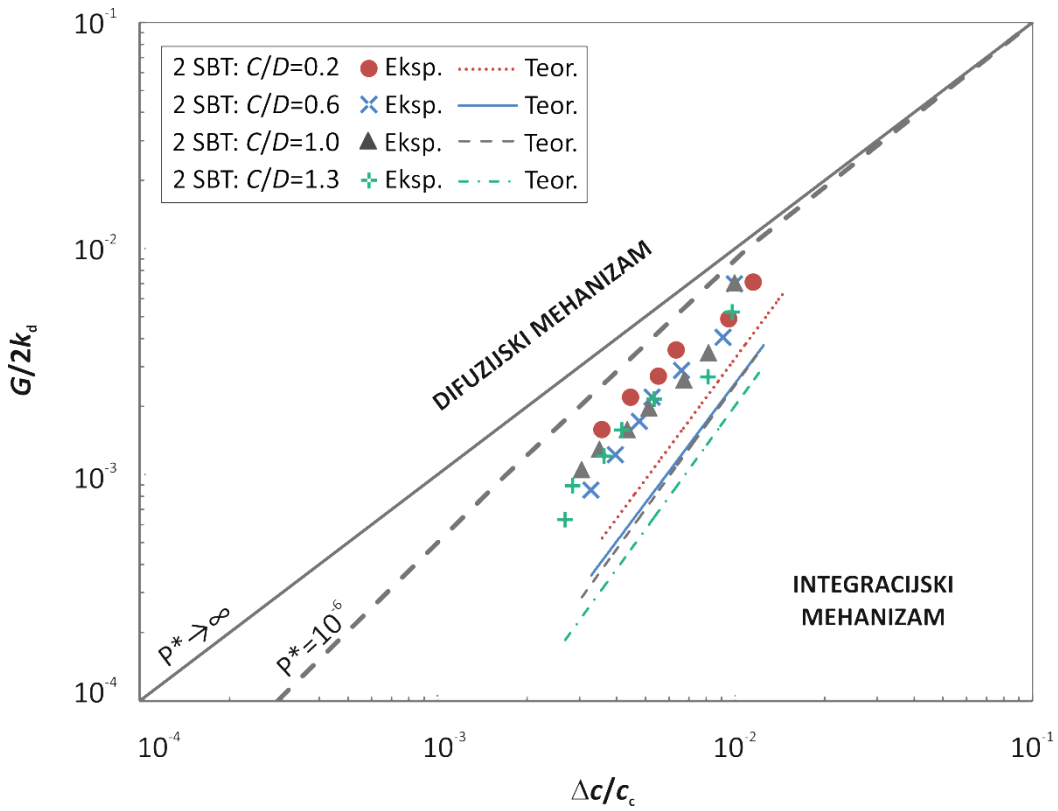


Slika 143. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim promjerima miješala.

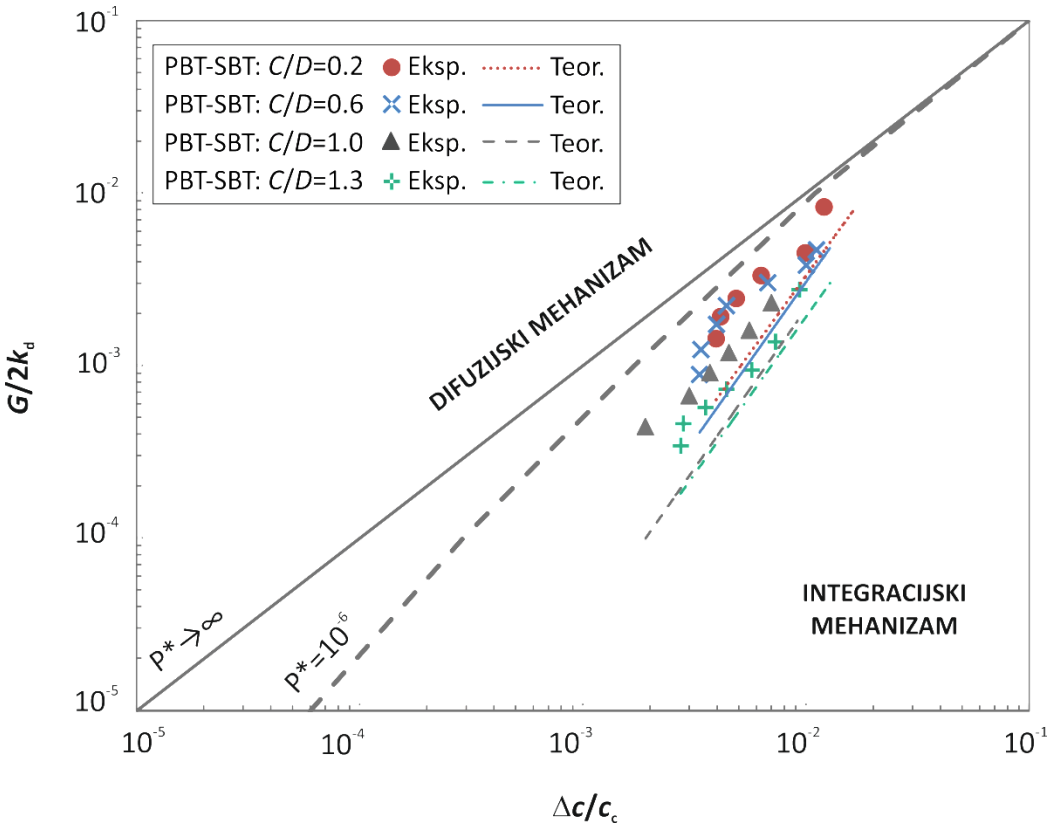
4.8.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na mehanizam rasta kristala



Slika 144. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim udaljenostima dvaju miješala od dna kristalizatora.

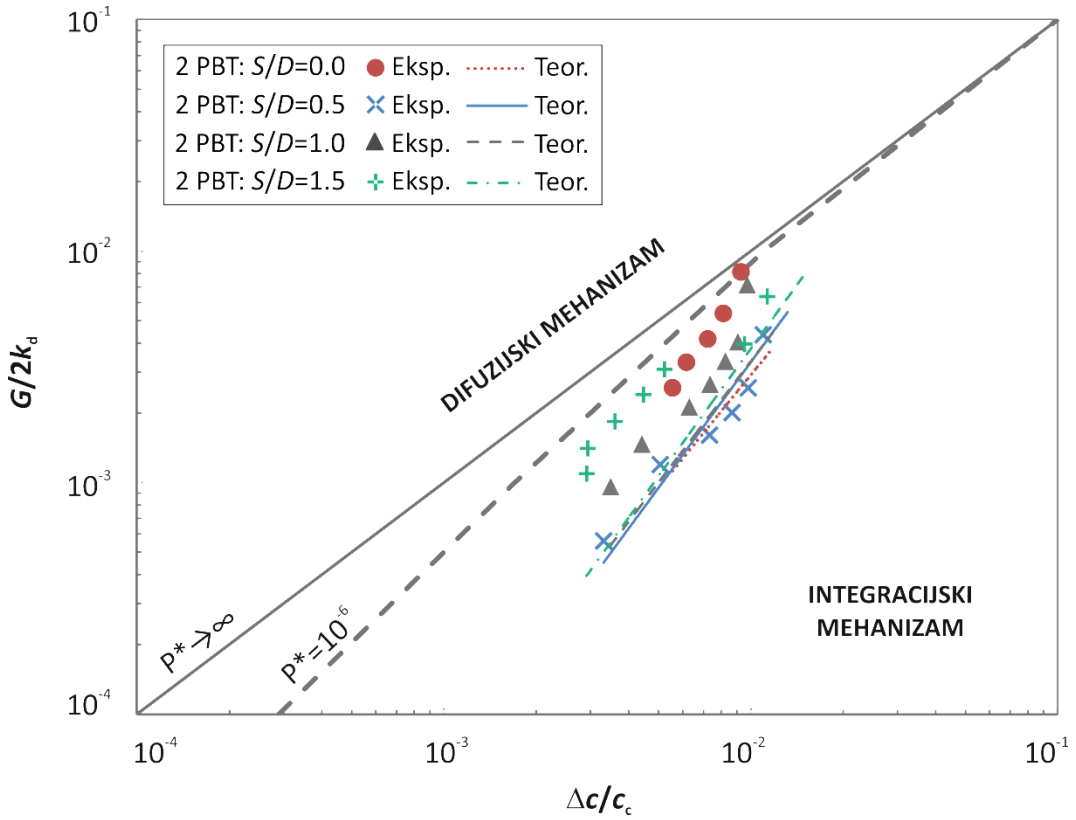


Slika 145. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim udaljenostima dvaju miješala od dna kristalizatora.

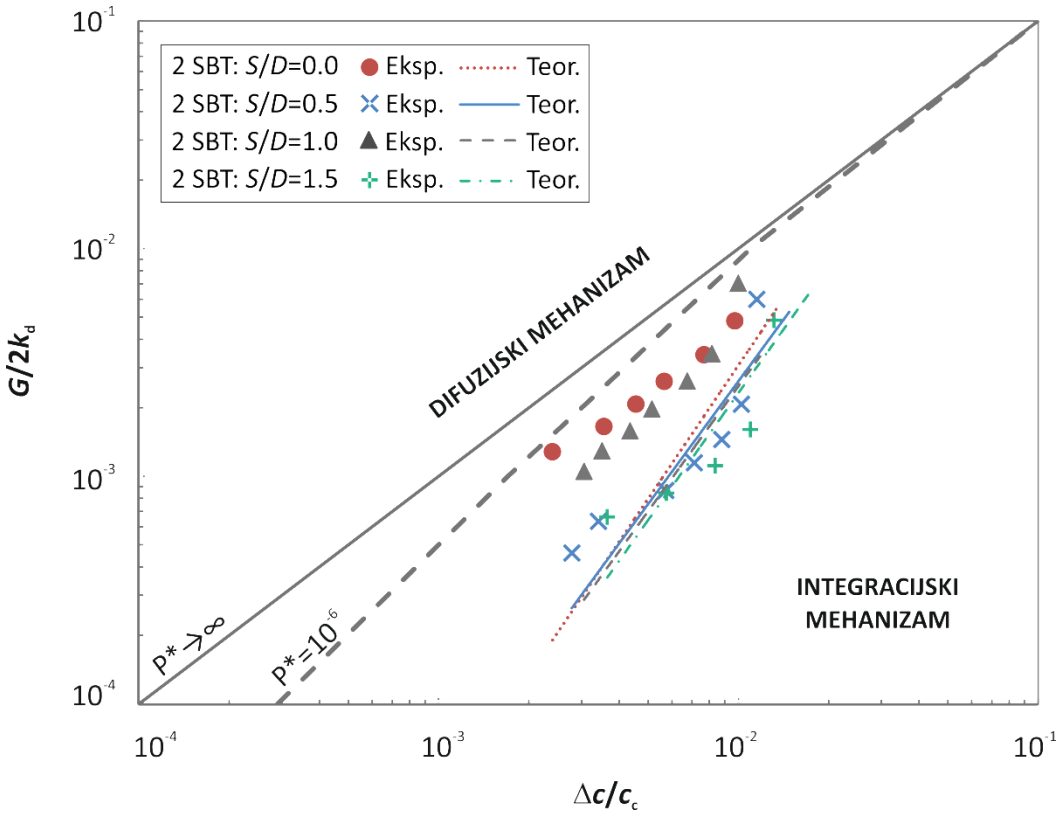


Slika 146. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim udaljenostima dvaju miješala od dna kristalizatora.

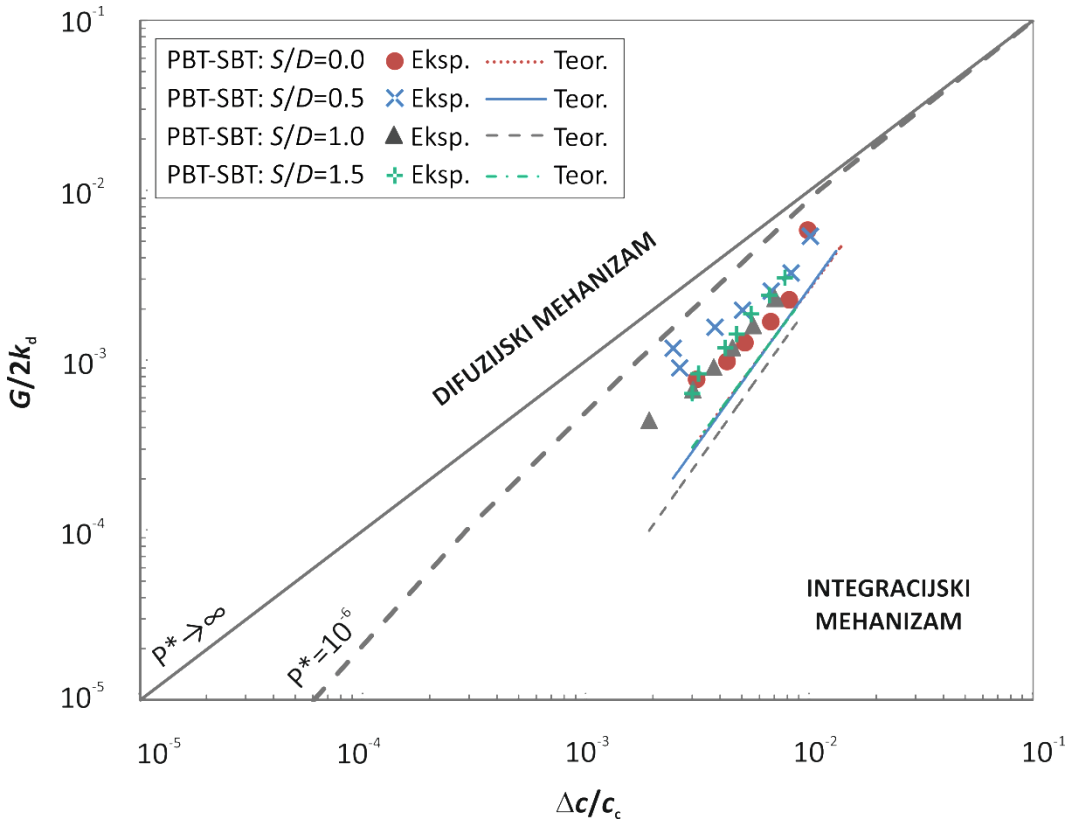
4.8.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na mehanizam rasta kristala



Slika 147. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

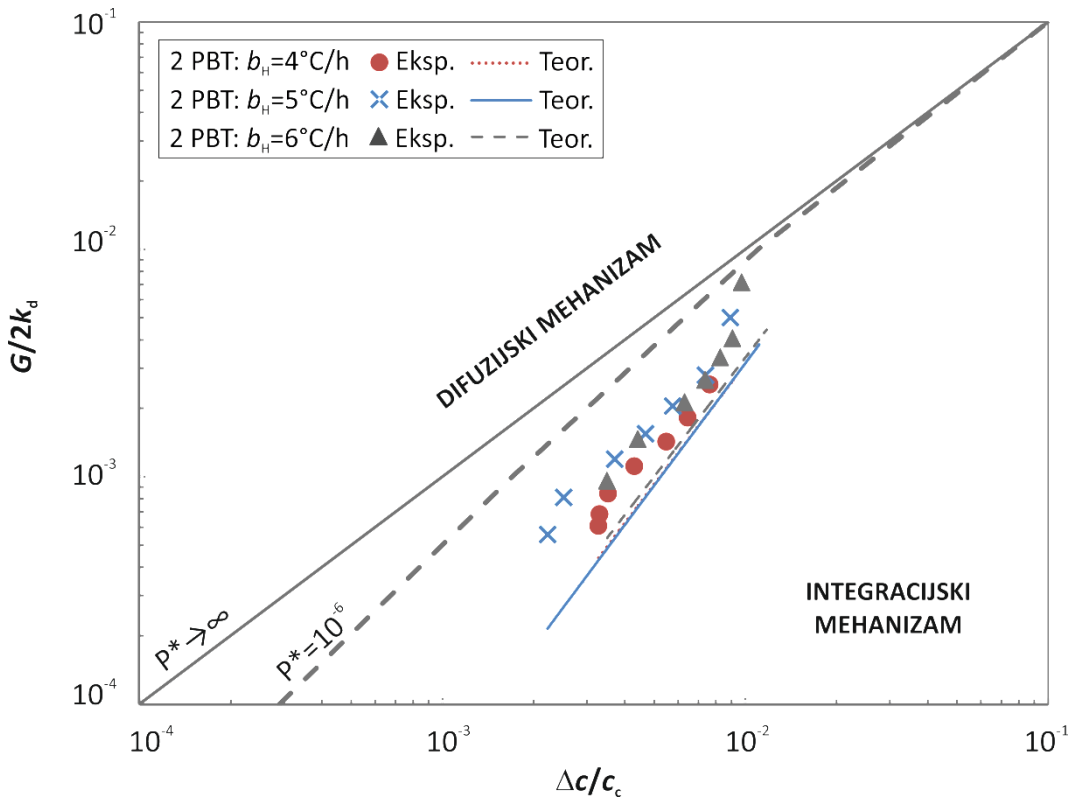


Slika 148. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

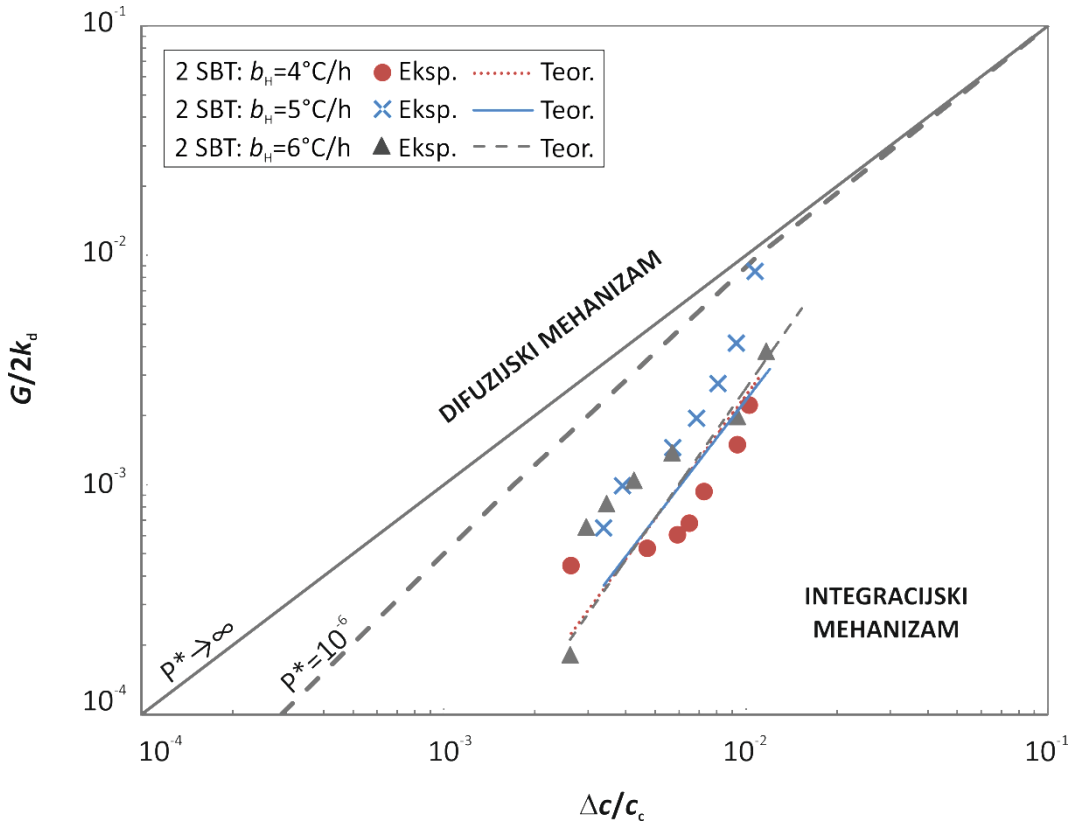


Slika 149. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

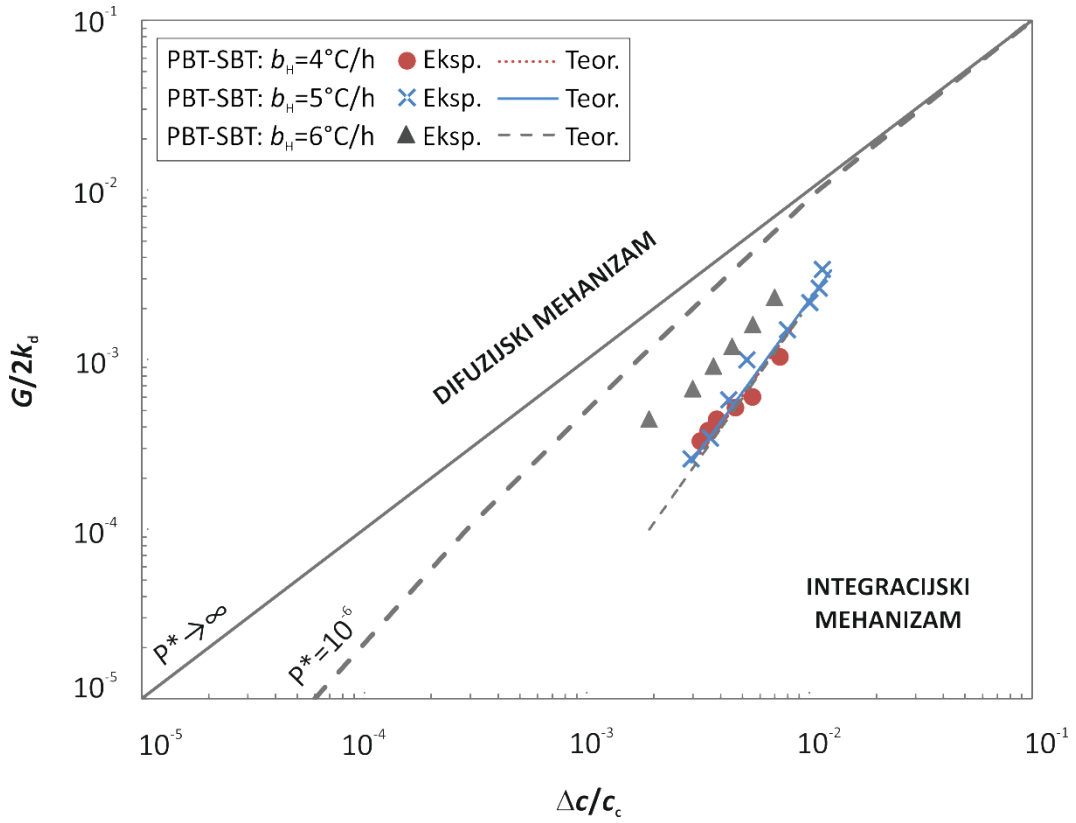
4.8.5. Utjecaj brzine hlađenja na mehanizam rasta kristala



Slika 150. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama PBT miješalima pri različitim brzinama hlađenja matične otopine boraksa.



Slika 151. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s dvama SBT miješalima pri različitim brzinama hlađenja matične otopine boraksa.



Slika 152. Usporedba teorijskih i eksperimentalno određenih brzina rasta kristala u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom pri različitim brzinama hlađenja matične otopine boraksa.

4.9. Utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa

Po završetku procesa kristalizacije dobiveni kristali dinatrijevog tetraborat dekahidrata su podvrgnuti granulometrijskoj analizi kako bi se sagledao utjecaj parametara miješanja i brzine hlađenja matične otopine na konačnu raspodjelu veličina kristala. Granulometrijska analiza provedena je postupkom prosijavanja detaljno opisanim u poglavlju 3.2.2.4, a rezultati analize su prikazani histogramski, funkcijom gustoće raspodjele, na slikama *153.* do *167.* za sve ispitivane uvjete provedbe procesa.

Srednji maseni promjer kristala, x_{sr}, određen je izrazom:

$$x_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^{N} \Delta Q_3(x_i)} \tag{75}$$

dok je parametar raspršenosti, σ, tj. standardna devijacija, određena prema relaciji:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - x_{sr})^2 \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^{N} \Delta Q_3(x_i)} \tag{76}$$

Iskorištenje na produktu, Y [%],izračunato je prema izrazu:

$$Y = \frac{m_{kon}}{m_s} \cdot 100 \tag{77}$$

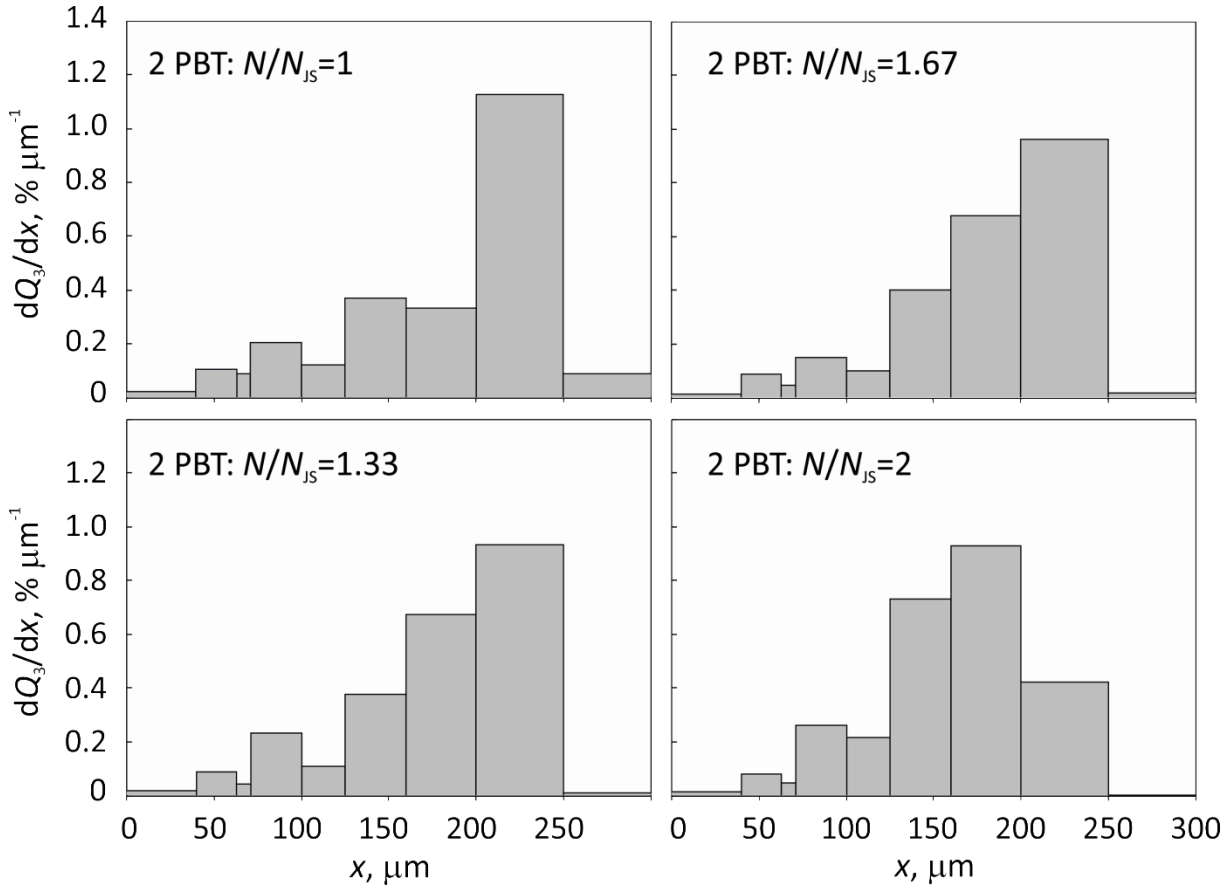
gdje je:

m_{kon} – eksperimentalno dobivena masa kristala [kg], a

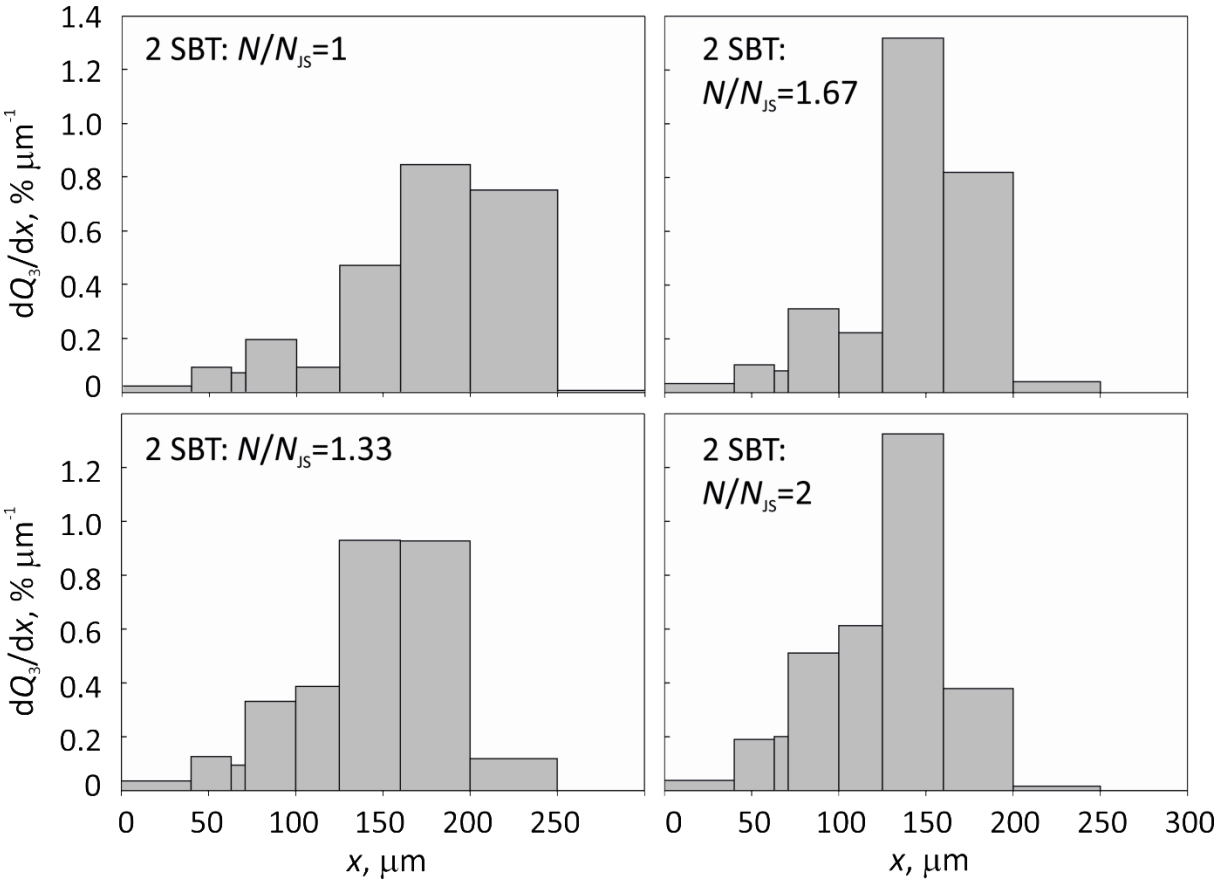
m_s – teorijski dobivena masa kristala [kg] određena prema izrazu (53).

Numeričke vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala, standardne devijacije te iskorištenja na produktu za sve ispitivane procesne parametre su prikazane u tablicama *22*. do *31*.

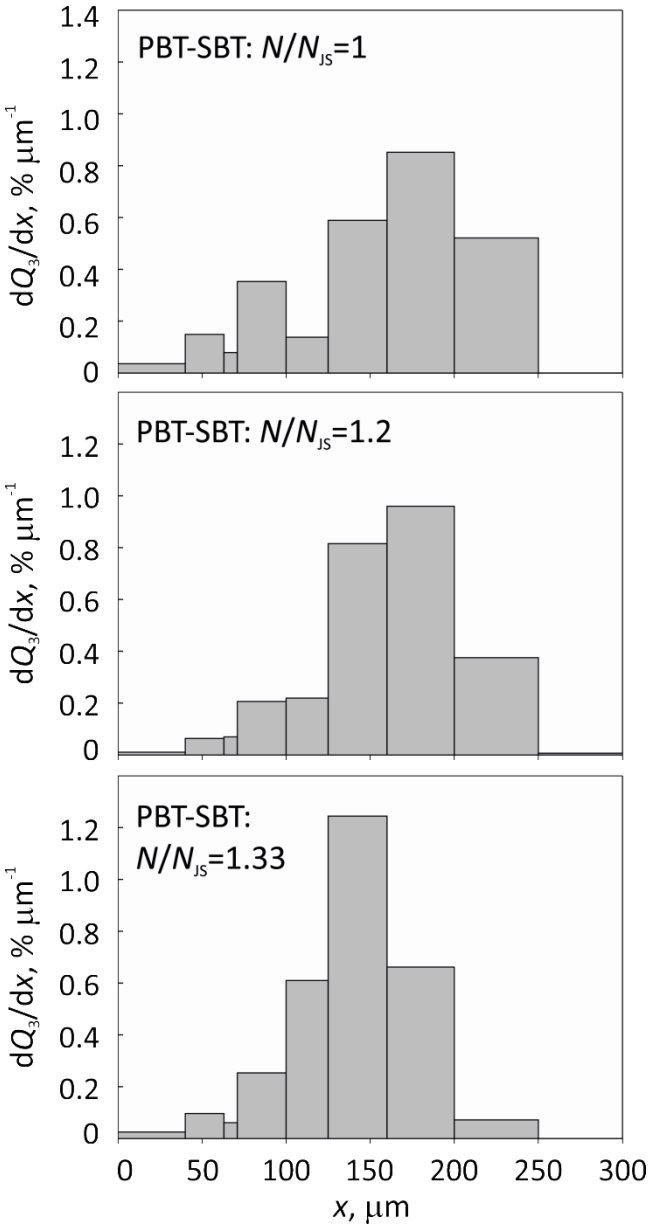
4.9.1. Utjecaj brzine vrtnje na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa



Slika 153. Utjecaj brzine vrtnje miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 154. Utjecaj brzine vrtnje miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama SBT miješalima.



Slika 155. Utjecaj brzine vrtnje miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

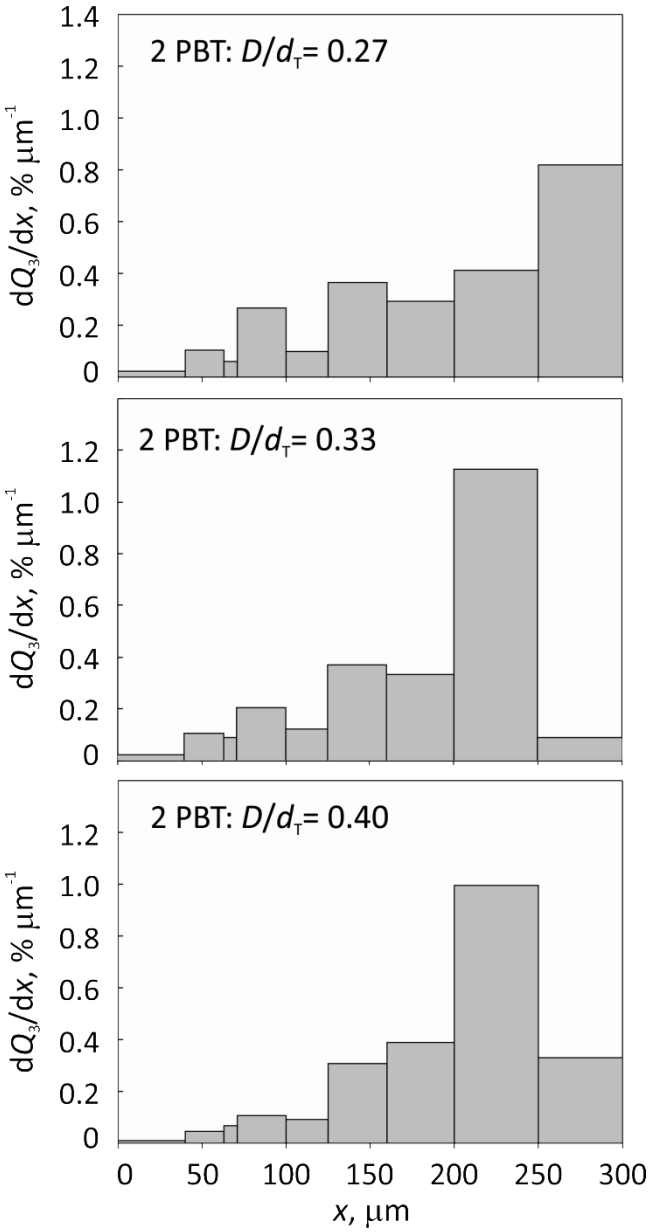
Tablica 22. Vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala boraksa i standardne devijacije pri različitim brzinama vrtnje miješala.

	PBT-PBT		SBT-SBT		PBT-SBT	
N/N_{JS}	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm
1.00	196.82	56.47	179.33	47.86	164.65	51.71
1.20	/	/	/	/	165.50	42.60
1.33	184.09	49.62	147.93	42.44	143.11	36.99
1.67	187.46	47.13	145.36	37.13	/	/
2.00	165.33	45.04	128.78	37.23	/	/

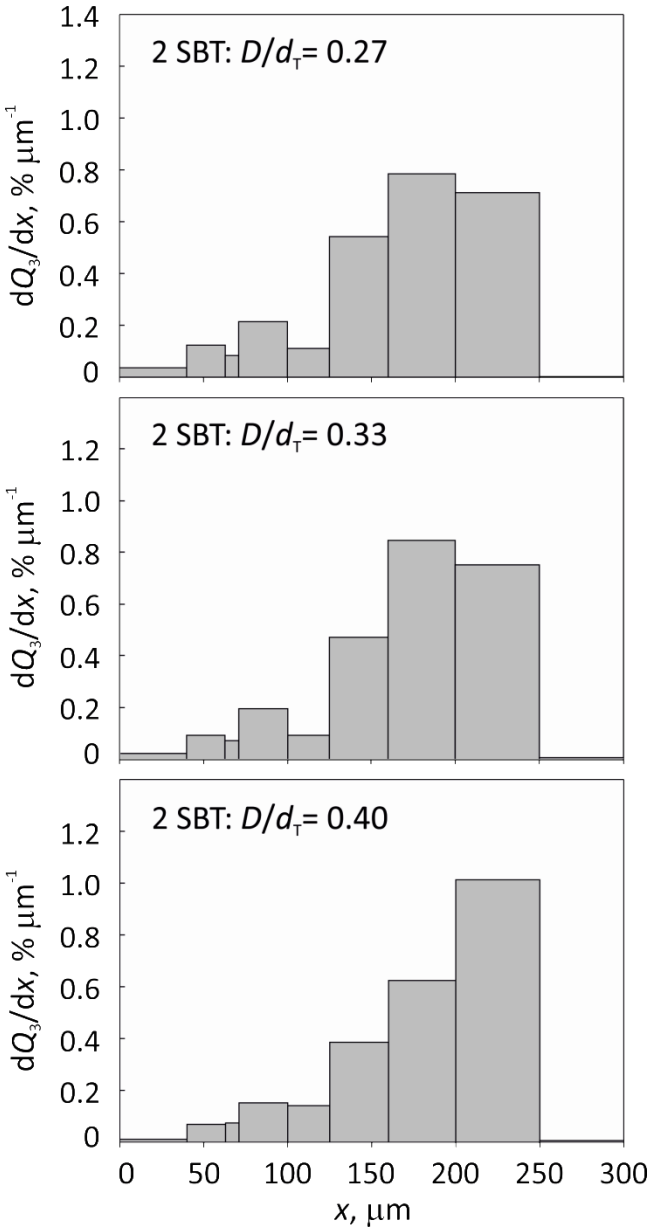
Tablica 23. Vrijednosti prinosa dobivenih pri različitim brzinama vrtnje miješala.

	PBT-PBT	SBT-SBT	PBT-SBT
N/N_{JS}	Y, %	Y, %	Y, %
1.00	89.18	90.47	89.89
1.20	/	/	89.40
1.33	89.99	90.13	91.03
1.67	89.42	90.92	/
2.00	90.26	91.31	/

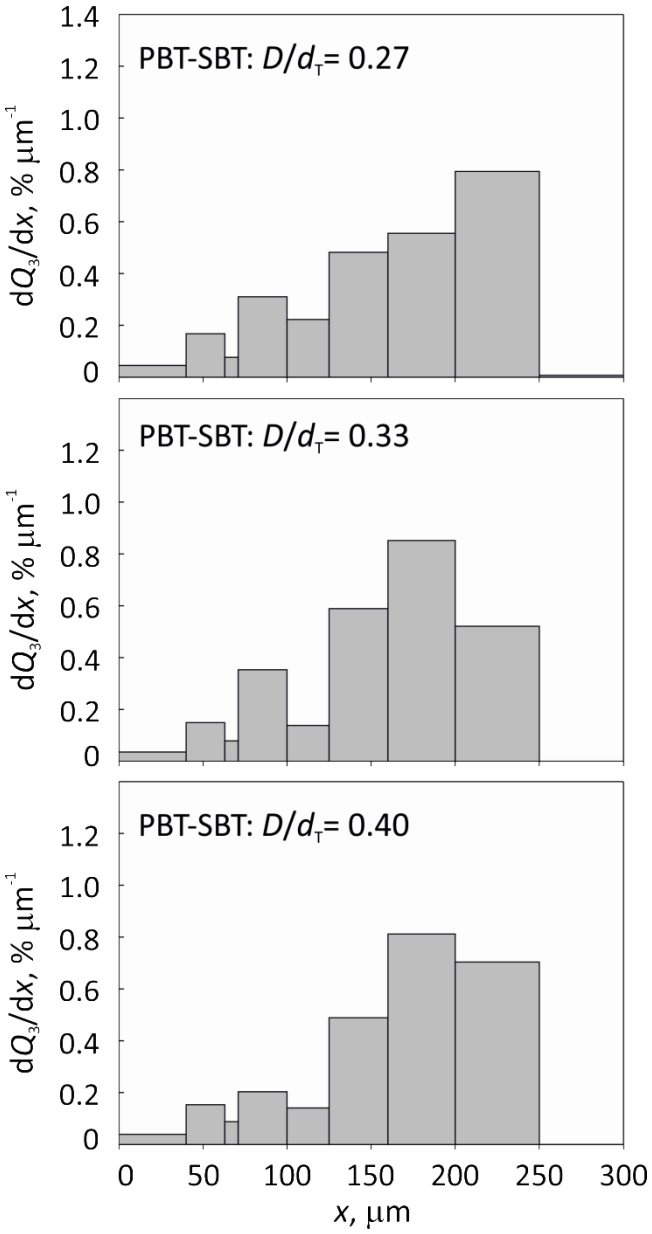
4.9.2. Utjecaj promjera miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa



Slika 156. Utjecaj promjera miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 157. Utjecaj promjera miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama SBT miješalima.



Slika 158. Utjecaj promjera miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

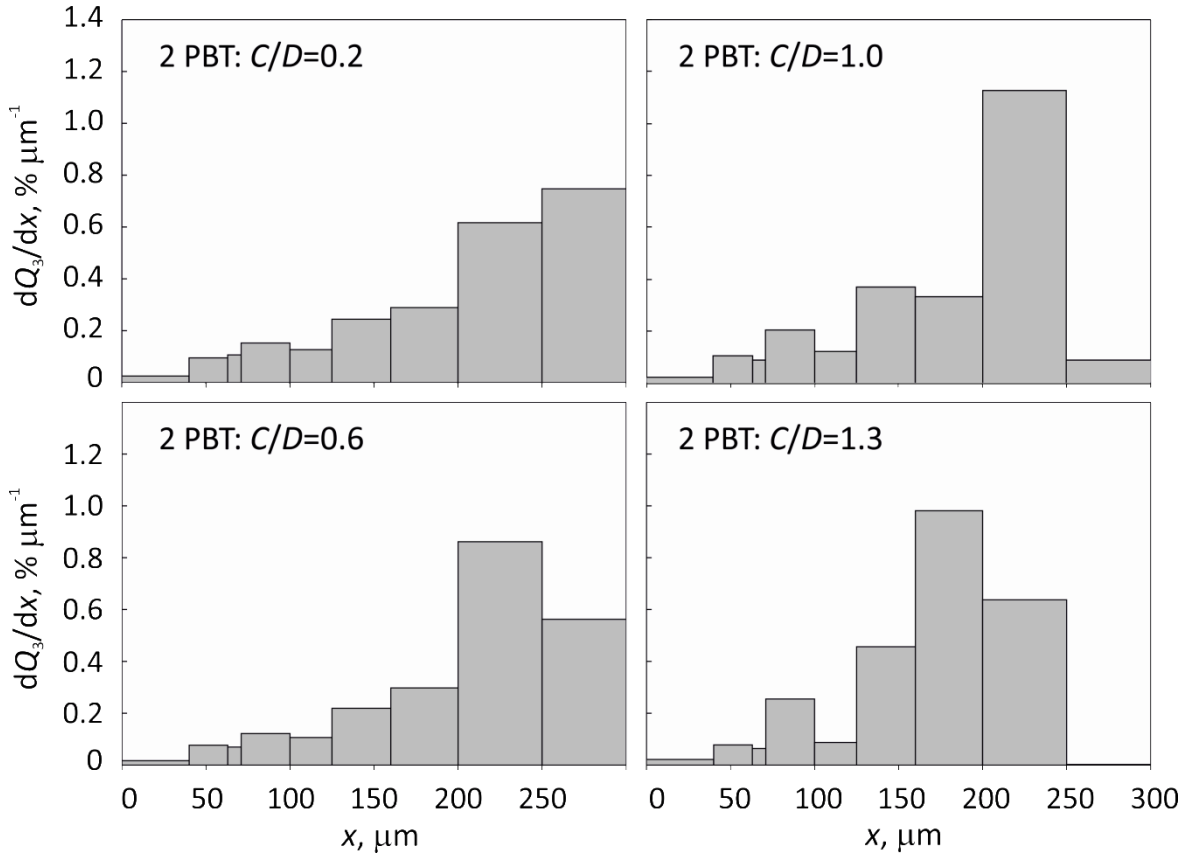
Tablica 24. Vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala boraksa i standardne devijacije pri različitm promjerima miješala.

	PBT-PBT		SBT-SBT		PBT-SBT	
D/d_T	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm
0.27	209.34	70.16	174.54	50.73	171.05	56.86
0.33	196.82	56.47	179.33	47.86	164.65	51.71
0.40	206.95	51.50	188.06	46.76	173.70	51.69

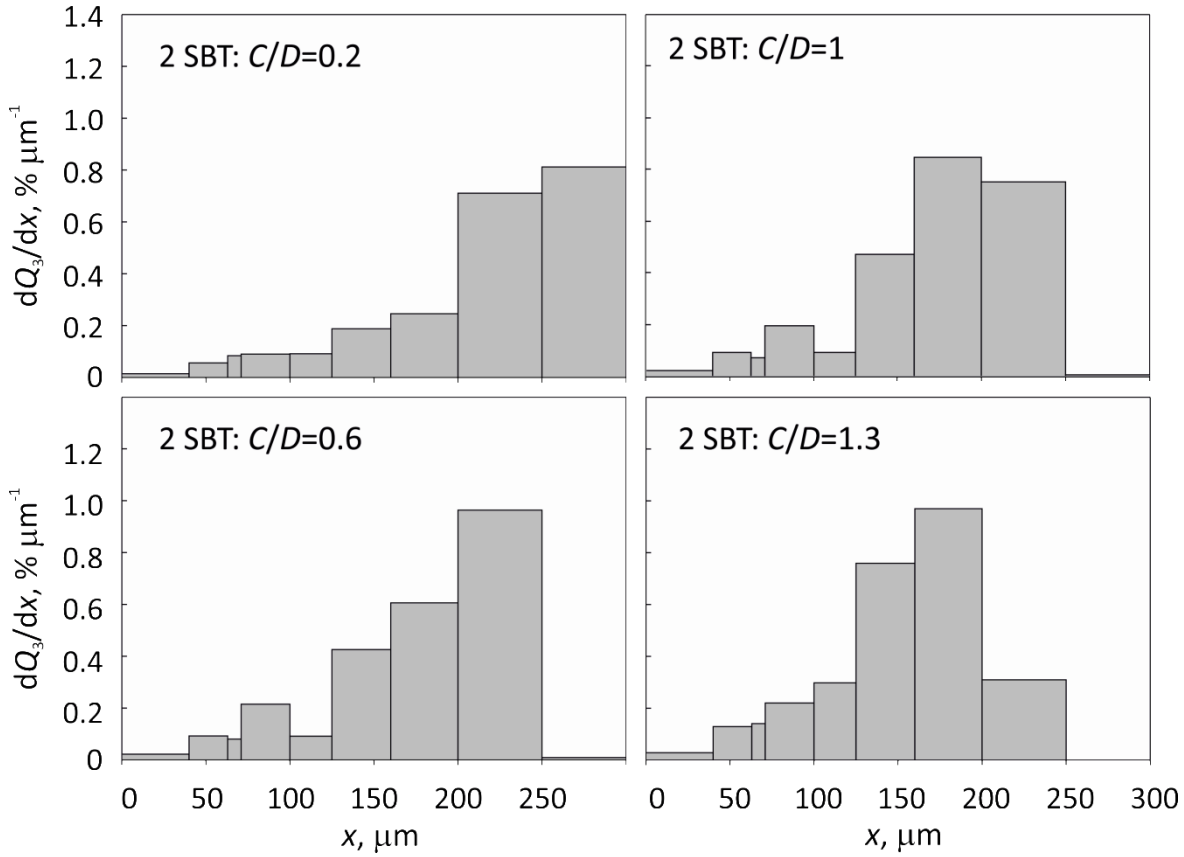
Tablica 25. Vrijednosti prinosa dobivenih pri različitim promjerima miješala.

	PBT-PBT	SBT-SBT	PBT-SBT
D/d_T	Y, %	Y, %	Y, %
0.27	92.29	90.79	86.87
0.33	89.18	90.47	89.89
0.40	83.81	88.42	87.62

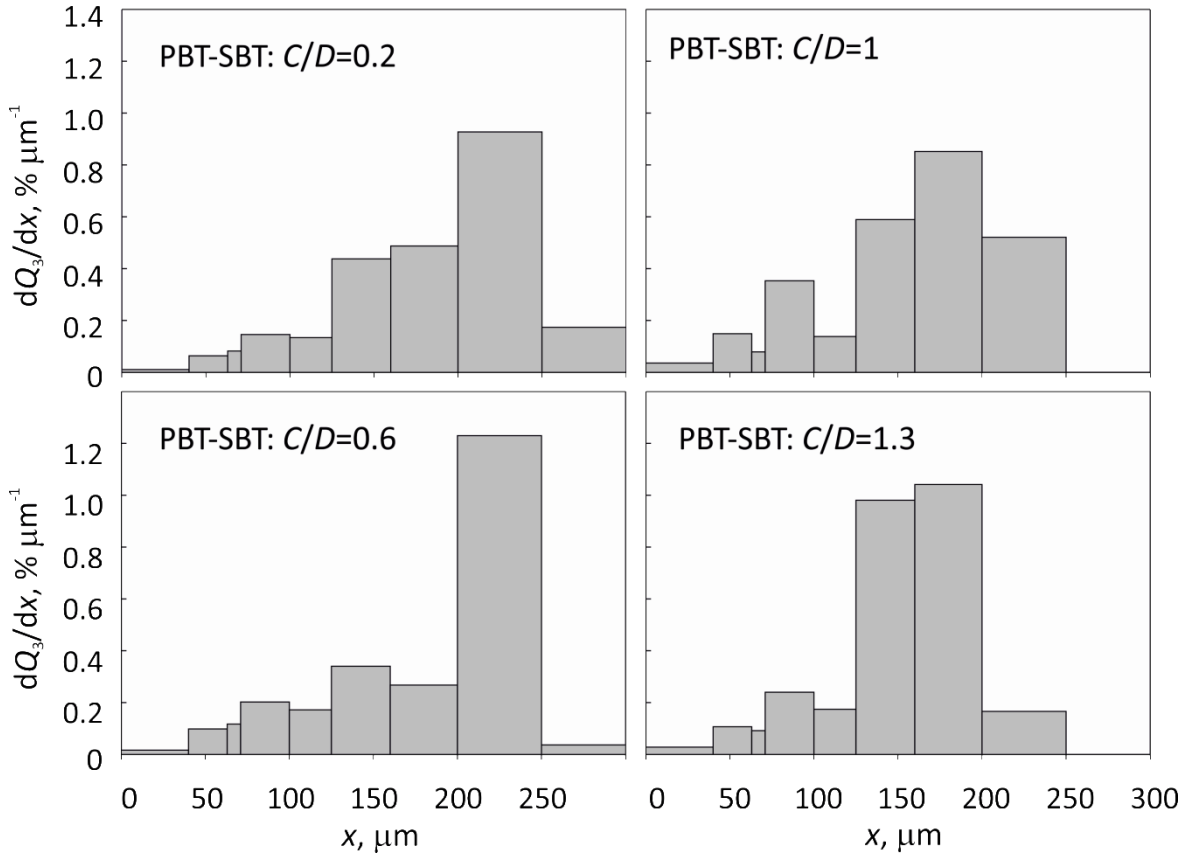
4.9.3. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa



Slika 159. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 160. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama SBT miješalima.



Slika 161. Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

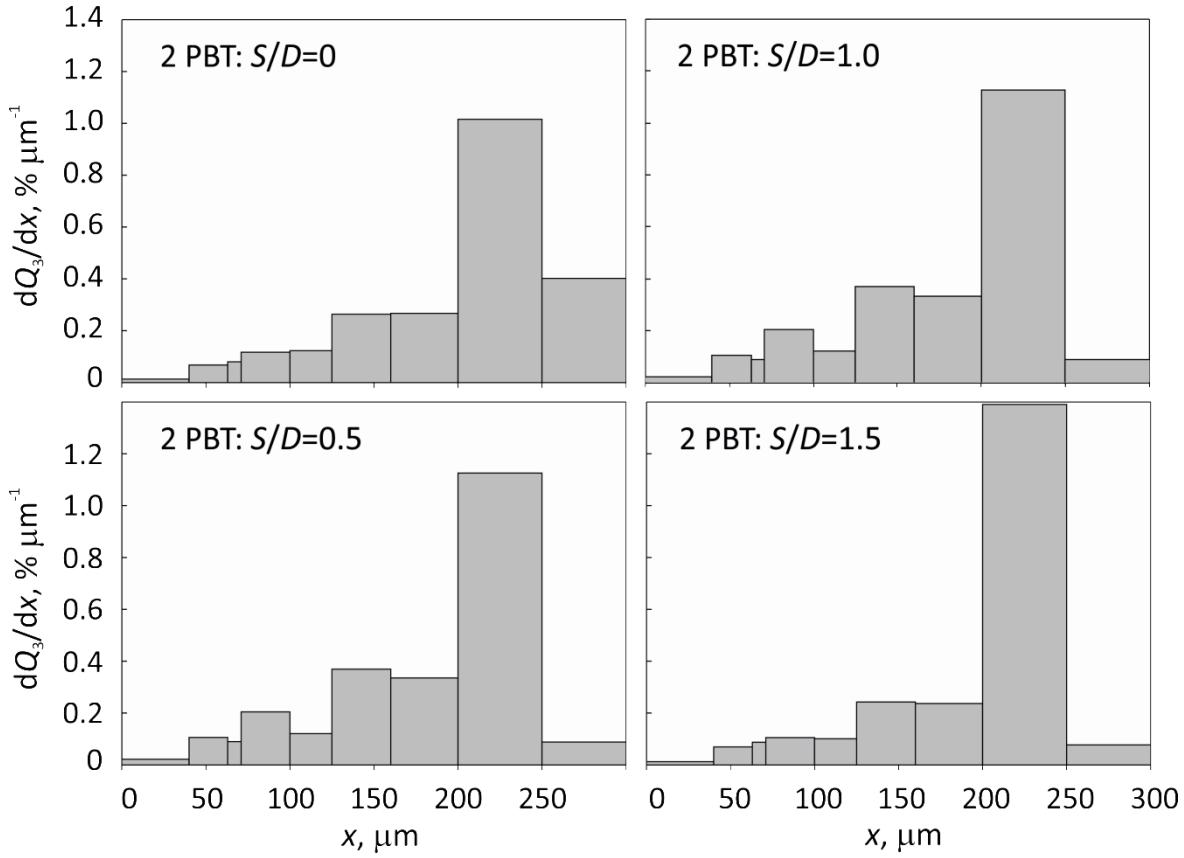
Tablica 26. Vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala boraksa i standardne devijacije pri različitm udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.

	PBT-PBT		**SBT-SBT**		**PBT-SBT**	
C/D	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm
0.2	214.43	64.83	224.7	57.13	193.81	52.10
0.6	214.08	57.73	184.2	50.33	191.45	53.25
1.0	196.82	56.47	179.33	47.86	164.65	51.71
1.3	175.71	47.02	159.07	45.79	155.64	40.90

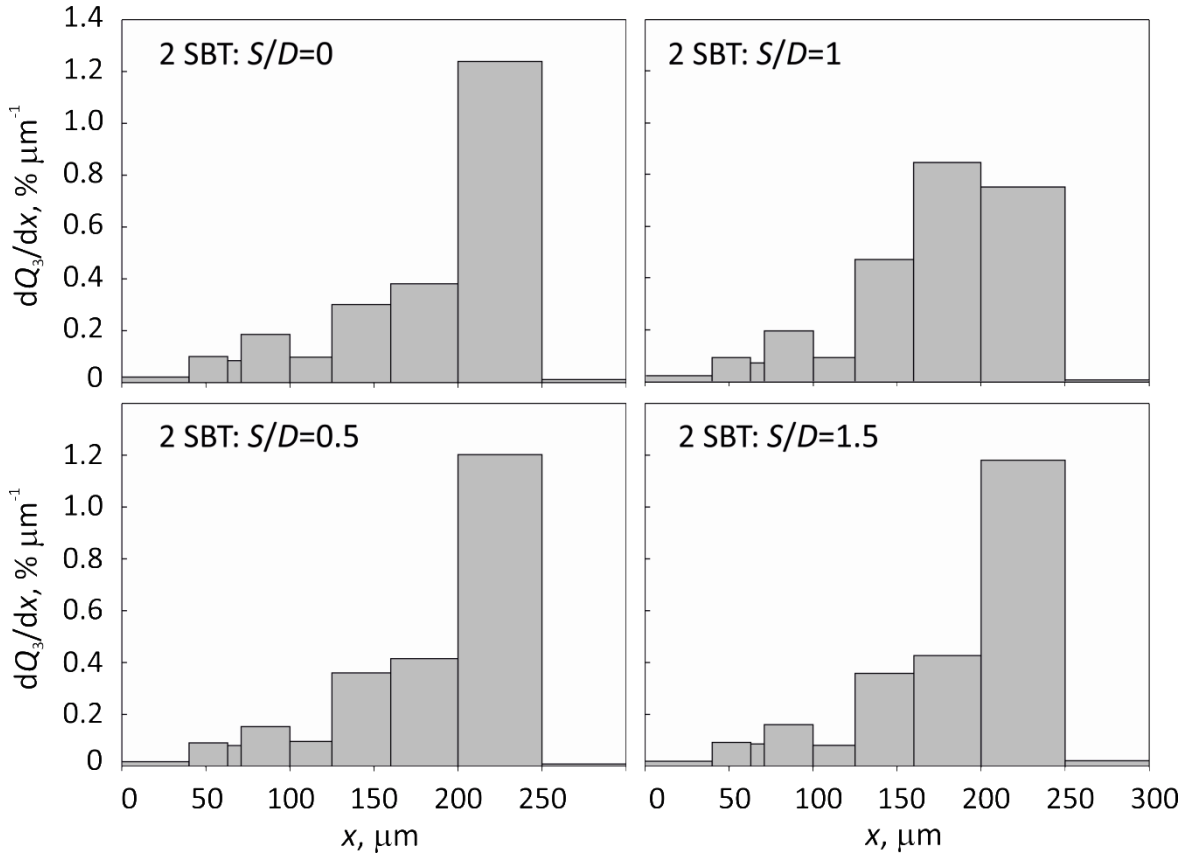
Tablica 27. Vrijednosti prinosa dobivenih pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna kristalizatora.

	PBT-PBT	**SBT-SBT**	**PBT-SBT**
C/D	***Y*, %**	***Y*, %**	***Y*, %**
0.2	87.68	87.08	84.97
0.6	87.94	89.50	87.37
1.0	89.18	90.47	89.89
1.3	88.84	89.57	89.64

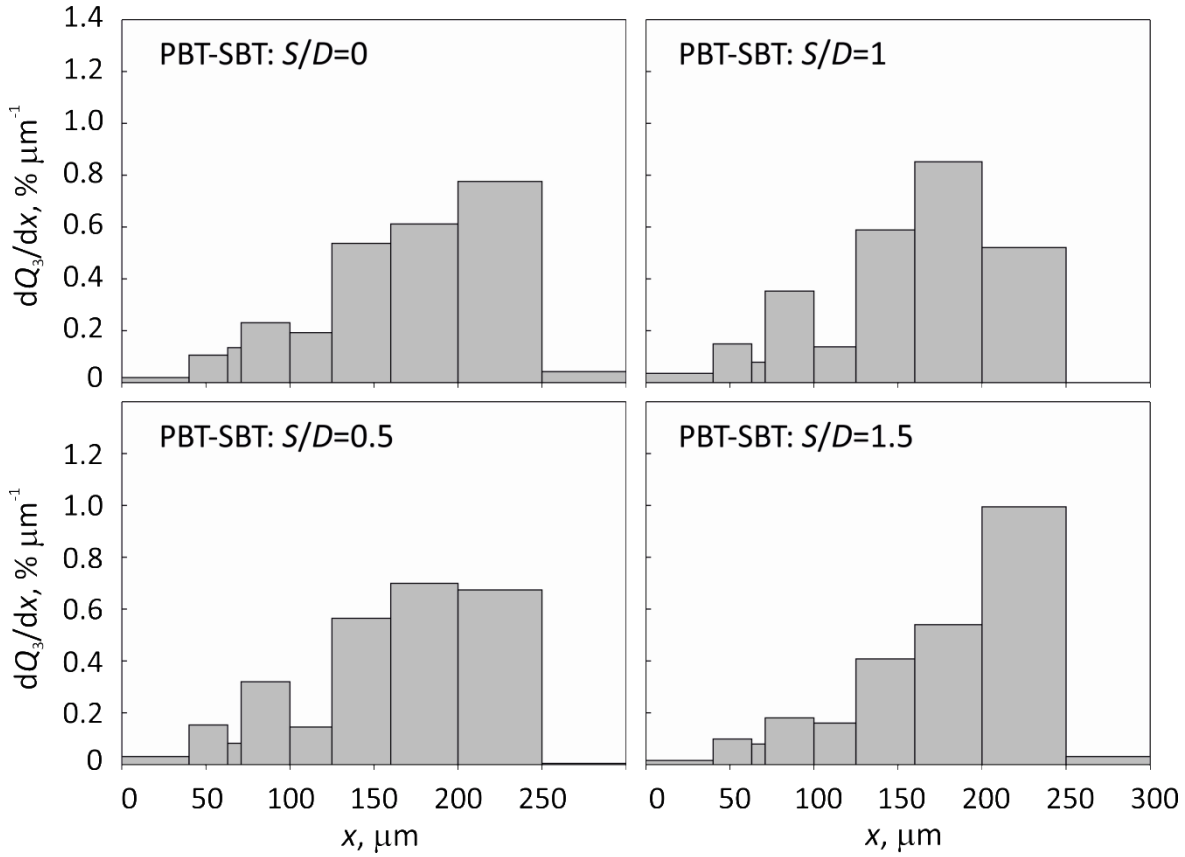
4.9.4. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa



Slika 162. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 163. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama SBT miješalima.



Slika 164. Utjecaj međusobne udaljenosti miješala na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

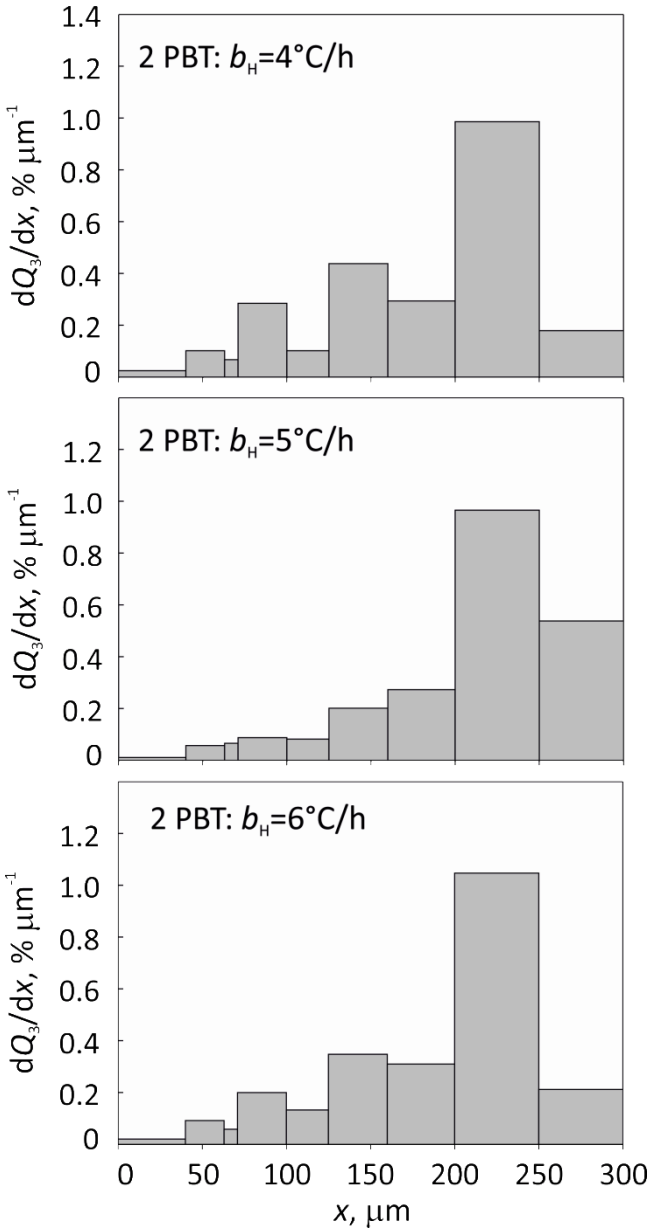
Tablica 28. Vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala boraksa i standardne devijacije pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

	PBT-PBT		SBT-SBT		PBT-SBT	
S/D	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm
0.0	209.59	54.94	192.60	50.80	177.23	52.86
0.5	191.68	54.49	192.41	48.91	169.49	53.40
1.0	196.82	56.47	179.33	47.86	164.65	51.71
1.5	203.65	46.79	192.35	49.65	186.16	50.88

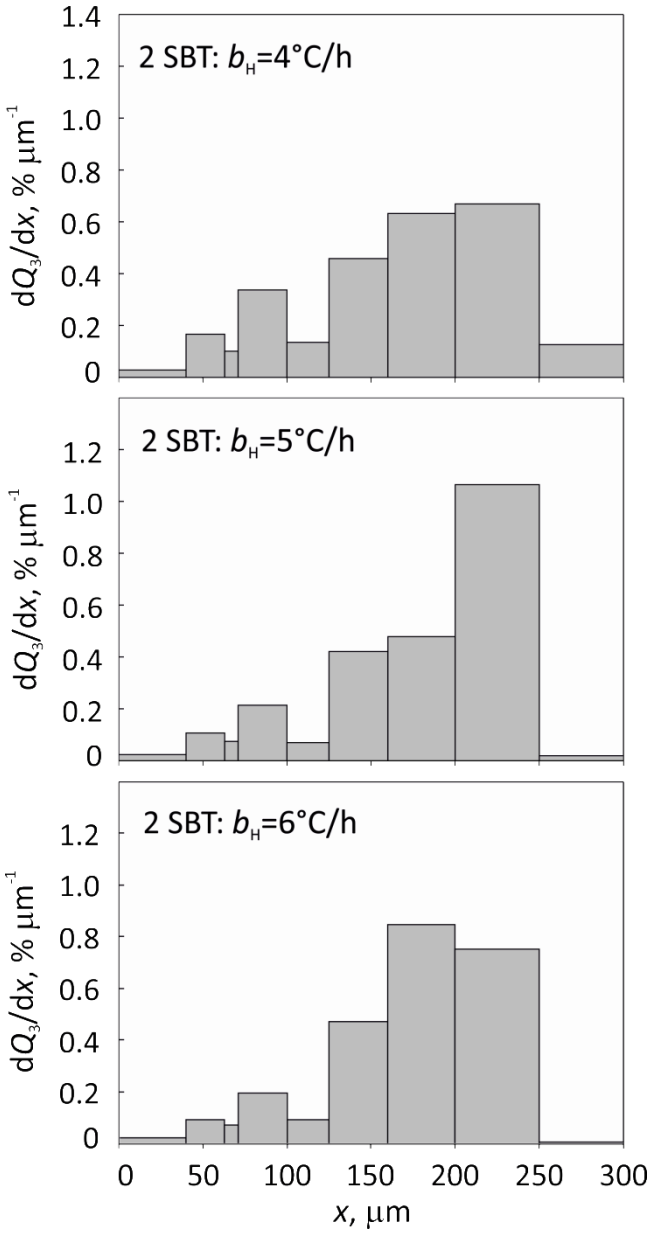
Tablica 29. Vrijednosti prinosa dobivenih pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala.

	PBT-PBT	SBT-SBT	PBT-SBT
S/D	***Y*, %**	***Y*, %**	***Y*, %**
0.0	84.65	90.81	82.54
0.5	88.63	90.56	89.86
1.0	89.18	90.47	89.89
1.5	89.15	89.22	86.92

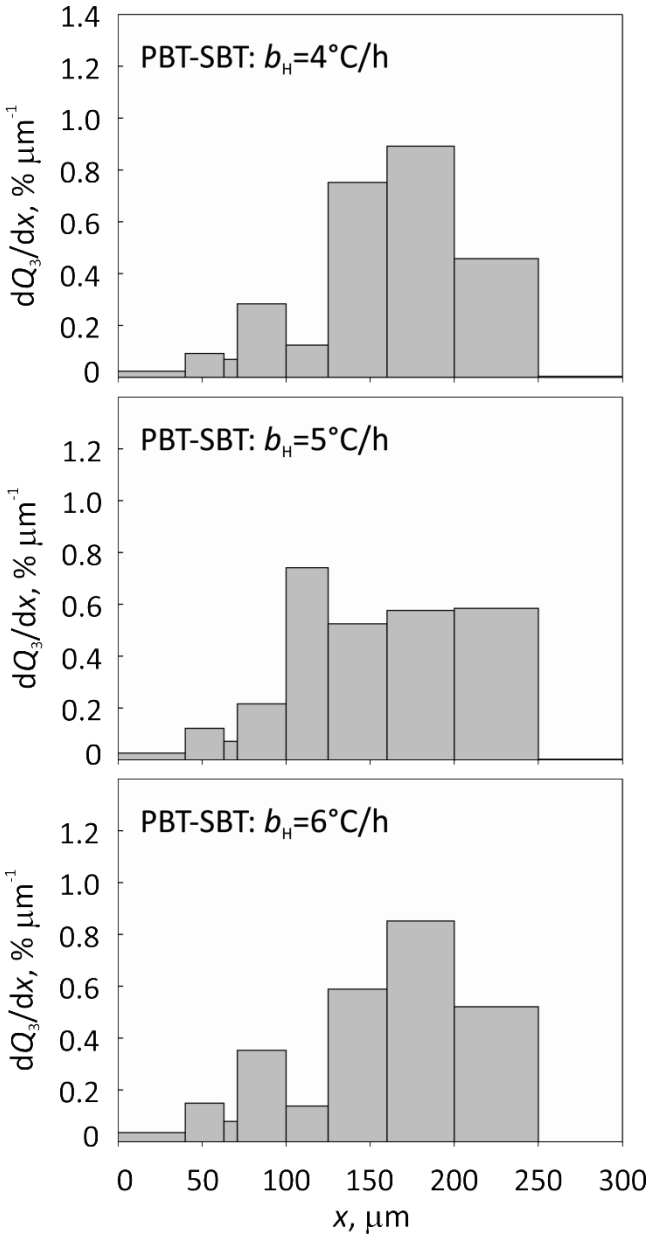
4.9.5. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta kristalizacije boraksa



Slika 165. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama PBT miješalima.



Slika 166. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s dvama SBT miješalima.



Slika 167. Utjecaj brzine hlađenja matične otopine na raspodjelu veličina kristala finalnog produkta u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala.

Tablica 30. Vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala boraksa i standardne devijacije pri različitim brzinama hlađenja.

	PBT-PBT		SBT-SBT		PBT-SBT	
b_H, °C/h	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm	x_{sr}, μm	σ, μm
4	190.23	58.98	175.86	59.23	165.87	46.79
5	217.87	52.77	186.96	51.75	162.02	52.41
6	196.82	56.47	179.33	47.86	164.65	51.71

Tablica 31. Vrijednosti prinosa dobivenih pri različitim brzinama hlađenja.

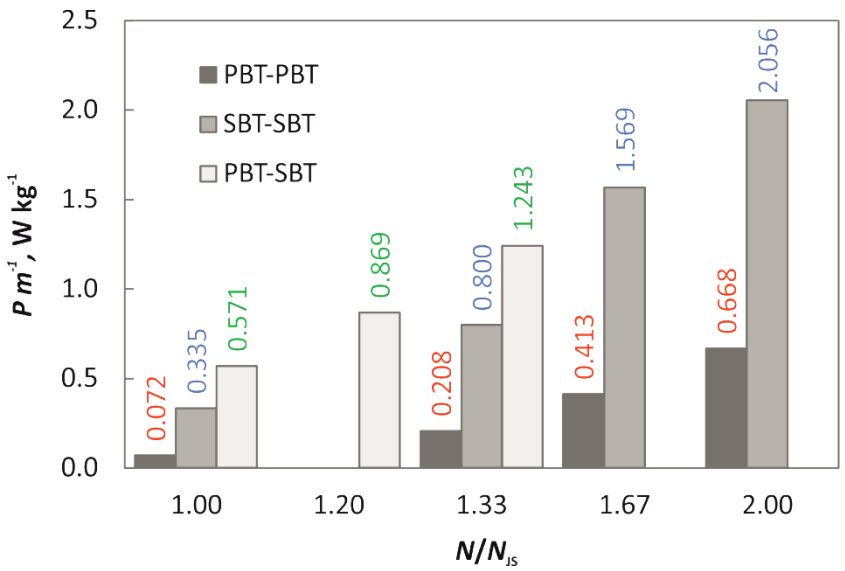
	PBT-PBT	SBT-SBT	PBT-SBT
b_H, °C/h	Y, %	Y, %	Y, %
4	87.46	90.82	81.46
5	87.55	89.06	89.22
6	89.18	90.47	89.89

4.10. Analiza utroška snage miješanja

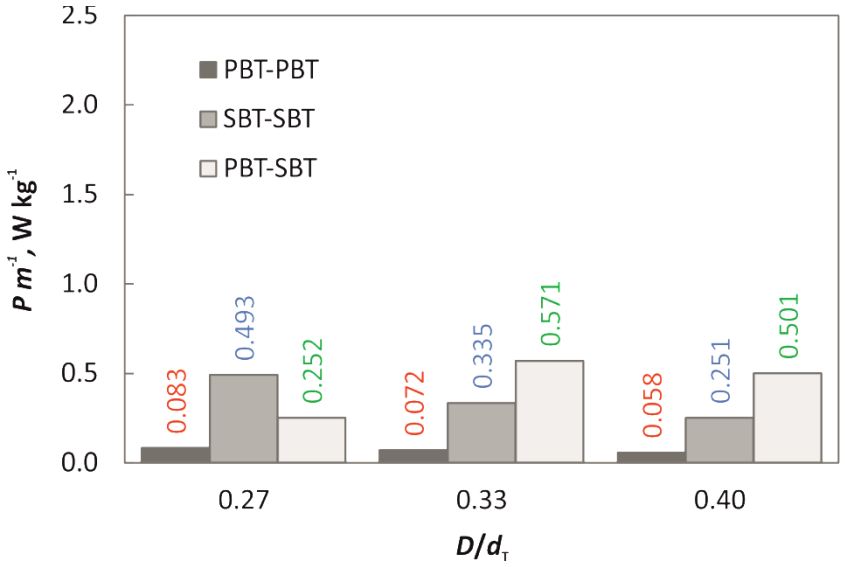
Kako bi se u dobio potpuniji uvid u utjecaj koji miješanje ima na proces šaržne kristalizacije, provedena je i analiza utroška snage.

Utrošak snage je određen na temelju podataka o zakretnom momentu, brzini vrtnje miješala te masi suspenzije, korištenjem izraza (68), a prema metodi koja je detaljno opisana u poglavlju 3.2.2.5. Masa suspenzije je određena iz volumena i gustoće otopine. S obzirom na to da se vrijednost gustoće otopine ne mijenja bitno s promjenom temperature u proračunu je korištena vrijednost gustoće otopine pri temperaturi zasićenja.

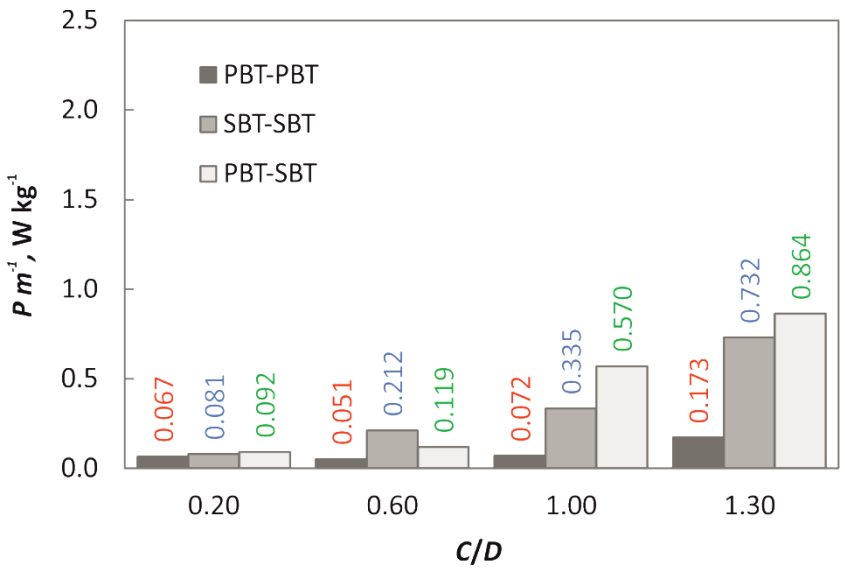
Rezultati ovog ispitivanja, iskazani kao omjer snage i mase suspenzije koja se miješa, *P/m*, su prikazani na slikama *168.* do *171*. za sve ispitivane uvjete provedbe procesa.



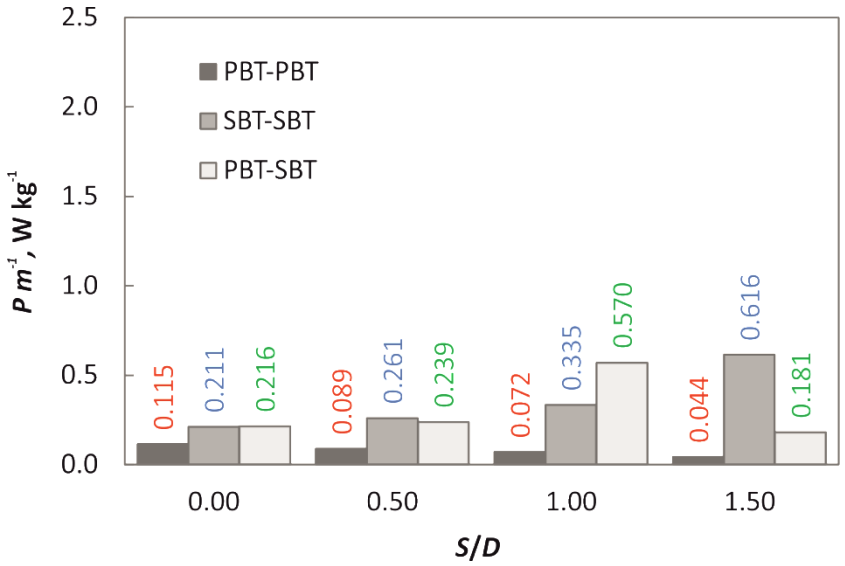
Slika 168. Utrošak snage miješanja u sustavu s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala u ovisnosti o brzini vrtnje miješala.



Slika 169. Utrošak snage miješanja u sustavu s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala u ovisnosti o promjeru miješala.



Slika 170. Utrošak snage miješanja u sustavu s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala u ovisnosti o udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora.



Slika 171. Utrošak snage miješanja u sustavu s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala u ovisnosti o međusobnoj udaljenosti dvaju miješala.

5. RASPRAVA

Kristalizacija predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije koji se provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste smjese. Primjenjuje se pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje završnog produkta nekog procesa ili kao metoda oporabe vrijednih materijala. Najveća prednost ove separacijske metode je mogućnost dobivanja produkta visoke čistoće i željenih karakteristika uz male energetske troškove[2,19].

Da bi do kristalizacije uopće došlo, nužno je dovesti sustav u stanje prezasićenosti, što je moguće učiniti na nekoliko načina kao npr. hlađenjem, uparavanjem, isoljavanjem, kemijskom reakcijom i slično. Iako se kristalizacija temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije, ona značajno ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira, kao i o uvjetima provedbe samog procesa. Ukoliko se kristalizacija provodi u šaržnom reaktoru s mehaničkim miješanjem, kao što je ovdje slučaj, njezina učinkovitost u znatnoj mjeri ovisi o načinu provedbe operacije miješanja[168, 169].

Uloga miješanja u procesu kristalizacije je višestruka. Na početku procesa, kada je u kristalizatoru prisutna isključivo kapljevita faza, miješanjem ostvareni hidrodinamički uvjeti utječu na ujednačavanje stupnja prezasićenosti matične otopine, kao i na početak nukleacije. Nakon nukleacije, uloga miješanja dobiva i novu dimenziju koja se odnosi na ostvarivanje što veće homogenosti suspenzije nastalih kristala kako bi se intenzivirao prijenos tvari i energije tijekom procesa.

Neodgovarajuće miješanje u kristalizatoru nepovoljno se odražava na konačan rezultat procesa i to najčešće kroz izraženu aglomeraciju i široku raspodjelu veličina finalnog produkta[170]. Nedovoljna upućenost u ovu operaciju se obično "prikriva" prekomjernim izmiješavanjem sustava (tzv. "overmixing"), što se ne mora uvijek negativno odraziti na kvalitetu produkta, ali zato značajno povećava ukupne troškove proizvodnje[171].

Miješanje se najčešće provodi u miješalicama uporabom miješala koje generira gradijente brzine i uzrokuje smična naprezanja, a koja pridonose uspostavljanju

ujednačenosti u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu[78]. Gradijenti brzine i smična naprezanja u fluidu su zapravo posljedica prijenosa mehaničke energije s miješala na okolne elemente fluida koji se zbog primljene energije počnu gibati određenom brzinom. Tako „pobuđeni“ elementi pri prolasku kroz ostatak fluida prenose svoju energiju na susjedne elemente čija je brzina manja, a uslijed čega dolazi do smičnog naprezanja.

U svim uređajima za miješanje se prema tome opažaju dvije pojave. Prva je postojanje *cirkulacijskog*, odnosno *konvekcijskog toka* ukupne mase kapljevine koji sprječava postojanje mirujućih područja te usmjerava masu kapljevine u zonu miješala (tzv. makromjerilo turbulencije). Kakav će ukupni konvekcijski tok biti, ovisit će o tipu miješala koje se koristi pa se tako razlikuju radijalni i aksijalni tok kapljevine. Druga pojava koja se javlja u miješalicama je uspostavljanje područja intenzivnog smičnog naprezanja u neposrednoj blizini miješala koje uzrokuje stvaranje mikrovrtloga (tzv. mikromjerilo turbulencije). Što su dimenzije mikrovrtloga manje, to je *stupanj izmiješanosti* nekog sustava veći.

Mehaničko miješanje se provodi u miješalicama različitih geometrijskih karakteristika. Općenito se standardnom smatra konfiguracija „Rushtonovih“ dimenzija u kojoj se miješanje vrši jednim miješalom (D/d_T=0.33, C/D=1, H/d_T=1). Posljednjih desetljeća su brojna istraživanja provedena upravo u takvom sustavu koji je prikladan za laboratorijska ispitivanja te provedbu procesa u manjem mjerilu. Međutim, kako se u industrijskoj praksi procesi kristalizacije provode u reaktorskim sustavima volumena i do nekoliko desetaka m^3, pri čemu se odstupa od standardnih geometrija reaktora s miješanjem, nameće se potreba uvođenja drugog ili više miješala na zajedničku osovinu. U tom slučaju se značajno povećava kompleksnost hidrodinamičkih zbivanja unutar promatranog reaktorskog sustava što se može direktno odraziti na svaki stupanj procesa kristalizacije, a posljedično i na svojstva finalnog produkta. Odabirom odgovarajućih procesnih parametara uz prikladne geometrijske karakteristike kristalizatora, koji uključuju omjer visine stupca kapljevine i promjera kristalizatora, konfiguracija, broj, veličinu i poziciju korištenih miješala, moguće je dobiti produkt željenih svojstava. Iako je empirijski dokazano da geometrija sustava značajno utječe na finalni produkt procesa kristalizacije, ova problematika do sada nije sustavno

istraživana[168,172-175] zbog čega se kristalizacija često provodi bez detaljnog optimiziranja hidrodinamičkih uvjeta. Upravo ta činjenica predstavlja motivaciju za provedbu ovog istraživanja u kojem je ispitan utjecaj parametara miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u kristalizatorima s dvama miješalima.

Boraks ili dinatrijev tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) je prirodni mineral i sol borne kiseline čije su mogućnosti primjene brojne. U domaćinstvu se koristi kao detergent, sredstvo za čišćenje, fungicid, insekticid, herbicid, dezinfektant i slično, a koristi se i u keramičkoj, staklarskoj, drvnoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji, između ostalog, kao pufer, disperzno sredstvo, fluks za varenje, sredstvo za kontrolu viskoznosti, itd. Za komercijalnu upotrebu se uglavnom dobiva prekristalizacijom iz rude tinkala pri čemu se najčešće koristi postupak šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem[176]. Zbog širokog spektra primjene, boraks i općenito svi boratni spojevi se stoga mogu smatrati spojevima budućnosti jer za njima potražnja konstantno raste te će do 2018. godine doseći proizvodnju od 2.23 Mt/godini[76].

Ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi opisanoj u poglavlju 3.1. čije su osnovne karakteristike prikazane na slici *26*. Eksperimenti su provođeni korištenjem dvaju tipova turbinskih miješala, aksijalnog PBT i radijalnog SBT miješala. Od navedenih tipova miješala formirane su tri različite konfiguracije dvaju miješala: PBT-PBT, SBT-SBT, PBT-SBT. *Geometrijski standardnom* se pri tom smatrala ona čije su karakteristike definirane omjerima: D/d_T=0.33, C/D=1, S/D=1.

Za svaku primjenjenu konfiguraciju miješala ispitan je utjecaj različitih parametara miješanja na kinetiku kristalizacije boraksa i to brzine vrtnje miješala (N/N_{JS}), promjera miješala (D/d_T), udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora (C/D) te međusobne udaljenosti dvaju miješala na zajedničkoj osovini (S/D). S obzirom na to da se kristalizacija provodila kontroliranim hlađenjem, ispitan je i utjecaj brzine hlađenja matične otopine (b_h).

Prije provedbe ovih eksperimenata bilo je potrebno provesti **preliminarna ispitivanja** koja su sastojala od određivanja stanja potpune suspenzije te određivanja vremena homogenizacije.

Određivanje *stanja potpune suspenzije* je bilo neophodno zbog definiranja uvjeta provedbe procesa, odnosno definiranja minimalne brzine vrtnje miješala koja osigurava stanje potpune suspenzije - N_{JS}, a pri kojoj će se kristalizacija provoditi. Ova brzina je određena korištenjem kriterija 0.9*H* (Einenkel i Mersmann) prema metodi detaljno opisanoj u poglavlju 3.2.1.1. Tako određena minimalna brzina je istovremeno zadovoljavala i Zwieteringov kriterij za određivanje stanja potpune suspenzije. Rezultati ovih mjerenja su prikazani na slikama *41.* do *43*.

Drugi dio preliminarnih mjerenja se odnosio na određivanje *vremena homogenizacije* s ciljem utvrđivanja efikasnosti provedbe operacije miješanja. Vrijeme homogenizacije je određeno u kristalizatoru definiranih dimenzija (slika *28*.) pri svim ispitivanim parametrima miješanja, prema metodi opisanoj u poglavlju 3.2.1.2. Rezultati ovih mjerenja su iskazani u bezdimenzijskom obliku, kao umnožak brzine vrtnje miješala, *N* i vremena homogenizacije, t_m. Vrijednost ove veličine govori o intenzitetu cirkulacije u ispitivanom sustavu. Ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije svih triju ispitivanih konfiguracija miješala o ispitivanim parametrima miješanja je prikazana na slikama *44*. do *47*.

Nakon provedbe preliminarnih ispitivanja definirani su uvjeti provedbe šaržne kristalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja te su navedeni u tablici *5.*

Provedba šaržne kristalizacije boraksa započinjala je pripremom zasićene otopine boraksa na 30 °C, što je detaljno opisano u poglavlju 3.2.2., nakon čega je ista hlađena do 14°C zadanom brzinom hlađenja. Tijekom procesnog vremena kontinuirano su praćene temperatura otopine, potencijal *Na*-ISE, brzina vrtnje miješala te zakretni moment na osovini miješala. Primjenom potenciometrijske metode, a na temelju podataka o potencijalu ion selektivne elektrode i temperaturi otopine, određivana je koncentracija matične otopine. Postupak određivanja koncentracije ovom jednostavnom, brzom i pouzdanom metodom je detaljno opisan u poglavlju 3.2.1.4.

Odabrana potenciometrijska metoda je omogućila kontinuirano praćenje koncentracije, nužno za definiranje kinetike kristalizacije, te konačno, njezino prikazivanje u ovisnosti o temperaturi za sve ispitivane uvjete provedbe procesa. S početkom izdvajanja čvrste faze iz matične otopine, tj. pojavom nukleacije, u matičnoj

otopini dolazi do bitnih koncentracijskih promjena koje su direktan odraz intenziteta izdvajanja čvrste faze iz otopine. Spomenute promjene se tijekom kristalizacijskog procesa obično izražavaju pomoću apsolutne prezasićenosti otopine. Ovu vrijednost, koja zapravo predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije bilo je moguće u svakom trenutku izračunati primjenom izraza (3).

U procesu šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem, **razina prezasićenosti u sustavu** se temelji na bilanci koja obuhvaća njeno nastajanje, odnosno akumulaciju i potrošnju. Ovisnosti apsolutne prezasićenosti otopine o procesnom vremenu za sve ispitivane uvjete provedbe kristalizacije boraksa su prikazane na slikama *48.* do *62.* Na grafovima je vidljivo da je općeniti oblik krivulje Δc-t istovjetan. Tijekom provedbe kristalizacije vrijednost prezasićenosti otopine linearno raste, doseže svoj maksimum te pada. Općenito je poznato da je u sustavima s hlađenjem, nastajanje, odnosno rast prezasićenosti, određen brzinom hlađenja i topljivošću soli, dok njezina potrošnja ovisi o brzini nukleacije te brzini rasta kristala[177]. Ono u čemu se te krivulje razlikuju su vrijednosti maksimuma koji ukazuju na početak nukleacije.

Nukleacija je prvi korak u izdvajanju čvrste faze iz homogene matične otopine. Mehanizam kojim ona započinje te brzina kojom se odvija značajno se odražavaju na rast nastalih nukleusa, a samim time i na svojstva kristalnog produkta. U svrhu određivanja brzine nukleacije te definiranja nukleacijskog mehanizma pri svim ispitivanim uvjetima provedbe procesa kristalizacije, bilo je neophodno odrediti širinu metastabilne zone otopine, čija vrijednost direktno određuje kinetiku nukleacije.

Metastabilna zona predstavlja područje prezasićenosti u kojem neće doći do nukleacije. Može se, prema izrazu (9), izraziti kao maksimalno postignuto pothlađenje - ΔT_{max} ili pak, prema izrazu (10), kao maksimalno postignuta prezasićenost – Δc_{max}. S obzirom na to da širina metastabilne zone značajno ovisi o procesnim uvjetima, u ovom radu je sagledan utjecaj parametara miješanja kao i brzine hlađenja u sustavima s dvama miješalima na ovu veličinu. Širina metastabilne zone je ovdje izražena kao Δc_{max}, a određena je postupkom detaljno opisanim u poglavlju 3.2.2.1. Eksperimentalni rezultati ovisnosti širine metastabilne zone o parametrima miješanja su prikazani na slikama *63.* do *74.*, dok su oni koji se odnose na ovisnost o brzini hlađenja matične otopine prikazani na slikama *75.* do *77.* Kako ova veličina značajno ovisi o stupnju turbulencije u

kristalizatoru, na navedenim slikama su istovremeno prikazane i vrijednosti Reynoldsove značajke.

Utjecaj brzine vrtnje miješala (N/N_{JS}) na širinu metastabilne zone otopine boraksa je ispitan pri četiri različite brzine vrtnje miješala, definirane omjerom N/N_{JS} u intervalu od 1 do 2. Potrebno je napomenuti da je prilikom provedbe eksperimenata s PBT-SBT konfiguracijom najveća brzina vrtnje miješala iznosila N/N_{JS}=1.33, jer je daljnje povećavanje brzine vrtnje uzrokovalo intenzivnu aeraciju, nepoželjnu u ovakvim sustavima.

Ukoliko se promotre rezultati ovisnosti Δc_{max} o brzini vrtnje miješala (slika *63.* do *65.*), razvidno je kako kod svih ispitivanih konfiguracija miješala, a uslijed povećanja brzine vrtnje, dolazi do sužavanja metastabilne zone.

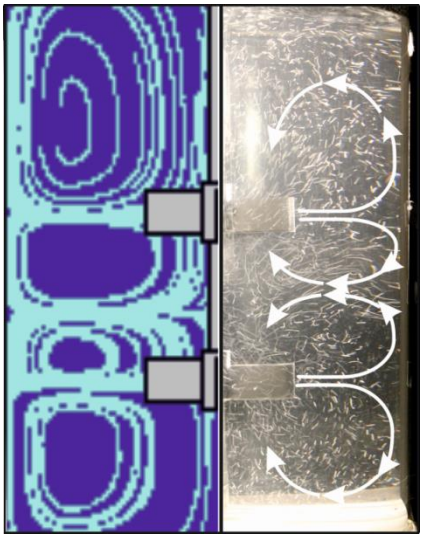
Ovo sužavanje se u sustavima u kojima je barem jedno, od dvaju korištenih, bilo PBT miješalo (PBT-PBT, PBT-SBT), odvija do N/N_{JS}≥1.33 nakon čega širina metastabilne zone postaje konstantna, odnosno daljnje povećavanje brzine vrtnje (*Re*>47 000) ne utječe na ovu veličinu.

Povećanje N/N_{JS} u sustavu s dvama SBT miješalima također dovodi do sužavanja metastabilne zone, ali, za razliku od sustava s dvama PBT miješalima, suženje se ovdje postiže postupno. Općenito, dobiveni rezultati su u skladu s literaturnim navodima[178-180] prema kojima viši stupanj turbulencije u sustavu uzrokuje sužavanje metastabilne zone. Ovakav, dobro poznati efekt pretpostavlja kako veći stupanj turbulencije povećava vjerojatnost sudara, odnosno kontaktiranja otopljenih molekula koje će tako formirati nukleus kritične veličine, presudan za početak nukleacije[34]. Međutim, svojevrsno odstupanje od navedenog pravila uočava se u sustavu s dvama SBT miješalima u kojem je metastabilna zona, pri svim omjerima N/N_{JS}, bila primjetno šira od one kod ostalih ispitivanih konfiguracija, unatoč izrazito visokoj vrijednosti *Re*. Ovakav rezultat je očito posljedica hidrodinamičkih uvjeta u sustavu koji nisu samo produkt intenziteta turbulencije izraženog Reynoldsovom značajkom, već i intenziteta ukupnog konvekcijskog toka te strukture toka kapljevine (makromjerila turbulencije), kao i smičnog naprezanja uzokovanog djelovanjem miješala (mikromjerila turbulencije).

Struktura toka kapljevine u sustavu s dvama miješalima je rezultanta međudjelovanja tokova generiranih od pojedinog miješala. Općenito, ta interferencija tokova, ovisno o parametrima miješanja (kao što su konfiguracija, brzina vrtnje, veličina i pozicija miješala), može rezultirati ili poništavanjem tokova, posljedica čega će biti slabljenje intenziteta sveukupnog konvekcijskog toka kapljevine, ili njihovim superponiranjem, uslijed čega će doći do jačanja konvekcijskog toka kapljevine. Veličina koja će ukazati na prirodu ovog međudjelovanja, a samim time dati uvid u strukturu sveukupnog konvekcijskog toka kapljevine je vrijeme homogenizacije. Naime, vrijeme homogenizacije je približno jednako vremenskom periodu u kojem će kapljevina pet puta opstrujiti sustavom[181,182]. Dakle, iz podataka o Nt_{m} moguće je procijeniti intenzitet ukupnog konvekcijskog toka, odnosno cirkulacije u promatranom sustavu. Eksperimentalni rezultati ovisnosti Nt_{m} o brzini vrtnje miješala za sve tri ispitivane konfiguracije su prikazani slici *44*.

Iz navedenog prikaza je vidljivo da je, u ispitivanom intervalu brzina vrtnje miješala, bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije bilo kraće kada su se koristila dva SBT miješala. Ovakav rezultat ukazuje na činjenicu da je cirkulacija u tom sustavu generalno bolja te implicira da dobivena šira metastabilna zona nije posljedica slabije cirkulacije, već očito mikromjerila turbulencije.

Da bi se dobio potpuniji uvid u hidrodinamička zbivanja u sustavu s dvama SBT miješalima, bilo je potrebno vizualizirati strukturu toka što je izvršeno na dva načina. Simulacijom tokova kapljevine uporabom programskog paketa *Visimix 2000 Turbulent* te fotografiranjem istih. Fotografiranje tokova je provedeno u tamnoj sobi, a sama metoda fotografiranja se temelji na radu Ibrahimove i Nienova iz 1995[183]. Stupac kapljevine u kristalizatoru je bio osvijetljen halogenom lampom, snage 1500 W, pri čemu je svjetlo prolazilo kroz dva paralelna otvora širine 5 mm, dok su svi ostali dijelovi kristalizatora bili zatamnjeni. Kao traser su u ovom slučaju korišteni kristali boraksa prosječne veličine 250 μm, dok je kao kontinuirana faza poslužila otopina boraksa zasićena na 25°C.



Slika 172. Struktura toka kapljevine u sustavu s dvama SBT miješalima pri N/N_{JS}=1, D/d_T=0.33, C/D=1, S/D=1.

Iz simulacije, kao i iz fotografije tokova prikazanih na slici *172.*, uočava se da oba SBT miješala usmjeravaju kapljevinu u radijalnom smjeru. Tok kapljevine je u tom slučaju okarakteriziran velikim radijalnim brzinama, dok je aksijalna komponenta brzine gotovo zanemariva. Pri sudaru kapljevine sa stijenkom kristalizatora, svaki od tokova se dijeli na dva nova toka od kojih jedan struji prema površini, a drugi prema dnu kristalizatora. Na ovaj način se u sustavu s dvama SBT miješalima formiraju četiri kružna toka, od kojih su dva smještena u području između miješala. Iz prikazanih tokova se još uočava da se donji tok gornjeg i gornji tok donjeg miješala ujedinjuju u povratnom radijalnom toku prema osovini. S obzirom na to da je za radijalni tok inače karakteristično intenzivno smično naprezanje, ono će u ovom slučaju, uslijed djelovanja dvaju radijalnih tokova, još dodatno ojačati. S obzirom na navedeno, očito je da je u sustavu s dvama SBT miješalima metastabilna zona šira zbog intenzivnijih smičnih naprezanja koja su djelujući na klastere, onemogućila njihovo udruživanje u nukleus kritične veličine. Samim time je, bez obzira na dobru uzmješanost, početak nukleacije odgođen u usporedbi s druge dvije konfiguracije miješala.

Iz rezultata ispitivanja utjecaja *promjera miješala* (D/d_T) na širinu metastabilne zone, prikazanih na slikama *66.* do *68.*, vidljivo je da smanjenje promjera miješala u odnosu na standardnu konfiguraciju, u svim ispitivanim sustavima, ne rezultira

značajnijom promjenom, dok je proširenje metastabilne zone izraženije kada se koristi miješalo veće od standardnog ($D/d_T \geq 0.33$).

Kod sustava u kojima je PBT miješalo postavljeno kao donje, proširenje je bilo manje izraženo te se može pripisati smanjenju vrijednosti Reynoldsove značajke potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije. S druge strane, u sustavu s dvama SBT miješalima, pri gotovo istom smanjenju *Re*, uočeno je značajno proširenje metastabilne zone što upućuje na promjenu hidrodinamičkih zbivanja unutar promatranog sustava. Kako bi se dobio potpuniji uvid u spomenuta zbivanja, sagledana je ovisnost vremena homogenizacije o promjeru miješala. Iz rezultata prikazanih na slici *45.* je vidljivo kako se u sustavu s dvama SBT miješalima s povećanjem promjera miješala Nt_m skraćuje što ukazuje na jačanje sveukupnog konvekcijskog toka kapljevine. Međutim, ako se usporede rezultati dobiveni pri D/d_T=0.40 s onima dobivenim pri geometrijski standardnoj konfiguraciji miješala, može se primjetiti da je, unatoč nešto jačem konvekcijskom toku, intenzitet turbulencije bio niži. Također, za pretpostaviti je da su smična naprezanja u području između dvaju miješala bila izražena, a što je pak, kako je ranije objašnjeno odgodilo početak nukleacije.

Ispitivanja utjecaja brzine vrtnje te promjera korištenih miješala izvršena su pri konstantnoj poziciji miješala na osovini (*C/D*=1, *S/D*=1). Međutim, kao što su brojna istraživanja pokazala[184-186], pozicija dvaju miješala značajno utječe na hidrodinamička zbivanja u inertnom sustavu s mehaničkim miješanjem. Kako se pak ona odražava na proces šaržne kristalizacije boraksa, ispitano je u ovom radu. Pozicija miješala je ispitivana sagledavanjem utjecaja udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora, izražene omjerom *C/D*, te međusobne udaljenosti dvaju miješala na zajedničkoj osovini, izražene omjerom *S/D*.

Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora (*C/D*) je ispitan pri četiri različite pozicije miješala u rasponu omjera *C/D* od 0.2 do 1.3 pri čemu je međusobna udaljenost dvaju miješala, kao i brzina vrtnje te promjer miješala zadržan konstantan (S/D=1, N/N_{JS}=1, D/d_T=0.33). Iz eksperimentalno dobivenih rezultata ovisnosti širine metastabilne zone o omjeru *C/D (*slike *69.* do *71.*) vidljivo je kako se kod svih ispitivanih konfiguracija širina metastabilne zone značajno razlikuje, iako je trend promjene Reynoldsove značajke sličan. Unatoč prisutnim razlikama, detaljnijom analizom

rezultata može se uočiti kako je najmanja ispitivana udaljenost donjeg miješala od dna (C/D=0.2), kod svih korištenih konfiguracija rezultirala širokim metastabilnim zonama. Naime, pri toj poziciji miješala je došlo do prigušenja toka donjeg miješala, tj. formiran je tzv. divergentni tok. U kombinaciji s najnižim vrijednostima *Re*, od svih ispitivanih u ovom istraživanju, navedeno „prigušenje“ je dovelo do smanjenja intenziteta sveukupnog konvekcijskog toka kapljevine posljedica čega je bio početak nukleacije pri višem stupnju prezasićenosti. S obzirom na to da je opisani efek prisutan pri svim ispitivanim konfiguracijama, može se zaključiti kako ne ovisi o tipu primijenjenog miješala.

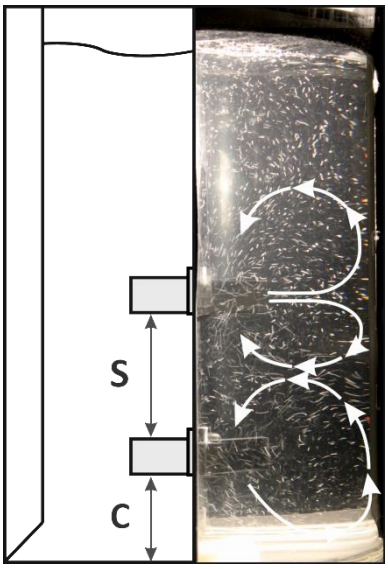
Kod konfiguracije s dvama PBT miješalima, najuža metastabilna zona je postignuta pri standardnoj konfiguraciji (N/N_{JS}=1, D/d_T=0.33, S/D=1). Promatrajući ostale ispitivane pozicije miješala, vidljivo je kako se metastabilna zona širi s promjenom pozicije dvaju miješala, ali kako bi se razumjeli dobiveni rezultati potrebno je analizirati prirodu aksijalnog toka miješala.

Općenito se tok kapljevine ispod PBT miješala može podijeliti na dvije zone. Zonu velikih i zonu manjih manjih brzina kapljevine[187]. Zona velikih brzina predstavlja tzv. primarni cirkulacijski tok (*eng*. primary circulation loop) kojeg PBT miješalo usmjerava prema kutovima kristalizatora. Uslijed prijenosa količine gibanja između primarnog cirkulacijskog toka i okoline koja ga okružuje, u zoni neposredno ispod miješala se formira manji sekundarni tok kapljevine suprotnog smjera (*eng*. reversed loop)[188]. Prisustvo sekundarnog toka su u sustavu s jednim PBT miješalom uočili Kumaresan i Joshi[189] te Bakker i suradnici[190], pri analizi toka ovog miješala metodom laserske doppler anemometrije (LDA).

Kako je već opisano, pozicioniranje miješala bliže dnu kristalizatora dovelo je do prigušenja toka donjeg miješala čime je ograničeno potpuno razvijanje primarnog cirkulacijskog toka. Ovo prigušenje je u sustavu s dvama PBT miješalima prisutno sve do pozicije definirane omjerom C/D≤0.6. Sve to se pak odrazilo na širinu metastabilne zone koja je pri C/D≤0.6 šira od one pri geometrijski standardnoj konfiguraciji. Nadalje, u sustavu s dvama PBT miješalima, udaljavanjem donjeg miješala od dna kristalizatora (C/D>1.0), intenzitet primarnog cirkulacijskog toka slabi, dok se sekundarni širi. Ovo

pak rezultira nešto slabijom izmiješanosti u donjem dijelu stupca kapljevine zbog čega, dolazi do kasnijeg početka nukleacije, odnosno proširenja metastabilne zone.

Ukoliko je u sustavu kao gornje miješalo postavljeno radijalno SBT miješalo, metastabilna zona se sužava s povećanjem udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora, odnosno s povećanjem vrijednosti *Re*. Kod sustava s dvama SBT miješalima je prisutno odstupanje od navedenog trenda pri omjeru C/D=0.6 što ukazuje na promjenu karakteristika toka kapljevine.



Slika 173. Fotografija toka kapljevine u sustavu s dvama SBT miješalima pri N/N_{JS}=1, C/D=0.6, S/D=1.

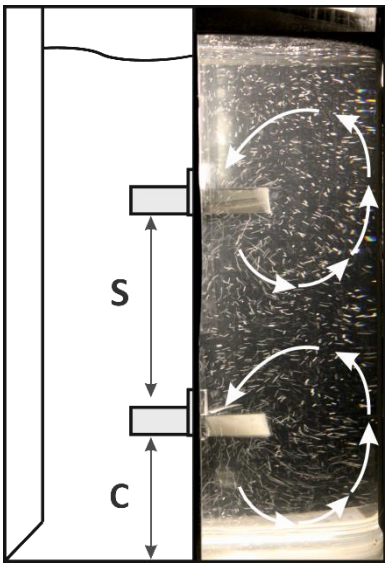
Naime, kada su dva radijalna miješala na zajedničkoj osovini postavljena bliže dnu kristalizatora, dolazi do deformacije toka donjeg miješala koji se zbog blizine dna komprimira te iz radijalnog prelazi u aksijalni. Ovakva promjena toka kapljevine pri pozicioniranju miješala bliže dnu kristalizatora je vidljiva na fotografiji tokova koja je prikazana na slici *173.*, a potvrdila su ju i istraživanja drugih znanstvenika[191-193]. Iz navedene slike je vidljiva naglašena aksijalna komponenta toka donjeg SBT miješala pri omjeru C/D=0.6. Posljedica ovakvog pozicioniranja je smanjenje udjela smičnih naprezanja, a što se u konačnici odrazilo i na širinu metastabilne zone. Ista je u ovom slučaju uža nego što je to slučaj kod ostalih vrijednosti udaljenosti donjeg miješala od

dna kristalizatora. Također, o promjeni toka donjeg miješala svjedoči i činjenica da je vrijednost širine metastabilne zone pri ovoj poziciji bliska onoj dobivenoj u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri C/D=1.0.

Konačno, ukoliko se usporede odnosi širina metastabilne zone i omjera C/D u SBT-SBT i PBT-SBT sustavima, vidljivo je kako se metastabilna zona značajnije sužava kod sustava s PBT-SBT konfiguracijom. Ovakvi rezultati su posljedica kako nepovoljnog djelovanja smičnog naprezanja na formiranje kritičnog nukleusa, tako i nižeg intenziteta turbulencije ostvarenog u sustavu s dvama radijalnim miješalima.

Drugi ispitivani parametar vezan uz poziciju miješala je *međusobna udaljenost dvaju miješala*, koja je u ovom radu izražena omjerom S/D. Rezultati ispitivanja ovisnosti širina metastabilne zone svih triju ispitivanih konfiguracija miješala u ovisnosti o S/D (slika *72*. do *74*.) ukazuju na prirodu međudjelovanja tokova dvaju miješala postavljenih na zajedničku osovinu. U sustavima s dvama PBT miješalima te dvama SBT miješalima, metastabilna zona se širi s povećanjem međusobne udaljenosti dvaju miješala pri čemu je navedena promjena izraženija u sustavu s radijalnim miješalima. Pri korištenju PBT-SBT konfiguracije miješala, udaljavanje miješala u principu rezultira ranijom nukleacijom. S druge strane, promatrajući odnos *Re* i širine metastabilne zone u potonjem sustavu, vidljivo je kako je njihova korelacija, suprotno očekivanom, pozitivna što ukazuje na to da je međudjelovanje tokova kapljevine u kristalizatoru nadjačalo utjecaj intenziteta turbulencije izražene Reynoldsovom značajkom.

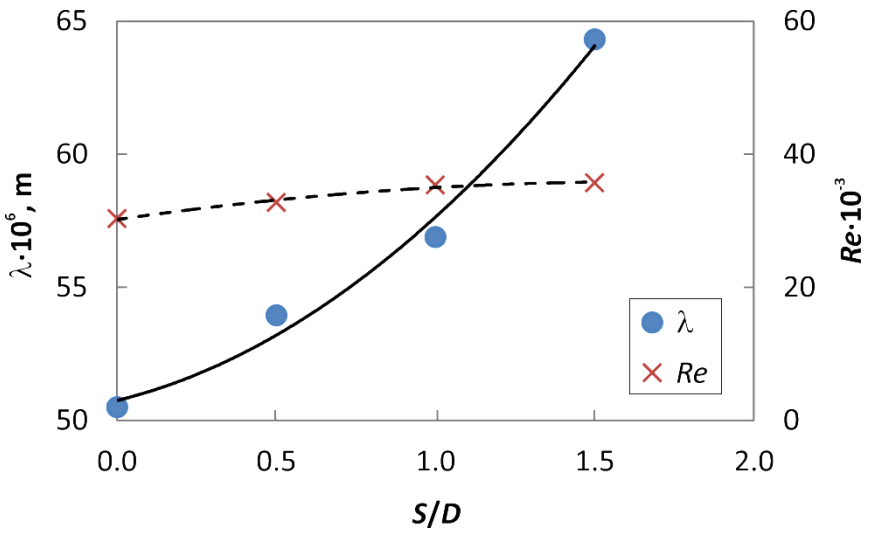
U sustavu s dvama PBT miješalima, pri nižim pozicijama miješala (S/D≤1), širine metastabilnih zone su bliske. Značajnija promjena širine metastabilne zone u odnosu na standardnu konfiguraciju se javlja pri S/D=1.5. S obzirom na to da se ovo proširenje događa čak pri većoj vrijednosti *Re* te da se bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije nije značajnije promijenilo u odnosu na standardnu konfiguraciju, sagledana je struktura toka kapljevine u kristalizatoru.



Slika 174. Fotografija toka kapljevine u sustavu s dvama PBT miješalima pri N/N_{JS}=1, C/D=1, S/D=1.5.

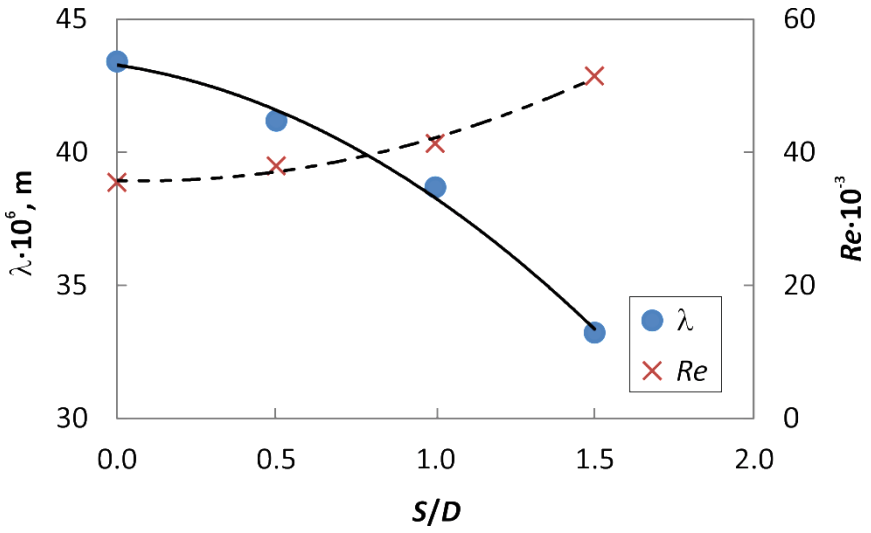
Na slici *174*. koja predstavlja fotografiju tokova u sustavu s dvama PBT miješalima pri poziciji S/D=1.5, vidljivo je kako svako od aksijalnih miješala razvija svoj karakterističan tok. Da bi se objasnile razlike u karakteristikama generiranih tokova, za sve međusobne udaljenosti dvaju miješala u sustavu s dvama PBT miješalima sagledan je i promjer najmanjeg mikrovrtloga, λ, u ispitivanom sustavu. Ova veličina govori o stupnju izmiješanosti unutar promatranog sustava, a što je njegova vrijednost niža to je stupanj izmiješanosti veći.

Veličine mikrovrtloga za navedene parametre miješanja izračunate su prema izrazu (35) te su zajedno s podacima o Reynoldsovoj značajci, prikazani na slici *175.* Iz slike je vidljivo da se s povećanjem udaljenosti dvaju miješala povećava i promjer mikrovrtloga. Ovo implicira da je do proširenja metastabilne zone pri najvećoj međusobnoj udaljenosti dvaju miješala došlo upravo zbog smanjenja stupnja izmiješanosti, a koji je posljedica formiranja paralelnog toka.



Slika 175. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju PBT miješala na promjer mikrovrtloga koji se razvijaju u sustavu.

Činjenica da su kod ispitivanja utjecaja međusobne udaljenosti dvaju miješala, tokovi fluida nadjačali utjecaj intenziteta turbulencije se posebno ogleda u rezultatima dobivenim za sustav s dvama SBT miješalima. Ovdje se metastabilna zona proširuje s povećanjem omjera S/D unatoč značajnom porastu *Re*. Naime, može se pretpostaviti da se miješala pri malim međusobnim udaljenostima ($S/D \leq 0.5$) zapravo ponašaju kao jedno miješalo povećanih dimenzija (w/D=0.4). No, ukoliko se međusobna udaljenost poveća, radijalni tokovi, okarakterizirani velikim smičnim naprezanjima, će se moći u potpunosti razviti. Da je do jačanja smičnog naprezanja u tom slučaju došlo potvrđuju vrijednosti promjera mikrovrtloga prikazane na slici *176*., a iz kojih je vidljivo da se λ s povećanjem omjera S/D smanjuje. Kako je već ranije navedeno, upravo izraženije smično naprezanje odgađa početak nukleacije u sustavima s radijalnim miješalima, rezultirajući samim time i širom metastabilnom zonom.



Slika 176. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju SBT miješala na promjer mikrovrtloga koji se razvijaju u sustavu.

U sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala, korelacija međusobne udaljenosti dvaju miješala i vrijednosti širine metastabilne zone naizgled nije bila pravilna. Najuže metastabilne zone su dobivene pri najnižoj, odnosno najvišoj ispitivanoj vrijednosti S/D. Kada su miješala bila smještena na poziciju koja je odgovarala vrijednosti S/D=0, miješala su se ponašala kao jedno, ali s modificiranim geometrijskim karakteristikama. Međutim, pri potpuno različitim hidrodinamičkim uvjetima, odnosno pri S/D=1.5, dobivene su slične vrijednosti širine metastabilne zone. Ovaj fenomen je lako objasniti ukoliko se uzmu u obzir da je upravo pri te dvije navedene pozicije miješala, vrijeme homogenizacije bilo skraćeno, upućujući na poboljšanu izmiješanost u sustavu.

Očito, u ovom sustavu pri udaljenostima u rasponu od 0.5<S/D<1.5, tok donjeg dijela radijalnog miješala kontaktira s povratnim tokom aksijalnog miješala zbog čega dolazi do negativne interakcije, što će naknadno biti detaljnije opisano. Prethodno prikazani rezultati ukazuju da je negativno međudjelovanje tokova prisutno u analiziranom sustavu sve dok se miješala ne razdvoje na udaljenost pri kojoj se formiraju dva nezavisna paralelna toka (S/D=1.5).

Kako se kristalizacija hidratiziranog dinatrijevog tetraborata provodila u šaržnom kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem, neophodno je bilo sagledati i utjecaj brzine hlađenja matične otopine na odvijanje cjelokupnog procesa. Njen utjecaj je sagledan prije svega na širinu metastabilne zone, koja predstavlja ključnu veličinu pri

određivanju kinetičkih parametara nukleacije, a potom i rasta kristala. Ispitivanja su provedena pri tri različite brzine hlađenja matične otopine, b = 4, 5, i 6 °C h^{-1} pri čemu su parametri miješanja održavani konstantnima (N/N_{JS}=1, D/d_T=0.33, C/D=1, S/D=1).

Vrijednosti širina metastabilne zone u ovisnosti o *brzini hlađenja matične otopine* za sve ispitivane konfiguracije miješala su prikazane na slikama *75.* do *77.* Analiza rezultata ukazuje na činjenicu da povećanje brzine hlađenja dovodi do širenja metastabilne zone što je vjerojatno posljedica tromosti, odnosno „zakašnjele reakcije“ sustava na brzu akumulaciju prezasićenosti. Sličan trend promjene širine metastabilne zone s povećanjem brzine hlađenja potvrđuju i brojna ispitivanja provedena na različitim organskim i anorganskim tvarima[31,32,179,194-197]. Većina provedenih istraživanja naglašava važnost brzine hlađenja, pri tom gotovo u potpunosti zanemarujući utjecaj parametara miješanja. Međutim, rezultati pokazani u ovom radu upravo dokazuju njihov značaj na proces nukleacije.

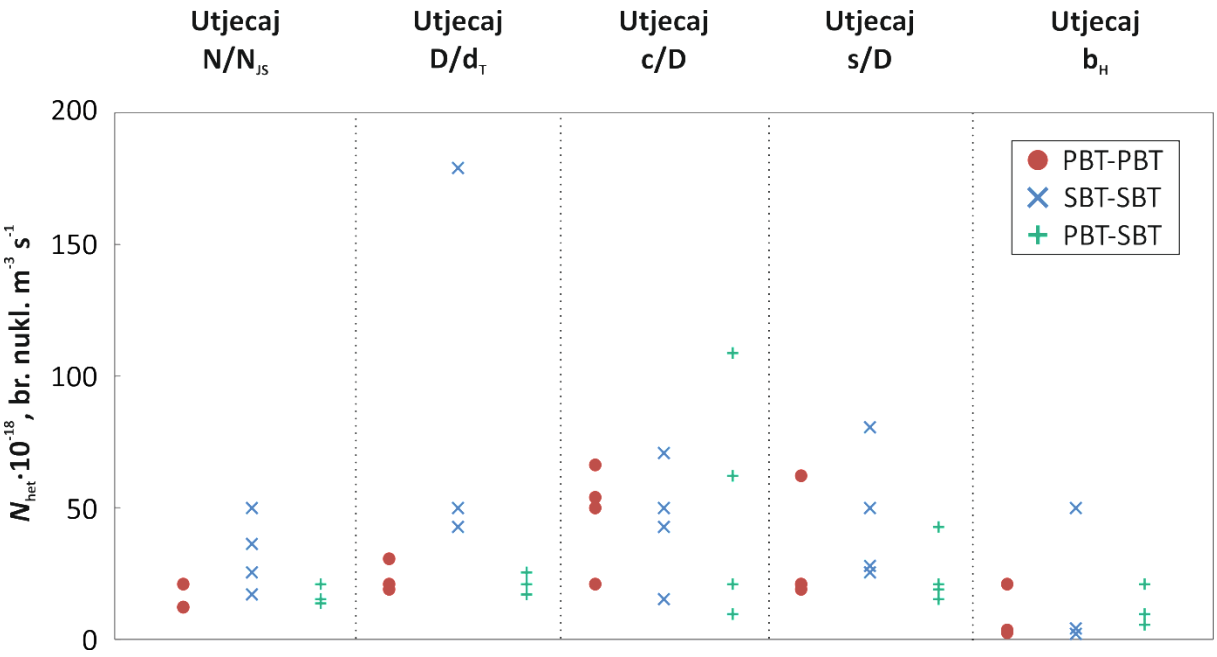
Općenito se nukleacija može odigravati primarnim homogenim ili heterogenim mehanizmom te sekundarnim mehanizmima nukleacije, od kojih su dva najčešća površinska nukleacija te nukleacija uslijed loma kristala. Međutim, u određenom području prezasićenosti, samo će jedan mehanizam prevladati. Iz podataka o širini metastabilne zone te topljivosti pri temperaturi nukleacije moguće je odrediti **mehanizam kojim je nukleacija započela** korištenjem Mersmannovog nukleacijskog kriterija. On predstavlja dijagram ovisnosti bezdimenzijske širine metastabilne zone ($\Delta c_{max}/c_c$) o bezdimenzijskoj topljivosti (c^*/c_c), s naznačenim područjima u kojima je određeni nukleacijski mehanizam dominantan.

Na slikama *78.* do *92.* su prikazani Mersmannovi nukleacijski kriteriji na kojima su unesene eksperimentalne ovisnosti bezdimenzijske prezasićenosti i širine metastabilne zone za sve ispitivane parametre miješanja te brzine hlađenja u analiziranim sustavima s dvama turbinskim miješalima. Iz rezultata je utvrđeno kako je kod svih ispitivanih uvjeta provedbe šaržne kristalizacije hlađenjem dinatrijevog tetraborat dekahidrata, dominantni nukleacijski mehanizam bila primarna heterogena nukleacija. Ovakav rezultat je bio i očekivan s obzirom na to da je heterogeni mehanizam nukleacije mnogo češći u praksi jer nastajanje heteronukleusa traži niže vrijednosti slobodne Gibbsove energije[198]. Kako se proces provodio bez dodatka cjepiva,

vjerojatnost da je nukleacija započela sekundarnom nukleacijom, odnosno površinskom i nukleacijom uslijed loma kristala, također se mogla isključiti.

Nakon što je određen mehanizam nukleacije, izračunata je brzina heterogene nukleacije primjenom izrazu (61)[199,200] te je za sve uvjete provedbe šaržne kristalizacije boraksa prikazana na slikama *93.* do *107.*

Numeričke vrijednosti izračunatih brzina nukleacije, izražene kao broj nukleusa nastalih u jedinici vremena i volumena, predočene su u tablicama *12.* do *16.*



Slika 177. Usporedba brzina nukleacije pri ispitivanim parametrima miješanja i brzini hlađenja u sustavima s PBT-PBT, SBT-SBT te PBT-SBT konfiguracijom miješala.

Usporedba dobivenih rezultata prikazana na slici *177.* je pokazala kako kod konfiguracije s dvama PBT miješalima na vrijednost brzine nukleacije znatno više utječe pozicija miješala na zajedničkoj osovini (*C/D*, *S/D*) od ostalih ispitivanih parametara.

Kod konfiguracije s dvama SBT miješalima, najveći utjecaj na brzinu nukleacije ima promjer miješala, a slijede ga pozicija dvaju miješala te brzina hlađenja matične otopine. U sustavima s PBT-SBT konfiguracijom miješala, najizraženiju promjenu brzine nukleacije izaziva udaljenost donjeg miješala od dna, kao i razmak između miješala.

Iz rezultata je razvidno da brzina nukleacije u sustavima s dvama turbinskim miješalima više ovisi o parametrima miješanja nego o primijenjenim brzinama hlađenja, odgovornim za ostvarivanje prezasićenosti koja je pokretačka sila procesa kristalizacije. Ovo pak sugerira da se utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na prvi stupanj kristalizacijskog procesa nikako ne smije zanemariti.

Broj nukleusa koji nastane u jedinici vremena i volumena može se značajno odraziti na karakteristike finalnog produkta. Ukoliko je brzina nukleacije velika, za pretpostaviti je da će se prezasićenost matične otopine trošiti na rast velikog broja nukleusa te će konačni produkt biti okarakteriziran većim brojem manjih kristala[201]. S druge strane, nastajanje manjeg broja nukleusa pri nižem stupnju prezasićenosti može dovesti do sporijeg rasta kristala koji bi u konačnici bili pravilnijeg oblika[202]. Hoće li se ove pretpostavke ostvariti u sustavu s dvama miješalima bilo je predmetom drugog dijela istraživanja.

Nukleaciju slijedi spontani rast nastalih nukleusa koji se, prema difuzijsko-integracijskoj teoriji odvija u dvije sljedbene faze. Prvu faza predstavlja prijenos iona iz mase otopine do površine rastućih kristala, dok se drugom fazom smatra proces ugradnje pristiglih iona u kristalnu rešetku. Ukupna brzina rasta je kontrolirana brzinom sporije od dviju navedenih faza pa se tako razlikuju difuzijski i integracijski mehanizam rasta kristala.

Brzina prijenosa iona do površine kristala te debljina difuzijskog i adsorpcijskog sloja uz površinu rastućeg kristala su značajno ovisni o hidrodinamičkim zbivanjima u kristalizatoru[203,204]. S obzirom na to da su hidrodinamički uvjeti produkt primjenjenih parametara miješanja, u ovom dijelu istraživanja je detaljno ispitan njihov utjecaj, kao i utjecaj brzine hlađenja na rast kristala boraksa nastalih u procesu šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem.

U tu svrhu je, tijekom procesnog vremena, periodično uzorkovana suspenzija kristala. Pri tome je bilo potrebno voditi računa o uzimanju reprezentativnog uzorka, što u prvom redu podrazumijeva pravilan odabir pozicije uzorkovanja[127,128, 205-213]. U cilju približavanja preporučenim uvjetima, uzorkovanje se provodilo uvijek na istoj poziciji definiranoj omjerima R_z/R_T=0.458; h_y/H=0.753. Suspenzija je neposredno nakon

uzorkovanja podvrgnuta granulometrijskoj analizi mikroskopiranjem u svrhu određivanja promjene linearne veličine najvećih kristala tijekom procesnog vremena. Metoda uzorkovanja i analize veličina najvećih rastućih kristala je detaljno opisana u poglavlju 3.2.2.3.

Promjena linearne veličine rastućih kristala tijekom procesnog vremena je, za primijenjene uvjete provedbe procesa, prikazana na slikama *108.* do *122*. S obzirom na to da predstavlja pokretačku silu procesa rasta kristala, na istim slikama je prikazana i pripadajuća promjena prezasićenosti matične otopine.

Iz navedenih prikaza se može općenito primijetiti da je pri svim ispitivanim uvjetima trend promjene srednje linearne veličine najvećih kristala tijekom procesnog vremena vrlo sličan te se može podijeliti na dva perioda. Prvi period, koji slijedi nakon nukleacije i okarakteriziran je značajnim povećanjem veličine kristala (do 100. minute procesa) te drugi u kojem se dužina kristala značajno ne mijenja. Istovremeno, tijekom perioda intenzivnog rasta kristala, prezasićenost se smanjuje naglo, da bi potom, u periodu sporijeg rasta kristala, slijedila umjerenija promjena ove veličine. Eksperimentalnim mjerenjima je utvrđeno da do naglog pada koncentracije matične otopine dolazi tek nakon nukleacije što ukazuje na to da se na samu nukleaciju troši tek neznatna količina prezasićenosti. Dakle, izraženi pad prezasićenosti je posljedica ugradnje otopljenih iona u kristalnu rešetku nastalih nukleusa tijekom procesa njihovog intenzivnog rasta[158, 214].

Ukoliko se analizira *utjecaj brzine vrtnje miješala* postaje vidljivo da se u sustavu s dvama PBT miješalima, pri svim korištenim omjerima N/N_{JS}, veličina analiziranih kristala u prvom periodu rasta gotovo linearno povećava s procesnim vremenom. Nadalje, uočeno je da je veličina kristala dobivenih na kraju procesa kristalizacije manja što je omjer N/N_{JS} veći. Slična promjena se mogla opaziti i kod ostalih dviju korištenih konfiguracija miješala, pri čemu su kristali na kraju procesa uglavnom bili veći u sustavu s dvama SBT miješalima.

Analiza utjecaja brzine vrtnje miješala na promjenu prezasićenosti je polazala da se prezasićenost u sustavu smanjuje, odnosno da se potrošnja prezasićenosti uglavnom povećava s povećanjem brzine vrtnje miješala (slike *108.* do *110*.). Međutim, ukoliko se

usporede periodi usporenog rata kristala (nakon 100. minute procesa), vidljivo je da je smanjenje prezasićenosti i dalje prisutno iako se konačna veličina kristala nije bitno promijenila. Ova činjenica ukazuje na to da se prezasićenost u ovom periodu očito troši i na druge procese koji se istovremeno događaju. Pored potrošnje na rast nukleusa nastalih primarnom nukleacijom, prezasićenost se troši i na rast sekundarnih nukleusa nastalih uslijed habanja, odnosno loma kristala. Dok je habanje posljedica trenja koje se javlja pri optjecanju[200,215-217], lom kristala je posljedica sudara kristala s pokretnim i fiksnim dijelovima kristalizatora te međusobnog sudaranja kristala. Ukoliko su krhotine koje uslijed loma kristala nastaju manje od 100 μm, iste će postati sekundarni nukleusi koji će na račun pada prezasićenosti nastaviti spontano rasti. Osim sekundarnom nukleacijom, habanje rezultira i smanjenjem srednje veličine čestica te promjenom oblika rastućih kristal[218] što je posebno naglašeno u sustavima s mehaničkim miješanjem kojima pripada i kristalizator korišten u ovom radu. Navedeno će se odraziti i na raspodjelu veličina kristala što će u daljnjem dijelu rasprave biti detaljnije obrazloženo.

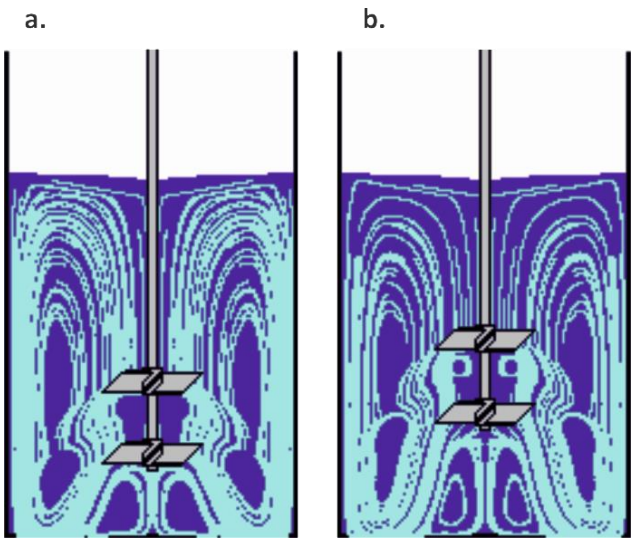
Zapaženo smanjenje veličine kristala u drugom periodu rasta s povećanjem brzine vrtnje miješala bi se u sustavu s dvama PBT miješalima moglo pripisati dužoj izloženosti rastućih kristala habanju uslijed miješanja, s obzirom na to da je nukleacija u ovim sustavima nastupila nešto ranije pri većem omjeru N/N_{JS}.

S obzirom na ranije opisanu strukturu toka kapljevine, veće habanje ali i lom uslijed potencijalno većeg broja sudara se također moglo očekivati u sustavu s dvama SBT miješalima, u kojem sveukupni tok kapljevine čine četiri kružna toka. Naime, ovdje dva radijalna miješala zahvaćaju suspendirane kristale te ih usmjeravaju prema stijenci posude, odakle se vraćaju u os vrtnje miješala. Prema tome, za očekivati je da je učestalost sudara kristal/stijenka, kristal/miješalo veća od one u sustavu s dvama PBT miješalima gdje je prisutan jednocirkulacijski tok kapljevine. Također, u sustavu s dvama SBT miješalima, veća je vjerojatnost sudara kristal/miješalo zbog toga što su lopatice miješala postavljene pod kutom od 90 °. Međutim, veličina kristala je ovdje veća od one koja je dobivena u sustavu s dvama PBT miješalima. Očito u sustavu s dvama SBT miješalima, koji je okarakteriziran izraženijim smičnim naprezanjima, osim loma postaje izražen i efekt tzv. zacjeljivanja kristala[219]. Tijekom ovog procesa krhotine nastale uslijed

loma kristala u prezasićenoj otopini nastavljaju svoj rast. Taj rast može rezultirati kristalima pravilnog ili nepravilnog oblika, a koji od oblika kristala će dominirati, moći će se procijeniti tek analizom granulometrijskih karakteristika konačnog produkta kristalizacije.

Analiza rezultata dobivenih ispitivanjem *utjecaja promjera miješala* (D/d_T) u sustavu s dvama PBT miješalima (slika *111*.) te u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom (slika *113*.) otkriva da su rast kristala te istovremeni pad prezasićenosti izraženiji pri najmanjem promjeru miješala. U sustavu s dvama SBT miješalima (slika *112*.), standardna konfiguracija je rezultirala kristalima najveće veličine. Očito, u ovom sustavu manje miješalo uzrokuje nešto nepovoljnije uvjete za brzi prijenos tvari tijekom procesa rasta kristala o čemu svjedoči i viša vrijednost Nt_m. S druge strane, povećanje veličine radijalnog miješala (D/d_T>1) osigurava veću učestalost sudara kristal/miješalo. Kako je ovdje veličina najvećih kristala na kraju procesa bliska onoj dobivenoj pri standardnoj konfiguraciji, očito je da je efekt zacjeljivanja u ovom slučaju nadvladao intenzitet sudara.

Trend promjene konačne veličine najvećih kristala je vidljiv i pri promjeni *udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora* (C/D) prikazanim na slikama *114*. do *116*. Tako je u sustavima s PBT miješalom uočeno smanjenje konačne veličine kristala s povećanjem omjera C/D. Ovaj rezultat se može pripisati ranije opisanom slabljenju intenziteta primarnog cirkulacijskog toka (slika *178* b.), ali i povećanju intenziteta turbulencije koji je pri C/D=1.3 znatno viši od prosječno ispitivanog u ovom sustavu.



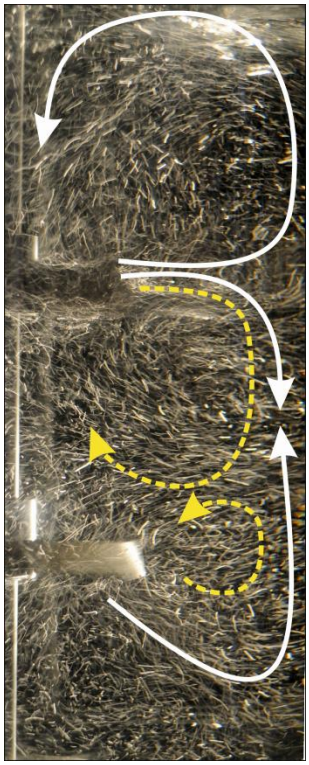
Slika 178. Simulacija tokova fluida u sustavu s dvama PBT miješalima pri a. C/D=1 te b. C/D=1.3.

U sustavu s dvama SBT miješalima najveće vrijednosti konačne veličine dosegnute su pri standardnoj konfiguraciji (C/D=1) gdje je ujedno ostvarena i najbolja cirkulacija u sustavu. Pri ostalim ispitivanim položajima, promjena srednje veličine najvećih kristala je bila posljedica nekoliko faktora i to: blizine dna kristalizatora pri omjeru C/D=0.2 zbog slabije cirkulacije; te transformacije toka donjeg miješala iz radijalnog u aksijalni pri poziciji C/D=0.6, a koja je rezultirala sličnim trendom rasta kristala kakav je primijećen u sustavu s geometrijski standardnom PBT-SBT konfiguracijom.

Pri analizi utjecaja *međusobne udaljenosti dvaju miješala* na veličinu kristala uočeno je kako je u sustavu s dvama PBT miješalima pri poziciji S/D=1.5 (slika *117.*) došlo do značajnog smanjenja dužine kristala u drugom periodu rasta. Ova pojava se može pripisati intenzivnijem habanju ili pak lomu kristala prisutnom zbog prijelaza jednocirkulacijskog toka u paralelni, tj. dvocirkulacijski tok. Kod ovakvog toka svako miješalo razvija svoj samostalni tok te se učestalost sudra kristal/miješalo unutar kristalizatora povećava.

U sustavu s PBT-SBT kombinacijom miješala je zanimljivo primijetiti da su kristali najmanji upravo pri standardnoj konfiguraciji miješala koja je okarakterizirana

dužim vremenom homogenizacije (slika *119.*). No, što se događa s kristalima prilikom miješanja moguće je pretpostaviti ukoliko se analizira struktura toka kapljevine.



Slika 179. Struktura toka kapljevine u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala pri N/N_{JS}=1, C/D=1, S/D=1.

Dakle, kristali koje donje PBT miješalo usmjerava prema kutu kristalizatora, aksijalno struje uz stijenku posude, no donji tok gornjeg SBT miješala im pruža otpor pri strujanju prema površni zbog čega se oni većinom zadržavaju u zoni između dvaju miješala. Tako su kristali pri ovoj poziciji izloženiji habanju uslijed optjecanja, ali većoj vjerojatnosti sudara kristal/miješalo. Navedeno habanje i učestalost sudara slabe, bilo udaljavanjem dvaju miješala (S/D>1), kad je interakcija tokova razvijenih od pojedinog miješala oslabljena, ili pak kada je ojačana zbog spajanja miješala, gdje se ona ponašaju kao jedno miješalo izmijenjene geometrije (S/D=0).

Povećanje *brzine hlađenja matične otopine* je u svim korištenim konfiguracijama u pravilu rezultiralo intenzivnijim rastom kristala boraksa u prvom periodu rasta što se može pripisati bržoj akumulaciji prezasićenosti u sustavu pri takvim uvjetima (slike *120*.

do *122*.) S druge strane, pri manjim brzinama hlađenja otopine, duža izloženost kristala utjecaju miješanja je rezultirala primjetno manjim kristalima na kraju procesa kristalizacije. Općenito su u sustavu s dvama SBT miješalima kristali u konačnici bez obzira na brzinu vrtnje bili nešto veći.

S obzirom na navedeno može se zaključiti kako intenzitet ukupnog konvekcijskog toka te struktura toka kapljevine koji se mijenjaju s promjenom parametara miješanja, značajno utječu na promjenu veličine kristala tijekom procesnog vremena. Nužno je naglasiti da su se pri ovoj analizi sagledavale isključivo promjene veličine najvećih kristala u uzorku ciljem definiranja brzine rasta te mehanizma i kinetičkih parametra rasta kristala boraksa. Utjecaj ispitivanih parametara na cjelokupni kolektiv rastućih kristala moći će se sagledati tek granulometrijskom analizom konačnog produkta kristalizacije.

Iz podataka o promjeni linearne dužine kristala, korištenjem izraza (64) izračunate su **brzine linearnog rasta kristala**, G, te su prikazane u ovisnosti o prezasićenosti matične otopine, izraženoj u masenim udjelima. Ovakav način prikaza rezultata je u skladu s općeprihvaćenim empirijskim izrazom za ukupnu brzinu linearnog rasta kristala, definiranim izrazom (65), a koji je pogodan za određivanje kinetičkih parametara rasta kristala – k_g (konstanta rasta kristala) i g (red brzine rasta kristala). Red rast kristala govori o ovisnosti rasta kristala o apsolutnoj prezasićenost dok koeficijent brzine rasta kristala ukazuje na relativnu brzinu kristal/matična otopina.

Na slikama *123.* do *137*. su prikazane ovisnosti brzine rasta kristala o apsolutnoj prezasićenosti za sve ispitivane parametre miješanja te brzine hlađenja. Navedeni prikazi otkrivaju sličan trend opadanja brzine rasta kristala sa smanjenjem prezasićenosti matične otopine pri svim ispitivanim uvjetima provedbe šaržne kristalizacije hlađenjem. Numeričke vrijednosti parametara k_g i g su određene iz eksponencijalne funkcije koja opisuje eksperimentalne podatke te su navedene u tablicama *17.* do *21*.

Iz tablica je vidljivo da su vrijednosti parametra g pri svim ispitivanim uvjetima u rasponu od 1 do 2. Analiza numeričkih vrijednosti reda brzine rasta kristala nije ukazala na pravilnu ovisnost ove veličine o parametrima miješanja.

Konstanta brzine rasta kristala - k_g ovisi o hidrodinamičkim zbivanjima unutar kristalizatora te o sastavu otopine. S obzirom na to da se u ovim ispitivanjima koristila zasićena otopina istog sastava, utjecaj sastava se može zanemariti te se promjene ovog parametra vežu isključivo uz hidrodinamičke uvjete unutar kristalizatora.

Unatoč raspršenosti podataka, uspoređujući vrijednosti k_g pri različitim brzinama vrtnje miješala (tablica *17*.), evidentno je da se vrijednosti ovog parametra povećavaju s povećanjem brzine vrtnje te kada su radijalne brzine povećane, odnosno kada se koriste dva radijalna SBT miješala. Iako je zona radijalnih brzina smještena u zonama miješala, ona u konačnici utječe na sveukupnu raspodjelu brzina u sustavu.

Prilikom ispitivanja utjecaja drugih parametara miješanja na kinetičke parametre rasta kristala, općenito je uočeno da konstanta brzine rasta kristala slijedi trend promjene bezdimenzijskog vremena homogenizacije. Tako su u sustavu s dvama SBT miješalima vrijednosti k_g povećane, dok su u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom redovito postizane najniže vrijednosti ovog parametra pri svim ispitivanim uvjetima. Odstupanja od ovog trenda su prisutna kada dolazi do transformacije toka uslijed promjene pozicije miješala ($C/D \leq 0.6$) ili kada promjena međusobne udaljenosti dvaju miješala uzrokuje izmjenu strukture ukupnog toka kapljevine.

Činjenica da se trend promjene ovog parametra značajno poklapa s promjenom bezdimenzijskog vremena homogenizacije, potvrđuje njegovu ovisnost o hidrodinamičkim uvjetima u ispitivanim sustavima. Na ovisnost k_g o hidrodinamičkim uvjetima, odnosno o relativnoj brzini između matične otopine i kristala su u svojim radovima ukazali i Omar i Urlich (2003.)[201]. te Garside i ostali (2002.)[41].

Kako bi se odredio **mehanizam rasta kristala** dinatrijevog tetraborat dekahidrata, pri svim ispitivanim uvjetima provedbe procesa, korišten je Mersmannov model [220]. Navedeni model je razvijen na temelju analize eksperimentalnih podataka o rastu velikog broja anorganskih soli te su izvedene jednadžbe koje opisuju rast kristala kada je on kontroliran procesom prijenosa tvari (difuzijski mehanizam), procesom ugradnje tvari u kristalnu rešetku (integracijski mehanizam) ili pak kada su istovremeno prisutna oba procesa (difuzijsko-integracijski mehanizam). Važno je napomenuti kako ovaj model ne predviđa rast pojedinog kristala već omogućava određivanje srednje

statističke vrijednost brzine rasta kolektiva kristala prisutnih u kristalizatoru. Također, ovaj model je primjenjiv za određivanje brzine rasta kristala onih soli čija topljivost iznosi 10^{-7} do 10 kmol m^{-3} u temperaturnom rasponu od 20 do 30 °C te čija molarna masa ne prelazi 500 kg kmol^{-1}. Sol koja je korištena u ovom istraživanju - dinatrijev tetraborat dekahidrat, zadovoljava navedene propozicije te je opisani model primjenjen pri određivanju brzina rasta kristala boraksa.

Mersmannov model za određivanje mehanizma rasta kristala predstavlja dijagram ovisnosti bezdimenzijske brzine rasta kristala ($G/2k_\mathrm{d}$) i bezdimenzijske prezasićenosti ($\Delta c/c_\mathrm{c}$). U navedenom dijagramu se brzine rasta kristala, pri kojima su podjednako zastupljeni difuzijski i integracijski mehanizam, nalaze na krivuljama koje predstavljaju tzv. kristalizacijski parametar, P^* a čije vrijednosti mogu iznositi od 10^{-1} do $-\infty$. Vrijednosti tog parametra su, prema izrazu (74), određene karakteristikama kristalizirajućeg sustava kao što su molekulski promjer, koeficijent difuzivnosti otopljenih iona, bezdimenzijska topljivost te koeficijent prijenosa tvari.

Kada se eksperimentalno određene vrijednosti bezdimenzijske brzine rasta kristala nalaze lijevo od krivulje pripadajućeg P^*, tada se rast kristala odigrava difuzijskim mehanizmom, a ako se nalaze desno od pripadajućeg kristalizacijskog parametra, tada se rast odigrava integracijskim mehanizmom rasta kristala.

Pri svim ispitivanim uvjetima provedbe procesa kristalizacije, vrijednost parametra P^* bila je reda veličine 10^{-6}. Na slikama *138.* do *152.*, u dijagramima ovisnosti $G/2k_\mathrm{d}$ o $\Delta c/c_\mathrm{c}$, prikazane su eksperimentalno određene brzine rasta kristala. S obzirom na to da su se za sve ispitivane uvjete provedbe procesa vrijednosti eksperimentalno određenih brzina rasta nalazile desno od krivulje $P^*=10^{-6}$, može se zaključiti da je rast bio kontroliran procesom ugradnje iona u kristalnu rešetku (integracijski mehanizam).

Zapravo se ovaj rezultat mogao i očekivati s obzirom na to da su se sva ispitivanja provodila ili pri brzinama vrtnje miješala koje su osiguravala stanje potpune suspenzije ili pak pri brzinama većim od navedene. Na navedenim slikama su prikazane i teorijske brzine rasta kristala čije su vrijednosti bile niže od onih eksperimentalno određenih. Prisutne razlike su se mogle i očekivati s obzirom na to da su eksperimentalne brzine određene analizom rasta najvećih pravilnih kristala, dok teorijske opisuju rast ukupnog

kolektiva kristala.

Kako bi se okarakterizirao produkt kristalizacije te sagledao utjecaj primjenjenih parametara miješanja i brzine hlađenja otopine, po završetku procesa su dobiveni kristali boraksa podvrgnuti **granulometrijskoj analizi prosijavanjem**. Analiza je provedena korištenjem serije standardiziranih sita uz uporabu mehaničke tresilice (slika *39*.). Rezultati analize za sve uvjete provedbe procesa su prikazani histogramski, funkcijom gustoće raspodjele, $q_3(x)$ na slikama *153. do 167.* Prema izrazu (75) su izračunati srednji maseni promjeri, x_{sr} koji su uz vrijednosti standardne devijacije, σ, određene prema jednadžbi (76) dani u tablicama *22.*, *24.*, *26.*, *28.* i *30.* Uz navedene podatke, određene su i vrijednosti prinosa prema izrazu (77) te su iste prikazane u tablicama *23.*, *25.*, *27.*, *29*. i *31*.

Analizom prikazanih rezultata uočava se da je karakter funkcije gustoće raspodjele bimodalan u gotovo svim ispitivanim uvjetima, pri čemu se prvi maksimum funkcije nalazi u području finijih veličina kristala (x<100 μm), dok se drugi, izraženiji, nalazi u području veličina 100 μm<x<300 μm. Općenito, bimodalan karakter krivulje gustoće raspodjele je karakterističan za procese šaržne kristalizacije u sustavima s miješanjem[164,165,173,174,221-225]. Ranije provedena istraživanja su ukazala da postojanje maksimuma u finijem području veličina ukazuje na prisutstvo sekundarnih nukleusa i na samom kraju procesa nukleacije, dok je maksimum u području krupnijih veličina kristala posljedica rasta ili pak aglomeracije kristala[221].

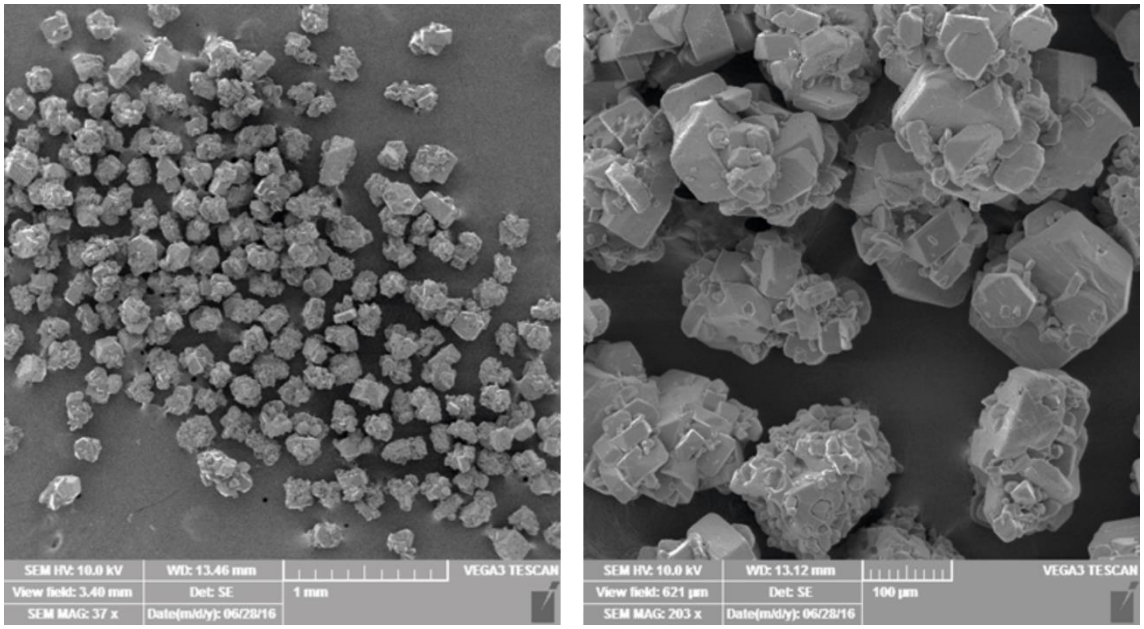
Ukoliko se analizira *utjecaj brzine vrtnje miješala* na raspodjelu veličina finalnog produkta uočava se da se u sustavu s dvama PBT miješalima s povećanjem omjera N/N_{JS} udio kristala u najvećoj klasi postepeno smanjuje da bi potom potpuno nestao zbog čega se maksimum funkcije raspodjela pomiče iz klase veličine od 200 μm do 250 μm na klasu manjih veličina (160 μm <x<200 μm).

Sličan trend prisutan je i sustavu s dvama SBT miješalima te u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom. Međutim, u ovim slučajevima ni pri najmanjoj brzini vrtnje nije bila prisutna klasa kristala srednje veličine 275 μm te se maksimum nalazio u manjim veličinskim klasama kristala. Navedeno se odrazilo na vrijednosti x_{sr} koji se smanjuje s povećanjem brzine vrtnje miješala u svim korištenim konfiguracijama miješala. Dobiveni

rezultati se mogu pripisati intenzivnijem lomu kristala uslijed povećane brzine vrtnje, odnosno povećane frekvencije sudara kristal/miješalo.

Kristali najmanjeg srednjeg masenog promjera su pak dobiveni su u sustavu s dvama SBT miješalima i to zbog većih brzina vrtnje potrebnih za postizanje stanja potpune suspenzije u odnosu na sustav s dvama PBT miješalima, ali i zbog veće vjerojatnosti sudara kristal/miješalo zbog okomitog položaja lopatica miješala u odnosu na horizontalnu os. Ovu tvrdnju potvrđuje i povećanje udjela sitnijih kristala u finijem području (slika *154.*) koje je u odnosu na ono u sustavima s dvama PBT miješalima dvostruko veće.

Da bi se utvrdilo je li najveća klasa u sustavu s dvama PBT miješalima posljedica rasta ili aglomeracije kristala izvršena je analiza kristala optičkom lupom, uz uvećanje od 100 puta, a ujedno je provedena i SEM analiza.

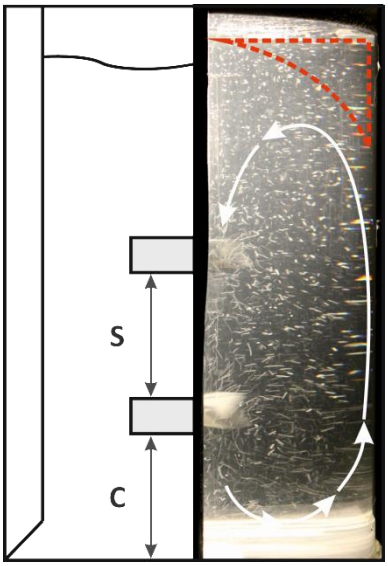


Slika 180. Primjer fotografije aglomeriranih kristala u klasi x_{sr}=225 μm dobivenih u sustavu s dvama PBT miješalima pri N/N_{JS}=2, C/D=1, S/D=1.

Slika kristala snimljenih elektronskim pretražnim mikroskopom prikazana je na slici *180*. Analizom fotografija snimljenih kristala utvrđeno je da su upravo u klasama grubljih veličina prisutni isključivo aglomerirani kristali.

Naime, aglomeracija je proces koji se odvija u dva koraka; u prvom se dva kristala sudaraju te se zbog privlačnih sila zadržavaju zajedno čineći tako agregat, dok se u drugom koraku odigrava tzv. cementacija, odnosno srastanje agregata[226,227].

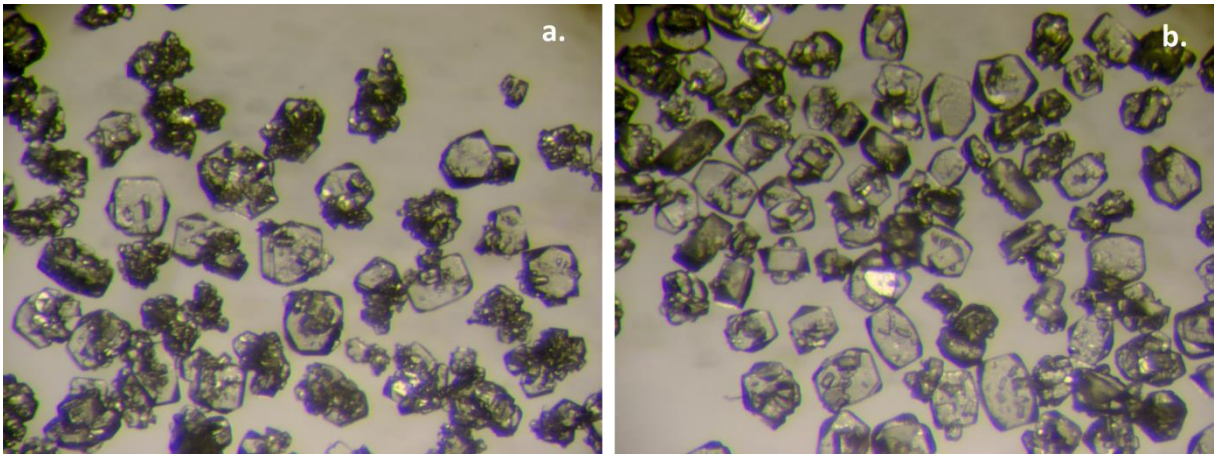
U sustavima s dvama PBT miješalima se sudar kristala vjerojatno dogodio u zonama miješala gdje je bila osigurana dovoljna energija za udruživanje kristala prilikom sudara. Međutim, srastanje spojenih kristala moglo se odigrati samo u zonama slabije izmiješanosti u sustavu. U geometrijski standardnom sustavu s dvama PBT miješalima, ove zone se mogu se nalaziti uz površinu kapljevine i to u dijelovima koji nisu obuhvaćeni jednocirkulacijskim tokom kapljevine (slika *181*.). Simulacija prikazana na slici *178*. predočava strukturu toka kapljevine u sustavu s dvama PBT miješalima, sastavljenu od dvaju karakterističnih podtokova koje generiraju aksijalna miješala. Iz slike se uočava da se tok donjeg miješala, strujeći uz stijenku posude, pridružuje uzlazećem toku gornjeg miješala uslijed čega se formira široki jednocirkulacijski tok. Formiranje jednocirkulacijskog toka potvrđuje i fotografija ovog sustava prikazana na slici *181*.



Slika 181. Zona slabije izmiješanosti (omeđena crvenom linijom) u sustavu s dvama PBT miješalima pri N/N_{JS}=1, C/D=1, S/D=1.

Povećanjem omjera N/N_{JS}, opseg jednocirkulacijskog toka se povećava, a zone slabije izmješanosti se smanjuju. Samim time se prostor koji pogoduje cementaciji agregata sužava te se oni najveći pri najvećem omjeru N/N_{JS} neće ni formirati. Iznešenu tvrdnju potvrđuje iščezavanje udjela kristala iz klase 250 μm <x<300 μm (slika *153*.).

Analizom oblika kristala dobivenih u sustavu s dvama SBT miješalima utvrđeno je da su ovdje kristali u krupnijim klasama općenito pravilnijeg oblika. Naime, u sustavu s dvama radijalnim miješalima, izražena smična naprezanja djeluju na formirane agregate pri čemu dolazi do njihovog razdvajanja. Ovo smanjenje aglomeriranosti kristala u konačnom produktu s povećanjem smičnog naprezanja su uočili i drugi autori[228-230]. Usporedba kristala dobivenih u sustavu s dvama PBT te dvama SBT miješalima je prikazana na slici *182.*



Slika 182. Usporedba kristala dobivenih pri N/N_{JS}=2 uz korištenje a. dvaju PBT miješala i b. dvaju SBT miješala.

Ispitivanje *utjecaja promjera miješala* je pokazalo da je, kod svih triju ispitivanih konfiguracija, najveći ispitivani promjer miješala rezultirao najvećom vrijednosti srednjeg masenog promjera i primjetno užom raspodjelom na koju ukazuje niže vrijednosti standardne devijacije veličine kristala. Dobiveni rezultati su direktna posljedica jačanja ukupnog konvekcijskog toka uslijed kojeg se poboljšavaju uvjeti za prijenos tvari, odnosno za rast kristala. Ovo jačanje povrđuje kraće vrijeme homogenizacije prikazano na slici *45.*

S druge strane, u ovim sustavima, zbog povećanja površine miješala, očekivala se izraženija sekundarna nukleacija, a posebno u sustavu s dvama SBT miješalima. Međutim, u tom sustavu se udio kristala u finijem području nije povećao. Dapače, čak se smanjio što potvrđuje činjenicu da je lom kristala nadvladan rastom kristala.

Pozicija miješala u kristalizatoru se također odražava na raspodjelu veličina kristala. Tako je *udaljavanje donjeg miješala od dna kristalizatora* rezultiralo smanjenjem srednje veličine kristala kod svih triju korištenih konfiguracija.

Detaljnijom analizom rezultata u sustavu s dvama PBT miješalima (slika *159.*) se uočava da s povećanjem omjera C/D smanjuje klasa najvećih kristala (250 μm<x_{sr}<300 μm) te da ista isčezava pri najvećem ispitivanom omjeru (C/D=1.3). No, mikroskopskom analizom je utvrđeno da su u navedenoj klasi bili prisutni isključivo aglomerirani kristali. Dobiveni rezultati se mogu lako objasniti, ukoliko se u obzir uzmu ranije opisana hidrodinamička zbivanja unutar promatranih sustava, a prema kojima ovdje, pri C/D≤0.6, dolazi do kompresije toka donjeg miješala. Posljedica navedenog je slabljenje izmiješanosti u gornjem dijelu volumena kapljevine, što je i pogodovalo nastanku te rastu aglomerata.

Izražena aglomeracija u krupnijim klasama kristala, pri C/D≤0.6 uočena je i u sustavima s dvama SBT miješalima, ali i pri primjeni PBT-SBT konfiguracije. S druge strane, kod svih ispitivanih konfiguracija, veće udaljenosti donjeg miješala od dna su zahtijevale i veće vrijednosti N_{JS}, a koje pak nisu dopuštale izraženiju aglomeraciju. Međutim, niže vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala, dobivenih pri C/D=1.3, od onih dobivenih u sustavu s geometrijski standardnom konfiguracijom, ukazuju na nepovoljnije uvjete za rast kristala boraksa u ovom sustavu.

U sustavu s dvama SBT miješalima, također se uočava da se vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala smanjuju s povećanjem omjera C/D do čega je došlo zbog smanjenja intenziteta ukupnog cirkulacijskog toka. Kod pozicije miješala koja odgovara omjeru C/D=0.6 je, kako je ranije objašnjeno, došlo do transformacije toka donjeg miješala. Sličnost ovog toka s tokom standardne PBT-SBT konfiguracije je rezultirala i sličnim oblikom funkcije gustoće raspodjele veličina kristala boraksa.

Drugi ispitivani parametar miješanja koji se odnosi na poziciju miješala na zajedničkoj osovini je *međusobna udaljenost dvaju miješala*. Ona je posebno zanimljiva s aspekta već opisanih međudjelovanja dvaju tokova, pri čemu je kroz sagledavanje rezultata granulometrijske analize (slike *162*. do *164*.) moguće uočiti njihov utjecaj na karakteristike konačnog produkta kristalizacije.

U sustavu s dvama PBT miješalima, uočen je porast vrijednosti srednjeg masenog promjera kristala s povećanjem omjera S/D, što je posljedica jačanja ukupnog konvekcijskog toka kapljevine. Međutim, odstupanje od ovog trenda je prisutno kada je međusobni razmak miješala jednak nuli. Prema vrijednosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije, izmjerenom pri toj poziciji, ovdje bi se očekivao najmanji srednji promjer čestica, ali su dobiveni eksperimentalni rezultati pokazali upravo suprotno. No, analizom oblika kristala je utvrđena izraženija aglomeriranost u ovom sustavu koja govori da prisutno povećanje nije posljedica pravilnog rasta već aglomeracije uslijed slabije izmiješanosti.

U sustavu s dvama SBT miješalima je raspodjela veličina kristala gotovo identična te je popraćena sličnim vrijednostima srednjeg masenog promjera i standardne devijacije veličine kristala (tablica *28*.). Međutim, s udaljavanjem dvaju miješala dobiveni kristali su općenito bili pravilniji što se može pripisati prethodno opisanom povećanju stupnja izmiješanosti, ostvarenom povećanjem omjera S/D.

Pri korištenju PBT-SBT konfiguracije miješala, srednji maseni promjer opada s porastom S/D. Naime, kad su miješala na osovini postavljena blisko ($S/D \leq 0.5$), tokovi se ne uspijevaju do kraja razviti te je izbjegnuta negativna interakcija tokova aksijalnog i radijalnog miješala. Povećanjem međusobne udaljenosti dvaju miješala na vrijednost omjera $S/D=1$, navedeni tokovi se potpuno razvijaju zbog čega, uslijed njihove negativne interakcije, dolazi do intezivnog loma kristala zbog sudara s miješalom, a ujedno i habanja kristala uslijed optjecanja. Ovaj efekt habanja se očito zadržava unatoč udaljavanju miješala do omjera $S/D=1.5$ s obzirom na to da su dobiveni kristali čak nešto i manji od onih dobivenih pri standardnoj konfiguraciji dvaju miješala.

Općenito se može reći da primjena PBT-SBT konfiguracije miješala rezultira najmanjom veličinom kristala, dok se s PBT-PBT konfiguracijom dobivaju kristali

najvećeg masenog promjera, ali izraženije aglomeracije. Usporedbom ispitivanih konfiguracija, može se zaključiti da se najpravilniji kristali boraksa, najuže raspodjele veličina dobivaju promjenom SBT-SBT konfiguracije miješala.

Pri ispitivanju utjecaja *brzine hlađenja*, najveće srednje veličine kristala u sustavima s dvama PBT te dvama SBT miješalima dobivene pri brzini od 5 °C/h uz najmanje izraženu sekundarnu nukleaciju, dok kod PBT-SBT konfiguracije nije bilo značajnije razlike među navedenim vrijednostima.

Vrijednosti prinosa dobivenih pri svim ispitivanim uvjetima su se kretale u rasponu od 82 do 92 % pri čemu je prinos redovito bio veći u sustavima s dvama SBT miješalima, a najmanji kada se primjenjivala PBT-SBT konfiguracija miješala. Općenito bi se moglo reći da i prinos raste s povećanjem smičnih naprezanja te je bio najveći u sustavu s dvama SBT miješalima pri N/N_{JS}=2, D/d_T=0.33, S/D=1 i C/D=1. Zanimljivo je napomenuti da su od svih ispitivanih uvjeta miješanja upravo ovi rezultirali kristalima najpravilnijeg oblika.

Kako bi se u potpunosti sagledao utjecaj kojeg miješanje ima na proces kristalizacije, nužno je, u konačnici, sagledati i **utrošak snage miješanja**. S obzirom na to da je ova veličina usko povezana sa energetskim utroščima, jasno je da ju je pri odabiru optimalnih uvjeta provedbe kristalizacijskog procesa potrebno uzeti u obzir.

Kao što je ranije navedeno, privedena snaga se definira kao količina energije koju je potrebno utrošiti kako bi se, uslijed provedbe mehaničkog miješanja, ostvarilo gibanje fluida u reaktoru, a ovisna je o brzini vrtnje miješala, promjeru miješala, gustoći i viskoznosti kapljevine te o gravitacijskoj akceleraciji. U ovom radu je utrošak snage izračunat korištenjem izraza (68) iz eksperimentalnih podataka o zakretnom momentu te brzini vrtnje miješala. Rezultati ovog ispitivanja su iskazani kao omjer snage i mase suspenzije koja se miješa, P/m, te su prikazani na slikama *168.* do *171*.

Iz rezultata je vidljivo povećanje utroška snage miješanja s povećanjem *brzine vrtnje miješala* primjenom svih triju konfiguracija miješala. Utrošak je pri tom bio najmanji kada se koristila PBT-PBT konfiguracija miješala što se može pripisati manjim vrijednostima N_{JS} kada se koristi ovaj tip miješala. Osim toga, manji utrošak snage u sustavu s dvama aksijalnim miješalima se mogao i očekivati ukoliko se uzmu u obzir

karakteristike ovog tipa miješala[231,232]. Naime, lopatice PBT miješala, postavljene pod kutom od 45°, imaju manju projiciranu površinu od vertikalno postavljenih lopatica SBT miješala zbog čega je bilo potrebno utrošiti manje energije za pokretanje miješala. Povećan utrošak snage pri primjeni PBT-SBT konfiguracije miješala je posljedica izrazito veće vrijednosti N_{JS} koju je trebalo narinuti kako bi se savladale negativne interakcije tokova ovih dvaju miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije.

Pri ispitivanju utjecaja *promjera miješala* primjećeno je da povećanje omjera D/d_T rezultira smanjenjem utroška snage u sustavima s dvama PBT miješalima dok je kod ostalih dviju ispitivanih konfiguracija utrošak snage sličan. Ovo potvrđuje trend kojeg su Medek[233], Armenante i ostali[234] te Chapple i ostali[235] uočili u svojim radovima. Isto je zapaženo u sustavu s dvama SBT miješalima. Međutim, u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom miješala je utrošak snage bio najmanji pri D/d_T=0.27 što je rezultat niže vrijednosti zakretnog momenta.

Ispitivanje utjecaja pozicije dvaju miješala na utrošak snage miješanja je pokazalo da *udaljavanje donjeg miješala od dna kristalizatora* rezultira povećanim utroškom snage pri svim ispitivanim konfiguracijama miješala. Ovo povećanje je bilo najmanje izraženo u sustavu s dvama PBT miješalima, a najviše u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom. Odstupanje od ovog trenda se javlja u sustavu s dvama PBT miješalima pri C/D=1 koji je okarakteriziran nižim utroškom snage. Ovo je posljedica ranije opisanog pozitivnog međudjelovanja, odnosno stapanja tokova dvaju PBT miješala koje je rezultiralo smanjenjem vrijednosti zakretnog momenta, a samim time i smanjenjem utroška snage.

S povećanjem *međusobne udaljenosti dvaju miješala* je u sustavu s dvama PBT miješalima došlo do smanjenja utroška snage, dok se u sustavu s ostalim dvjema ispitivanim konfiguracijama dogodilo upravo suprotno. Ovakvi rezultati potvrđuju ranije iznešena razmatranja vezana uz utjecaj kojeg tokovi fluida imaju na provedbu ispitivanog procesa. Naime, kao što je već opisano, s povećanjem udaljenosti dvaju SBT miješala se radijalni tokovi, okarakterizirani velikim smičnim naprezanjima, potpuno razvijaju što uzrokuje značajniji rast izmjerene vrijednosti zakretnog momenta, a samim time i povećanje utroška snage miješanja. Slično je uočeno i u sustavu s PBT-SBT konfiguracijom u kojem je negativna interakcija dvaju tokova pri poziciji S/D=1 najizraženija pri čemu je i utrošak snage, u ispitivanom rasponu, bio najveći.

Iz prikazanih rezultata je moguće zaključiti kako najveći utjecaj na utrošak snage ima brzina vrtnje, a potom promjer miješala, dok, što se pozicije tiče, na vrijednost P/m više utječe udaljenost donjeg miješala od dna nego međusobna udaljenosti dvaju miješala.

S obzirom na to da je pri svim ispitivanim parametrima miješanja najniži utrošak snage ostvaren pri korištenju PBT-PBT konfiguracije miješala, ista se može smatrati energetski najpovoljnijom. Međutim za odabir optimalne konfiguracije miješala potrebno je posebno se osvrnuti i na željne karakteristike produkta kristalizacije.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata eksperimentalnih istraživanja u kojima je ispitivan utjecaj parametra miješanja i brzine hlađenja na proces šaržne kristalizacije boraksa u kristalizatoru s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala donijeti su zaključci koji su navedeni u nastavku.

U cilju definiranja uvjeta provedbe procesa šaržne kristalizacije nužno je provesti preliminarna ispitivanja kako bi se odredila brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije kristala, a pri kojoj su osigurane povoljne prilike za prijenos tvari i energije. Kako bi se pri provedbi kristalizacijskog procesa sagledala učinkovitost primijenjenih konfiguracija dvaju miješala, potrebno je odrediti i vrijeme homogenizacije pri svim ispitivanim procesnim uvjetima.

Porast prezasićenosti matične otopine tijekom procesa kristalizacije je posljedica topljivosti soli i brzine hlađenja matične otopine te ne ovisi o parametrima miješanja. Vrijednost maksimalno postignute prezasićenosti, kao i pad prezasićenosti koji ju slijedi, značajno se mijenjaju s promjenom konfiguracije dvaju miješala, parametara miješanja te brzine hlađenja.

Maksimalno postignuta prezasićenost predstavlja širinu metastabilne zone, tj. prezasićenost pri kojoj u promatranim uvjetima započinje nukleacija. Širina metastabilne zone u sustavu s dvama miješalima je rezultanta hidrodinamičkih zbivanja u kristalizatoru, a koja su pak posljedica Reynoldsove značajke, strukture i intenziteta toka kapljevine nastalih međudjelovanjem tokova dvaju miješala te smičnog naprezanja uzrokovanog djelovanjem miješala.

Iz podataka o širini metastabilne zone pri temperaturi nukleacije utvrđeno je da nukleacija započinje primarnim heterogenim mehanizmom pri svim ispitivanim

uvjetima provedbe procesa kristalizacije boraksa. Numeričke vrijednosti brzina primarne heterogene nukleacije su proporcionalne širini metastabilne zone.

Povećanjem brzine vrtnje miješala, brzina nukleacije se smanjivala kod svih ispitivanih konfiguracija dvaju miješala. Pri svim omjerima N/N_{JS}, najvećim brzinama nukleacije je bila okarakterizirana konfiguracija s dvama SBT miješalima. Ovo je posljedica izraženih smičnih naprezanja prisutnih u toku dvaju radijalnih miješala, a koji nepovoljno djeluju na formiranje nukleusa kritične veličine.

Povećanje promjera miješala uzrokuje povećanje brzine nukleacije pri svim ispitivanim konfiguracijama dvaju miješala. Međutim, promjer miješala utječe značajnije na brzinu nukleacije tek ukoliko se poveća u odnosu na standardno miješalo ($D/d_T \geq 0.33$). Ovaj efekt je pri tom izraženiji u sustavu s dvama radijalnim miješalima, kako zbog niže vrijednosti Reynoldsove značajke tako i zbog izraženijih smičnih naprezanja, koja, s povećanjem promjera, jačaju u zoni između dvaju miješala.

Pri udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora koja odgovara omjeru C/D=0.2, postignute su veće brzine nukleacije kod svih triju korištenih konfiguracija dvaju miješala. Uzrok ovoj većoj brzini leži u smanjenom intenzitetu ukupnog toka kapljevine koji je posljedica formiranja divergentnog toka. U sustavu s dvama SBT miješalima transformacija toka donjeg miješala iz radijalnog u aksijalni pri $0.2<C/D<0.6$ rezultira smanjenjem brzine nukleacije zbog oslabljenih smičnih naprezanja u sustavu.

S povećanjem međusobne udaljenosti miješala u sustavima s dvama PBT i dvama SBT miješalima povećava se brzina nukleacije. Navedeni trend je izraženiji u sustavu s radijalnim miješalima zbog većeg smičnog naprezanja. U sustavu s dvama PBT miješalima, najveća brzina nukleacije je ostvarena pri omjeru S/D=1.5 zbog formiranja paralelnog toka okarakteriziranog smanjenim stupnjem izmiješanosti. U sustavima s

PBT-SBT konfiguracijom miješala, vrijednosti brzine nukleacije su u korelaciji s vrijednostima bezdimenzijskog vremena homogenizacije.

U sustavu s dvama PBT miješalima te s PBT-SBT konfiguracijom miješala, od svih ispitivanih parametara miješala, najveći utjecaj na brzinu nukleacije ima pozicija miješala, dok u sustavu s dvama SBT miješalima na brzinu nukleacije najviše utječe promjer miješala.

Pri svim ispitivanim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala, povećanje brzine hlađenja je uzrokovalo povećanje brzine nukleacije, što je vjerojatno posljedica tromosti, odnosno „zakašnjele reakcije“ sustava na brzu akumulaciju prezasićenosti.

U sustavu s ispitivanim konfiguracijama dvaju miješala, veći utjecaj na brzinu nukleacije imaju ispitivani parametri miješanja od primijenjenih brzina hlađenja.

Značajno povećanje srednje linearne veličine kristala nakon nukleacije je isključivo posljedica procesa rasta kristala. Neznatna promjena veličine kristala koja potom slijedi je rezultanta istodobnog odvijanja procesa rasta, habanja te loma kristala.

Smanjenje vrijednosti apsolutne prezasićenosti nakon nukleacije je posljedica rasta primarno stvorenih kristala, dok je, u periodu sporijeg rasta kristala, smanjenje prezasićenost u svim ispitivanim sustavima ukazalo na pojavu sekundarnih procesa tj. na pojavu habanja i sekundarne nukleacije.

S povećanjem brzine vrtnje i promjera miješala, veličina najvećih pravilnih kristala dobivenih u procesu šaržne kristalizacije se smanjuje zbog povećanja broja sudara kristal/miješalo. Smanjenje brzine hlađenja matične otopine također rezultira smanjenjem veličine kristala zbog duže izloženosti kristala procesu habanja. Smanjenje veličine kristala pri povećanju omjera c/D posljedica je smanjenja intenziteta ukupnog

konvekcijskog toka, odgovornog za prijenosne pojave tijekom procesa rasta kristala, kao i strukture toka kapljevine. Hidrodinamička zbivanja okarakterizirana izraženim smičnim naprezanjima u sustavu s dvama SBT miješalima pogoduju intenzivnijem rastu kristala te njihovom zacjeljenju nakon habanja pri svim ispitivanim uvjetima.

Hidrodinamički uvjeti u kristalizatoru utječu na vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala. Konstanta brzine rasta kristala raste sa smanjenjem bezdimenzijskog vremena homogenizacije. Odstupanje od navedenog pravila prisutno je pri onim pozicijama miješala koje uzrokuju promjenu strukture ukupnog toka kapljevine. Analiza vrijednosti reda rasta kristala nije ukazala na pravilnost u promjeni ovog parametra s parametrima miješanja.

Primjenom Mersmannovog modela za određivanje mehanizma rasta kristala utvrđeno je da se rast kristala boraksa u procesu šaržne kristalizacije hlađenjem pri svim ispitivanim uvjetima provedbe procesa odvijao integracijskim mehanizmom.

Hidrodinamički uvjeti u kristalizatoru kao i brzina hlađenja matične otopine utječu i na raspodjelu veličina kristalnog produkta. Pri svim ispitivanim uvjetima krivulja gustoće raspodjele ima bimodalan karakter ukazuje na pojavu sekundarne nukleacije. Ova pojava je izraženija u sustavima dvama SBT miješalima. Kristali najvećeg masenog promjera dobiveni su u sustavu s dvama PBT miješalima zbog izražene aglomeracije kojoj je pogodovala struktura toka kapljevine. Općenito se pojava aglomeracije u svim sustavima smanjivala pri hidrodinamičkim uvjetima koji su u kristalizatoru uzrokovali stanje intermedijalne suspenzije. Primjena PBT-SBT konfiguracije rezultirala je najmanjom veličinom kristala zbog nepovoljnog međudjelovanja tokova dvaju miješala. U sustavu s dvama SBT miješalima, pri N/N_{JS}=2, D/d_T=0.33, S/D=1 i C/D=1 su dobiveni najpravilniji kristali, uže raspodjele veličina uz gotovo najveći prinos finalnog produkta.

Utrošak snage miješanja tijekom procesa šaržne kristalizacije je pri svim ispitivanim parametrima miješanja bio najniži pri korištenju PBT-PBT konfiguracije miješala, dok je najveći utrošak snage zahtijevala PBT-SBT konfiguracija miješala. Razlike u utrošku snage posljedica su geometrijskih karakteristika miješala te brzina potrebnih za postizanje stanja potpune suspenzije. U svim ispitivanim konfiguracijama brzina vrtnje je imala najveći utjecaj na utrošak snage, a potom promjer korištenih miješala.

Pri odabiru odgovarajućih uvjeta provedbe šaržne kristalizacije boraksa u kristalizatorima s dvama turbinskim miješalima, neophodno je detaljno ispitati i utjecaj parametara miješanja na sve stupnjeve kristalizacijskog procesa. Između ostalog, pravilnim odabirom konfiguracije dvaju miješala uz podešavanje parametara miješanja moguće je dobiti produkt željenih granulometrijskih karakteristika uz minimalne energetske troškove.

7. LITERATURA

[1] *W. Beckman*, Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications**,** Wiley-VCH, Weinheim, 2013, str. 7-287.

[2] *G. Jones*, Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58-141.

[3] *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta*, Handbook of Industrial Mixing, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2004, str. 1027-1029.

[4] *B. Sen Gupta, S. Ibrahim*, Mixing and Crystallization, Kluwer, Dordrecht, 2000, str. 20-280.

[5] *Z. Q. Yu, R. B. H. Tan, P. S. Chow*, Effect of Operating Conditions on Agglomeration and Habit of Paracetamol Crystals in Anti-Solvent Crystallization, J. Crys. Growth **279** (2005) 477-488.

[6] *P. Sayan, S. Titiz Sargut, B. Kiran*, Effect of impurities on the microhardness of borax decahydrate, Powder Technology **197** (2010) 254-259.

[7] *F. Magelli, G. Montante, D. Pinelli, A. Paglianti*, Mixing Time in High Aspect Ratio Vessels Stirred with Multiple Impellers, Chem. Eng. Sci. **101**(2013) 712-720.

[8] *S. Maaß, T. Rehm, M. Kraume*, Prediction of drop sizes for liquid–liquid systems in stirred slim reactors—Part II: Multi stage impellers, Chem. Eng. J. **168** (2011) 827-838.

[9] *N. Kuzmanić, R. Žanetić, M. Akrap*, Impact of Floating Suspended Solids on the Homogenisation of the Liquid Phase in Dual-Impeller Agitated Vessel, Chem. Eng. Process **47** (4) (2008) 663-669.

[10] *D. Pinelli, G. Montante, F. Magelli*, Dispersion Coefficients and Settling Velocities of Solids in Slurry Vessels Stirred with Different Types of Multiple Impellers, Chem. Eng. Sci. **59** (2004) 3081-3089.

[11] *J. Garside*, Industrial Crystallization from Solution, Chem. Eng. Sci. **40 (1)** (1985) 3.

[12] *W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott*, Unit Operations of Chemical Engineering, Mc-Graw-Hill, New York, 2001, str. 902-941.

[13] *M. Giulietti Et al.*, Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique., Braz. J. Chem. Eng. [online]. **18** (2001).

[14]*D. Kralj,* Procesi Taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, Kem. Ind. **45 (1)** (1996) 3-26.

[15] *B. Težak,* Methodics of Precipitation from Electrolytic Solutions as Revealed through Relationship between Concentrational Factors and Kinetics of Solid Phase Formation, Croat. Chem. Acta **42** (1970) 351-362.

[16] *B. Težak,* Chemistry of Interfaces with Special Respect to Precipitation Phenomena, Croat. Chem. Acta **45** (1973) 1-11.

[17] *A. E. Nielsen*, Precipitation, Croat. Chem. Acta **42** (1970) 319-333.

[18] URL: http://goldbook.iupac.org/S05746.html (13.10.2015.).

[19] *J. W. Mullin,* Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86-403.

[20] *A. Myerson,* Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str. 1-218.

[21] *O. Sohnel, J. Garside*, Precipitation, Basic Principles and Industrial Apllication, Butterworth Heinemann, Oxford, 1992, str. 41-112.

[22] *M. Löffelmann, A. Mersmann,* How to Measure Supersaturation?, Chem. Eng. Sci. **57 (20)** (2002) 4301-4310.

[23] *J. W. Mullin,* Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 123.

[24] *J. Ulrich, C. Striege*, Some Aspects of Importance of Metastable Zone Width and Nucleation in Industrial Crystallizers, J. Crystal Growth **237-239** (2002) 2130-2135.

[25] *A. Herden, C. Mayer*, About the Metastable Zone Width of Primary and Secondary Nucleation, Chem. Eng. Technol. **24 (12)** (2001) 1248-1254.

[26] *N. P. Rajesh, C. K. L. Perumal, P. S. Raghhavan, P. Ramasamy*, Effect of Urea on Metastable Zone Width, Induction Time and Nucleation Parameters of Ammonium Dihydrogen Orthophosphate, Cryst. Res. Technol. **36** (2001) 55-63.

[27] *N. P. Rajesh et al.*, Effect of EDTA on the Metastable Zone Width of ADP, J. Crystal Growth **213 (3-4)** (2000) 389-394.

[28] *C. Frances et al.,* Investigations of the Effects of Some Additives on the Crystallization of Tetrahydrate Sodium Perborate, J. Crystal Growth **128 (1-4, Part 2)** (1993) 1268-1272.

[29] *K. Selvaraju, R. Valluvan, S. Kumararman,* Experimental Determination of Metastable Zone Width, Induction Period, Interfacial Energy and Growth of Non-Linear Optical L-Glutamic Acid Hydrochloride Single Crystals, Materials Letters **60 (13-14)** (2006) 1565-1569.

[30] *D. Jayalakshmi, R. Sankar, R. Jayavel, J. Kumar*, Metastable Zone Width, Induction Period and Interfacial Energy of Bis Thiourea Zinc Acetate (BTZA), J. Crystal Growth **276 (1-2)** (2005) 243-246.

[31] *O. Sahin, H. Dolas, H. Demir*, Determination of Nucleation Kinetics of Potassium Tetraborate Tetrahydrate, Cryst. Res. Techol. **42** (2007) 766-772.

[32] *Y.-H. Cheon, K.-J. Kim, S.-H. Kim*, A Study on Crystallization Kinetics of Pentaerythritol in a Batch Cooling Crystallizer, Chem. Eng. Sci. **60 (17)** (2005) 4791-4802.

[33] *H. Gürbüz, B. Özdemir*, Experimental Determination of the Metastable Zone Width of Borax Decahydrate by Ultrasonic Velocity Measurement, J. Crystal Growth **252 (1-3)** (2003) 343-349.

[34] *D. O'Grady, M. Barrett, E. Casey, B. Glennon*, The Effect of Mixing on the Metastable Zone Width and Nucleation Kinetics in the Anti-Solvent Crystallization of Benzoic Acid, *Chem. Eng. Res. Des.* **85 (7)** (2007) 945-952.

[35] *W.-S. Chen, G.-C. Huang*, Ultrasound-Assisted Crystallization of High Purity of 2,4-dinitrotoluene from spent acid, Ultrasonic Sonochemistry **15 (5)** (2008) 909-915.

[36] *A. Chianese et al.,* Crystal Growth Kinetics of Pentaerythritol, Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. **58 (3)** (1995) 215-221.

[37] *A. M. B. Freitas, F. J. G. Landgraf, J. Nyvlt, M. Giulietti,* Effect of Magnetic Field on the Crystallization of Zinc Sulfate, Braz. J. Chem. Eng. **17 (1)** (2000) 111-115.

[38] *Y. H. Kim, K. Lee, K. K. Koo, Y. G. Shul, S. Haam*, Comparison Study of Mixing Effect on Batch Cooling Crystallization of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) Using Mechanical Stirrer and Ultrasound Irradiation, Cryst. Res. Technol. **37** (2002) 928-944.

[39] *D. Kashchiev, G. M. Van Rosmalen*, Review: Nucleation in Solutions Revisited, Cryst. Res. Technol. **38 (7-8)** (2003) 555-574.

[40] *Lj. Brečević, D. Kralj,* Kinetics and Mechanism of Crystal Growth in Aqueous Systems, u: Interfacial Dynamics, N. Kallay (ed.), Marcel Dekker, New York, 2000., str. 435-474.

[41] *J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt*, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2nd edition, IChem, 2002, str. 12-172.

[42] *A. E. Nielsen*, u: Treatise on Analytical Chemistry, 2nd edition, I. M. Kolthoff, P. J. Elvings (ur.), Part 1, Vol 3, John Wiley, New York, 1969, str. 225-307.

[43] *D. Turnbull, B. Vonnegut*, Nucleation Catalysis, Ind. Eng. Chem, **44 (6)** (1952) 1292-1298, doi: 10.1021/ie50510a031

[44] *R. F. Strickland-Constable, R. E. A. Mason*, Breeding of Nuclei, Nature, 197 (1963) 897-898, doi:10.1038/197897b0

[45] *G. M. van Rosmalen,* Secondary Nucleation, J. P. van der Eerden (ur.), O. S. L. Bruinsma, Science and Technology of Crystal Growth, Kluwer Academic Publisher, 1995, Dordrecht, str. 259-277.

[46] *T. W. Evans, G. Margolis, A. F. Sarofim*, Models of Secondary Nucleation Attributable to Crystal-Crystallizer and Crystal-Crystal Collisions, AIChE J. **20** (1974) 959-966.

[47] *E. P. K. Ottens, E. J. De Jong,* A Model for Secondary Nucleation in a Stirred Vessel Cooling Crystallizer, Ind. Eng. Chem. Fundam. **12** (1973) 179-184.

[48] *A. Mersman*, Supersaturation and Nucleation, Trans IChem **74 (Part A)** (1996) 812-820.

[49] *J. Ulrich, M. J. Jones*, Heat and mass transfer operations — crystallization u: Chemical Engineering and Chemical Process Technology, R. Pohorecki, J. Bridgwater, M. Molzahn, R. Gani, C. Gallegos (ur.), EOLSS Publications, Singapore, 2006, str. 235-264.

[50] URL: http://reference.iucr.org/dictionary/Miller_indices (24.1.2016.)

[51] *A. E. Nielsen*, *J. Christoffersen*, The mechanisms of crystal growth and dissolution, u G. H. Nancollas (ur.), Biological Mineralization and Demineralization, Springer Berlin Heidelberg Berlin, 1982, str. 37-77.

[52] *Z. Berkovitich-Yellin, J. Van Mil, L. Addadi, M. Idelson , M. Lahav, L. Leiserowitz,* Crystal morphology engineering by "tailor-made" inhibitors; a new probe to fine intermolecular interactions, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3111-3122.

[53] *N. Cabrera, D. A. Vermilyea*, The growth of crystals from solution, u Growth and Perfection of crystals, R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull (ur.), John Wiley, New York, 1958, str. 393-410.

[54] *G. W. Sears*, Effect of Poisons on Crystal Growth, J. Chem. Phys. **29** (1958) 1045-1048.

[55] *R. J. Davey*, The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution, J. Crystal Growth **34** (1974) 109-119.

[56] *B. Simon*, *R. Boistelle*, Crystal growth from low temperature solutions, J. Crystal Growth **52** (1981) 779-788.

[57] *G. M. Rosmalen*, *P. Bennema*, Characterization of additive performance on crystallization: Habit modification, J. Crystal Growth **99** (1990) 1053-1060.

[58] *K. Sangwal*, Effect of impurities on the processes of crystal growth, J. Crystal Growth **128** (1993)1236-1244.

[59] *I. Owczarek*, *K. Sangwal*, Effect of impurities on the growth of KDP crystals: Mechanism of adsorption on (101) faces, J. Crystal Growth **102** (1990) 574-580.

[60] *W. Ostwald*, Lehrbuch der allgemeinen chemie. Vol. 2 (1), W. Engelmann (ur.), Leipzig, 1887.

[61] *Lj. Brečević, H. Füredi-Milhofer*, Transformations of amorphous calcium phosphate, u: Industrial Crystallization, J. W. Mullin (ur.), Plenum Press, New York, 1976, str. 277-283.

[62] *C. H. Bamford, C. F. H. Tipper*, Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 22, Reactions in the Solid State, Elsevier, Amsterdam, 1980.

[63] *P. T. Cardew, R. J. Davey, A. J. Ruddick*, Kinetics of polymorphic solid-state transformations, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **80** (1984) 659-668.

[64] *D. Kralj, LJ. Brečević, J. Kontrec*, Vaterite growth and dissolution in aqueous solution III. Kinetics of transformation, J. Crystal Growth, **177** (1997) 248-257.

[65] *A. L. Boskey, A. S. Posner*, Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite: a pH-dependent solution-mediated, solid-solid conversion, J. Phys. Chem **77** (1973) 2313-2317.

[66] *P. T. Cardew, R. J. Davey*, The kinetics of solvent mediated phase transformations, Proc. Roy. Soc. London, **A 398** (1985) 415-428.

[67] *Lj. Brečević, D. Škrtić, J. Garside*, Transformation of calcium oxalate hydrates, J. Crystal Growth **74** (1986) 399-408.

[68] *R. J. Davey et al.*, The IV-III polymorphic phase transition in ammonium nitrate: a unique example of solvent, J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991) 176-185.

[69] *W. Ostwald*, Grundriss der allemeinen Chemis, W. Engelmann (ur.), Leipzig, 1899.

[70] *I. N. Stranski, D. Totomanov*, Rate of formation of (crystal) nuclei and the Ostwald step rule, Z. Phys. Chem. **A 163** (1933) 399-408.

[71] URL: http://www.innvista.com/science/chemistry/elements/etymology-of-elements/ (13.10.2015.).

[72] *Joseph T. Shipley*, The Origins of English Words: A Discursive Dictionary of Indo-European Roots, JHU Press, London , 2001, str. 83.

[73] URL: http://nevada-outback-gems.com/mineral_information/Borax_mineral_info.htm (13.10.2015.).

[74] *George H. Hildebrand*, Borax Pioneer: Francis Marion Smith, Howell-North Books., San Diego, str. 267 (1982).

[75] *J. Y. Elbeyli,* Utilization of Industrial Borax Waste (BW) for Portland Cement Production, Turkis J. Eng. Env. Sci. **28** (2004) 281-287.

[76] URL: https://roskill.com/product/boron-global-industry-markets-outlook-13th-edition-2015/ (13.10.2015.).

[77] URL: https://www.ihs.com/products/boron-minerals-chemical-economics-handbook.html (13.10.2015.)

[78] *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta* (ur.), Handbook of Industrial Mixing, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, str. xxxiv-xxxix.

[79] *M. Zlokarnik*, Stirring: Theory and Practice, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 2002, str. 206-211.

[80] *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.

[81] *R. J. McDonough*, Mixing for the Process Industries, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, str. 19-36.

[82] *G. B. Tatterson*, Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes, McGraw-Hill, New York Inc.,1994, str. 1-53.

[83] *S. Nagata*, Mixing – Principles and Applications, Kodancha Ltd. and John Wiley and Sons, Tokyo and New York, 1975, str. 1-331.

[84] *S. M. Kresta, R. S. Brodkey*, Turbulence in Mixing Applications, u: Handbook of Industrial Mixing, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta (ur.), 2003, str. 19-83.

[85] *I. Tennekes, J. L. Lumley*, A First Course in Turbulence, The MIT Press, Cambridge, 1989, str. 1-24.

[86] *R. S. Brodkey*, Mixing in turbulent fields, u: Turbulence in Mixing Applications: Theory and Application to Mixing and Reaction, R. S. Brodkey (ur.), Academic Press INC., 1975, str. 49-114.

[87] *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb, 2003, str. 120-134.

[88] *J. Cheng et al.*, Retrospect and perspective of micro-mixing studies in stirred tanks, Chin. J. Chem. Eng. **20 (1)** (2012) 178-190.

[89] *M. Barrett et al.*, The Role of Meso-Mixing in Anti-Solvent Crystallization Processes, Chem. Eng, Sci. **66 (12)** 2011, 2523-2534.

[90] *W. K. George*, Lectures in Turbulence for the 21st Century, dostupno na URL: http://www.turbulence-online.com/Publications/Lecture_Notes/Turbulence_Lille/TB_16January2013.pdf (02.11.2015.)

[91] *M.F. Edwards, M. R. Baker*, Mixing of liquids in stirred tanks u: Mixing in the Proces Industries, N. Harnby, M.F. Edwards, A.W. Nienow (ur.), Butterworth-Heinemann, 1992, str. 137-158.

[92] URL: http://www.umich.edu/~elements/01chap/html/reactors/mixing/impeller.htm (20.10.2015.)

[93] URL: http://www.dynamixinc.com/mixing-101-the-basic-principles-of-mixing-and-impellers (20.10.2015.)

[94] URL: http://www.sharpemixers.com/radial.html (20.10.2015.)

[95] *M. Jahoda, M. Moštek, A. Kukuková, V. Machon*, CFD modelling of liquid homogenization in stirred tanks with one and two impellers using large eddy simulation, Chem. Eng. Res. Des. 85 (2007) 616-625.

[96] G. *Ascanio*, Mixing time in stirred vessels: A review of experimental techniques, Chin. J Chem. Eng., **23 (7)** (2015) 1065-1076.

[97] *J. Prochazka, J. Landau*, Homogenation of miscible liquids in the turbulent region, Collect. Czech. Chem. Commun., **26** (1961) 2961-2973.

[98] *J. B. Joshi, A. B. Pandit, M. M. Sharma*, Mechanically agitated gas-liquid reactors, Chem. Eng. Sci. **37 (6)** (1982) 813-844.

[99] *G. Ascanio, B. Castro, E. Galindo*, Measurement of power consumption in stirred vessels – a review, Trans IchemE -A, **82 (A9)** 1282-1290.

[100] *M. Bouaifi, M. Roustan*, Power consumption, mixing time and homogenisation energy in dual-impeller agitated gas-liquid reactors, Chem. Eng. Process. Process. Intensif. **40** (2001) 87–95.

[101] *F. Chiampo*, Gas-liquid mixing in a multiple impeller stirred vessel, u: Proceedings of the 7th European Conference on Mixing, Bruge, 1991.

[102] *D. Fajner et al.*, Solids distribution and rising velocity of buoyant solid particles in a vessel stirred with multiple impellers, Chem. Eng. Sci. **63** (2008) 5876–5882.

[103] *M. Greaves, M. Barigou*, The internal structure of gas-liquid dispersions in a stirred reactor, u: Proceedings of the 6th European Conference on Mixing, Cranfield, UK, 1988: 313.

[104] *Y. Bao et al.*, Suspension of buoyant particles in a three phase stirred tank, Chem. Eng. Sci. **60** (2005) 2283–2292.

[105] *Y. Bao et al.*, Gas dispersion and solid suspension in a three-phase stirred tank with multiple impellers, Chem. Eng. Commun. **193** (2006) 801–825.

[106] *N. Dohi, T. Takahashi, K. Minekawa, Y. Kawase*, Power consumption and solid suspension performance of large-scale impellers in gas-liquid-solid three-phase stirred tank reactors. Chem. Eng. J. **97** (2004) 103–114.

[107] *R. Z. Davis*, Design and scale-up of production scale stirred tank fermentors, Unpublished Master of Science dissertation, Utah State University, Logan, UT, USA, 2010.

[108] *S. J. Arjunwadkar, K. Sarvanan, P. R. Kulkarni, A. B. Pandit,* Gas-liquid mass transfer in dual impeller bioreactor, Biochem. Eng. J. (1998) 99–106.

[109] *R. Z. Davis*, Design and scale-up of production scale stirred tank fermentors, unpublished Master of Science dissertation. Utah State University, Logan, UT, USA, 2010.

[110] *K. Rutherford, K. C. Lee, S. M. S. Mahmoudi, M. Yianneskis*, Hydrodynamic characteristics of dual Rushton impeller stirred vessels, AICHE J. **42** (1996) 332-346.

[111] *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) 693-699.

[112] *M. Taghavi, R. Zadghaffari, J. Moghaddas, Y. Moghaddas*, Experimental and CFD investigation of power consumption in a dual Rushton turbine stirred tank, Chem. Eng. Res. Des. **89** (2011) 280-290.

[113] *T. Wang, G. Yu, Y. Yong, C. Yang C, Z-S. Mao*, Hydrodynamic characteristics of dual-impeller configurations in a multiple-phase stirred tank, Ind. Eng. Chem. Res. **49** (2009) 1001-1009.

[114] *K. Bittins, P. Zehner*, Power and discharge numbers of radial-flow impellers. Fluid-dynamic interactions between impeller and baffles, Chem. Eng. Process Process Intensif. **33** (1994) 295-301.

[115] *A. W. Nienow, M. D. Lilly*, Power drawn by multiple impellers in sparged agitated vessels. Biotechnol. Bioeng. **21** (1979) 2341-2345.

[116] *R. Kuboi, A. W. Nienow*, The power drawn by dual impeller systems under gassed and ungassed conditions, u: Proceedings of the 4th European Conference on Mixing, Noordwijkerhout, the Netherlands, 1982, str. 247-261.

[117] *M. Roustan*, Power consumed by Rushton turbines in non-standard vessels under gassed conditions. u: Proceedings of the 5th European Conference on Mixing, Wurzburg, Germany, 1985, str. 127-141.

[118] *S. Mahmoudi, M. Yianneskis*, The variation of flow pattern and mixing time with impeller spacing in stirred vessels with two Rushton impellers, u: Fluid mechanics of mixing, Springer, Netherlands, 1992, str. 11–18.

[119] *V. Hudcova, V. Machon, A. W. Nienow*, Gas-liquid dispersion with dual Rushton impellers, Biotechnol. Bioeng. **34** (1989) 617-628.

[120] *V. Abradi, G. Rovero, G. Baldi, S. Sicardi, R. Conti*, Hydrodynamics of a gas-liquid reactor stirred with a multiple-impeller system, Chem. Eng. Res. Des. **68** (1990) 516-522.

[121] *G. R. Kasat, A. B. Pandit*, Mixing time studies in multiple impeller agitated reactors, Can. J. Chem. Eng. **82** (2004) 892-904.

[122] *Y. Bao et al.*, Suspension of buoyant particles in a three phase stirred tank, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 2283-2292.

[123] *T. Wang et al.*, Hydrodynamic characteristics of dual-impeller configurations in a multiple-phase stirred tank, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2009) 1001-1009.

[124] *V. A. Atiemo-Obeng, W. R. Penney, P. Armenante*, Soli-liquid mixing, u: Handbook of Industrial Mixing, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta (ur.), 2003., str. 543.-583.

[125] *N. Kuzmanić, B. Ljubičić,* Suspension of Floating Solids with Up-Pumping Pitched Blade Impellers; Mixing Time and Power Characteristic, Chem. Eng. J. **84 (3)** (2001) 235-333.

[126] *K. Takahashi, S. Sasaki,* Complete Drawdown and Dispersion of Floating Solids in Agitated Vessel Equipped with Ordinary Impellers, Chem. Eng. J. Japan **32-1** (1999) 40-44.

[127] *N. Kuzmanić, D. Rušić,* Concentration Distribution of Floating Solids Suspended in a Stirred Vessel, Ind. Eng. Chem. Res. **28** (1999) 2794-2802.

[128] *N. Kuzmanić, E. Mitrović – Kessler,* Continuous Sampling of Floating solids Suspension from a Mixing Tank, Ind. Eng. Chem. Res. **36** (1997) 5015-5022.

[129] *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.

[130] *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.

[131] *G. B. Tatterson*, Fluid Mixing and Gas Dispersion in Agitated Tanks, McGraw-Hill Inc., New York, 1991, str. 121-323.

[132] *I. Tennekes, J. L. Lumley*, A First Course in Turbulence, The MIT Press, Cambridge, 1989, str. 1-24.

[133] *M. Bohnet, G. Niesmak,* Distribution of Solids in Stirred Suspensions, Ger. Chem. Eng. **3** (1980) 57-65.

[134] *M. W. Chudacek*, Relationships between Solids Suspension Criteria, Mechanism of Suspension, Tank Geometry, and Scale-up Parameters in Stirred Tanks, Ind. Eng. Chem. Fundam. **25** (1986) 391-401.

[135] *J. Y. Oldshue*, Fluid Mixing Technology, McGraw-Hill Publications Co., New York, 1983, str. 94-124.

[136] *G. Baldi, R. Conti, A. Giannetto*, Concentration profiles for solids suspended in a continuous agitated reactor, AICHE J. **26 (6)** (1981) 1017 – 1020.

[137] *N. Zwietering*, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chem. Eng. Sci. **8** (1958) 244-253.

[138] *W. D. Einenkel, A. Mersmann*, Verfahrenstehnik, The Agitator Speed for Particle Suspension, **11** (1977) 90-94.

[139] *M. Bohnet, G. Niesmak*, Distribution Of Solids in Stirred Suspensions, Ger. Shem. Eng., **3** (1980) 57-65.

[140] *A. W. Nienow,* The dispersion of Solids in Liquids, *u J. J. Ulbrecht, G. K. Patterson,* Mixing of Liquids by Mechanical Agitation, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1985, str. 273-309.

[141] *A. Duda et al.*, On hydrodynamics of mixing in vessel equipped with different dual impeller systems, u: 16th International Conference, Process Engineering and chemical plant design, G. Wozny (ur.), 2006, str. 159-168.

[142] *R. R. Hemrajani, G. B. Tatterson*, Mechanically stirred vessels, u *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta* (ur.), Handbook of Industrial Mixing, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, str. 367.

[143] *J. W. Mullin,* Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 268-269.

[144] *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, doktorska disertacija, 2010.

[145] *S. Motamedvaziri, P. M. Armenante*, Mixing Time in Partially Filled Stirred Vessels, North American Mixing Forum 2013, Proceedings, dostupno na URL: http://www3.aiche.org/proceedings/Abstract.aspx?PaperID=341213 (17.11.2015.)

[146] URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118131473.app3/pdf (12.11.2015.)

[147] URL: http://www.etimaden.gov.tr/en/product/boron-chemicals-borax-decahydrate (17.11.2015.)

[148] *O. Sahin*, Effect of Borax on the Crystallization of Boric Acid, J. Crystal Growth **236** (2002) 393-399.

[149] *F. Jones et al.*, The Effect Of Calcium Cations on the Precipitation of Barium Sulfate 2: Calcium Ions in the Presence of Organic Additives, J. Crystal Growth **270** (2004) 593-603.

[150] *D. C. Y. Wonh, Z. Jaworski, A. W. Nienow*, Effect of Ion Excess on Particle Size and Morphology During Barium Sulfate Precipitation: An Experimental Study, Chem. Eng. Sci. **56** (2001) 727-734.

[151] *J. C. Givand, A. S. Teja, R. W. Rousseau*, Manipulating Crystallization Variables to Enhance Crystal Purity, J. Crystal Growth **198/199** (1999) 1340-1344.

[152] *S. Ramalingom, J. Podder, S. Narayana Kalkura*, Crystallization and Characterization of Orthorhombic β- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Crys. Res. Technol. **36 (12)** (2001) 1357-1364.

[153] *A. Nokhoddchi, N. Bolourtchian, R. Dinarvand*, Crystal Modification of Phenytoin Using Different Solvents and Crystallization Conditions, Int. J. Pharm. **250** (2003) 85-87.

[154] *K. J. Kim, A. Mersmann*, Estimation of Metastable Zone Width in Different Nucleation Processes, Chem. Eng. Sci. **56 (7)** (2001) 2315-2324.

[155] *A. Schubert, A. Mersman*, Determination of Heterogeneous Nucleation Rates, Trans. Inst. Chem. Eng. **A 74 (1)** (1996) 816-821.

[156] *H. Schubert, A. Mersmann*, How Agglomeration Processes Affect Experimentally Determined Nucleation Rates, u *B. S. Gupta, S. Ibrahim*, Mixing and Crystallization, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, str. 105-112.

[157] *A. Mersmann, B. Braun, M. Löffelmann*, Prediction of Crystallization Coefficients of the Population Balance, Chem. Eng. Sci. **57** (2002) 4267-4275.

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

[159] URL: http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/History/Robert_Brown_Vortrag.pdf (19.12.2015.)

[160] *T. Allen*, Particle Size Measurement, Chapman and Hall, 2. ed., London, 1974, str. 85-99.

[161] *N. Bogdanić*, Primijenjena matematika, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet, Split, 1980, str. 211-228.

[162] *R. L. King, R. A. Hiller, G. B. Tatterson*, Power consumption in a mixer, AIChE J. **34** (1988) 506–509. doi:10.1002/aic.690340320.

[163] *M. Jahoda et al.*, CFD modelling of liquid homogenization in stirred tanks with one and two impellers using large eddy simulation, *Chem. Eng. Res. Des.*, 85 (2007) 616–625.

[164] *A. Mersmann*, General Prediction of Statistically Mean Growth Rates of a Crystal Collective, J. Crystal Growth **147** (1995) 181-193.

[165] *A. Mersmann, M. Angerhofer, T. Gutwald, R. Sangl, S. Wang,* General Prediction of Median Crystal Sizes, Sep. Sci. Technol. **2** (1992) 85-97.

[166] *A. Mersmann, C. Hayer, H. Schubert*, How to Influence Median Crystal Size of Percipitates, u: *B.S. Gupta, S. Ibrahim*, Mixing and Crystallization, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, str. 105.-112.

[167] *K. J. Kim, A. Mersmann*, Comparison between Melt Crystallization with Indirect and Direct Contact Cooling Methods, J. Ind. Eng. Chem. **5** (1993) 204-211.

[168] *Z. Sha i S. Palosaari*, Mixing and Crystallization in Suspension, Chem. Eng. Sci., **55** (2000) 1797-1806.

[169] *K. L. Choong, R. Smith*, Optimization of Batch Cooling Crystallization, Chem. Eng. Sci. **59 (2**) (2004) 313-327.

[170] *N. Harnby, M. F. Edvards, A. W. Nienow*, Mixing in Process Industries, 2nd ed., Butterworth - Heinemann Ltd., Oxford, 1997, str. 297-321.

[171] *Z. Q. Yu, R. B. H. Tan, P. S. Chow*, Effect of Operating Conditions on Agglomeration and Habit of Paracetamol Crystals in Anti-Solvent Crystallization, J. Crys. Growth **279** (2005) 477-488.

[172] *K. Shimizu, H. Nagasawa i K. Takahashi*, Effect of off-Bottom Clearance of a Turbine Type Impeller on Crystal Size Distribution of Aluminum Potassium Sulfate in a Batch Crystallizer, J. Crystal Growth, **154** (1995) 113-117.

[173] *K. Shimizu, T. Nomura i K. Takahashi*, Crystal Size Distribution of Aluminum Potassium Sulfate in a Batch Crystallizer Equipped with Different Types of Impeller, J. Crystal Growth, **191 (1-2)** (1998) 178-184.

[174] *K. Shimizu et al.*, Effect of Baffle Geometries on Crystal Size Distribution of Aluminum Potassium Sulfate in a Seeded Batch Crystallizer," J. Crystal Growth, **197 (4)** (1999) 921-926.

[175] *L. Marmo et al.*, Influence of mixing on the particle size distribution of an organic precipitate, J. Crystal Growth, **166** (1996) 1027-1034.

[176] *R. Boncukcuoglu, M. M. Kocakerim i H. Ersahan*, Upgrading of the reactor waste obtained during borax production from tincal, Minerals Engineering, **12 (10)** (1999) 1275-1280.

[177] *G. Yang et al.*, A Model for Prediction of Supersaturation Level in Batch Cooling Crystallization, J. Chem. Eng. Japan **39 (4)** (2006) 426 - 436.

[178] *M. Akrap, N. Kuzmanić , J. Prlić-Kardum*, Effect of mixing on the crystal size distribution of borax decahydrate in a batch cooling crystallizer, J. Crystal Growth, 312 (24) (2010) 3603-3608.

[179] *A. Chianese, A. Contaldi, B. Mazzarotta*, Primary Nucleation of Sodium Perborate in Aqueous Solutions, J. Crystal Growth **78** (1986) 279-290.

[180] *J. W. Mullin,* Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86-403.

[181] *J. Prochazka, J. Landau*, Homogenation of miscible liquids in the turbulent region, Collect. Czech. Chem. Commun., **26** (1961) 2961-2973.

[182] *J. B. Joshi, A. B. Pandit, M. M. Sharma*, Mechanically agitated gas-liquid reactors, Chem. Eng. Sci. **37 (6)** (1982) 813-844.

[183] *S. Ibrahim, A. W. Nienow*, Power curves and flow patterns for a range of impellers in Newtonian fluids: $40 < Re < 5\times10^5$, Trans. IChemE **73** (1995) 485-491.

[184] *R. Kuboi, A. W. Nienow*, The power drawn by dual impeller systems under gassed and ungassed conditions, U: Proc. 4th European Conference on Mixing, Cranfield, Bedford, Engleska, 1982 , str. 247-261.

[185] *Z. X. Weng*, The effect of the distance between multiple impellers in the turbulent tank, Chem. Eng. **(6)** (1983) 1–6.

[186] *V. Mishra, J. Joshi*, Flow generated by a disc turbine. IV: Multiple impellers, Chem. Eng. Res. Des. **(72)** (1994) 657-668.

[187] *V. B. Rewatkar, J. B. Joshi*, Effect of Impeller Design on Liquid Phase Mixing in Mechanically Agitated Reactors, Chem. Eng. Commun. **102** (1991) 1-33.

[188] *A. W. Nienow*, On impeller circulation and mixing effectiveness in the turbulent flow regime, Chem. Eng. Sci. **52 (15)** (1997) 2557–2565.

[189] *T. Kumaresan, J. B. Joshi*, Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks, Chem. Eng. J. **115 (3)** (2006) 173 – 193.

[190] *A. Bakker, K. J. Myer, R. W. Ward, C. K. Lee*, The laminar and turbulent flow pattern of a pitched blade turbine, Trans IchemE **74 (A)** (1996) 485-491.

[191] *G. Montante, K.C. Lee, A. Brucato, M. Yianneskis*, Numerical simulations of the dependency of the flow pattern on impeller clearance in stirred vessels, Chem. Eng. Sci. **56** (2001) 3751–3770.

[192] *G. Montante, K.C. Lee, A. Brucato, M. Yianneskis*, Experiments and predictions of the transition of the flow pattern with impeller clearance in stirred vessels, Comput. Chem. Eng. **25** (2001) 729–735.

[193] *G. Montante, K. C. Lee, A. Brucato, M. Yianneskis,* Double-to single-loop flow pattern transition in stirred vessels, Can. J. Chem. Eng. **77** (1999) 649–659.

[194] *J. Nyvlt, R. Rychly, J. Gottfried, J. Wurzelova,* Metastable Zone Width of Some Aqueous Solutions, J. Crystal Growth **6** (1970) 151-162.

[195] *N. Kubota,* A New Interpretation of Metastable Zone Widths for Unseeded Solutions, J. Crystal Growth **310** (2008) 629-634.

[196] *J. Ulrich, C. Strege*, Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers, J. Crystal Growth, **237–239** (2002) 2130–2135.

[197] *S. S. Kadam et al.*, A new view on the metastable zone width during cooling crystallization, Chem. Eng. Sci., **72** (2012) 10–19.

[198] *J. W. Mullin,* Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 181-215.

[199] *A. Schubert, A. Mersman*, Determination of Heterogeneous Nucleation Rates, Trans. Inst. Chem. Eng., **A 74 (1)** (1996) 816-821.

[200] *A. Mersmann*, Supersaturation and Nucleation, Trans IchemE, 74 (A) (1996), 812-819.

[201] *W. Omar, J. Ulrich*, Influence of crystallization conditions on the mechanism and rate of crystal growth of potassium sulphate, Cryst. Res. Technol., **38 (1)** (2003) 34-41.

[202] *A. Kaćunić, M. Akrap, N. Kuzmanić*, Effect of impeller type and position in a batch cooling crystallizer on the growth of borax decahydrate crystals, *Chem. Eng. Res. Des*. **91 (2)** (2013), 274-285.

[203] *A. Mersmann, M. Angerhofer, T. Gutwald, R. Sangl, S. Wang,* General Prediction of Median Crystal Sizes, Sep. Sci. Technol. **2** (1992) 85-97.

[204] *A Mersmann*, General Prediction of Statistically Mean Growth Rates of a Crystal Collective, J. Crystal Growth **147** (1995) 181-193.

[205] *H. Nasr-El-Din, C. A. Shook, M. N. Esmail,* Isokinetic Probe Sampling from Slurry Pipelines, Can. J. Chem. Eng. **62** (1984) 179-185.

[206] *J. H. Rushton,* The Continuous Removal of Mixed Phases from a Mixing Tank, AIChE – I. Chem. Symposium Series **10** (1965) 3-7.

[207] *H. Nasr-El-Din, C. A. Shook, M. N. Ismail,* Wall Sampling in Slurry Systems, The Can. J. Chem. Eng. **63 (5)** (1985) 746-753.

[208] *A. H. Janse,* Nucleation and Crystal Growth in Batch Crystallizers, Afdeling der Werktuigbouwkunde **102** (1977) 155-194.

[209] *H. A. Nasr-El-Din, R. S. MacTaggart, J. H. Masliyah,* Local Solids Concentration Measurement in a Slurry Mixing Tank, Chem. Eng. Sci. **51 (8)** (1996) 1209-1220.

[210] *G. Baldi, R. Conti, A. Gianetto,* Concentration Profiles for Solids Suspended in a Continuous Agitated Reactor, AIChE J. **27 (6)** (1981) 1017-1020.

[211] *H. Yamazaki, K. Tojo, K. Miyanami,* Concentration Profiles of Solids Suspended in a Stirred Tank, Powder Technology **48** (1986) 205-216.

[212] *A. Barresi, G. Baldi,* Solid Dispersion in an Agitated Vessel, Int. Conf. on Mechanical Agitation, Toulouse, 1986 str. 3-34.

[213] *A. Barresi, G. Baldi,* Solid Dispersion in an Agitated Vessel: Effect of Particle Shape and Density, Chem. Eng. Sci. **42 (12)** (1987) 2969-2972.

[214] *G. Yang, M. Luohi-Kultanen*, A Model for the Prediction of Supersaturation Level in Batch Cooling Crystalization, J. Chem. Eng. Japan **39 (4)** (2006) 424-436.

[215] *A. M. Neumann, S. K. Bermingham, H. J. M. Kramer,* The Effect of the Impeller Speed on the Product Crystal size Distribution (CSD) a 22 liter tube (DT) Crystallizer, J. Crystal Growth **198/199** (1999) 723-728.

[216] *M. Yokota et al.,* Scale-up Effect on the Rate of Contact Nucleation Caused by Collision of Crystals with Impeller, Chem. Eng. Sci. **54** (1999) 3831-3838.

[217] *G. M. Westhoff, B. K. Butler, H. J. M. Kramer, P. J. Janses,* Growth Behavior of Crystals Formed by Primary Nucleation on Different Crystallizer Scales, J. Crystal Growth **137-239** (2002) 2136-2141.

[218] *G. Madras, B. J. McCoy,* A Fragmentation Model for Crystal Attrition, J. Crystal Growth **305** (2007) 211-217.

[219] *A. E. Lewis, M. Seckler, H. Kramer, G. van Rosmalen*, Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications, Cambrige University Press, Cambrige, UK, 2015, str. 71-102.

[220] *A. Mersmann, M. Angerhofer, T. Gutwald, R. Sangl, S. Wang,* General Prediction of Median Crystal Sizes, Sep. Sci. Technol. **2** (1992) 85-97.

[221] *A. Kaćunić, M. Akrap, N. Kuzmanić*, Effect of impeller position in a batch cooling crystallizer on the growth of borax decahydrate crystals, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2) (2013) 274-285.

[222] *R. C. Zumstein, R. W. Rousseau,* Agglomeration of Copper Sulfate Pentahydrate Crystals Within Well Mixed Crystallizer, Chem. Eng. Sci. **44** (1998) 2149-2155.

[223] *Z. Q. Yu, R. B. H. Tan, P. S. Chow*, Effect of Operating Conditions on Agglomeration and Habit of Paracetamol Crystals in Anti-Solvent Crystallization, J. Crystal Growth **279** (2005) 477-488.

[224] *M. Fujiwara, P. S. Chow, D. L. Ma,* R. D. Braatz, Paracetamol Crystallization Using Laser Backscattering and ATR-FTIR Spectroscopy: Metastability, Agglomeration, and Control, Cryst. Growth Des. **2** (2002) 363-370.

[225] *C. Himawan, G. J. Witkamp*, Crystallization Kinetics of $MgSO_4 \cdot 12\ H_2O$ from different Scales of Batch Cooling Scraped Crystallizers, Cryst. Res. Technol. **41 (9)** (2006) 865-873.

[226] *Z. Q. Yu, R. B. H. Tan, P. S. Chow*, Effects of operating conditions on agglomeration and habit of paracetamol crystals in anti-solvent crystallization, J. Cryst. Growth **279** (2005) 477-488.

[227] *R. David, P. Marchal, J. P. Klein, J. Villermaux*, Crystallization and precipitation engineering - III. A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process, Chem. Eng. Sci. **46** (1991) 205-213.

[228] *E. D. Hollander et al.*, A numerical study on the coupling of hydrodynamics and orthokinetic agglomeration, Chem. Eng. Sci. **56** (2001) 2531-2541.

[229] *W. S. Kim et al.*, Crystal agglomeration of europium oxalate in reaction crystallization using double-jet semi-batch reactor, Materials Research Bulletin **39** (2004) 283–296.

[230] *H. S. Mumtaz, N. A. Seaton, W. R. Paterson*, Orthokinetic aggregation during precipitation. A computational model for calcium oxalate monohydrate. J. Transactions of the Institution of Chemical Engineers., Chem. Eng. Res. Des. **75** (1997) 152-159.

[231] URL: http://www.dynamixinc.com/mixing-101-the-basic-principles-of-mixing-and-impellers (1.2.2016.)

[232] *N. Kuzmanić, B. Ljubičić,* Suspension of Floating Solids with Up-Pumping Pitched Blade Impellers; Mixing Time and Power Characteristic, Chem. Eng. J. **84-3** (2001) 235-333.

[233] *J. Medek*, Power characteristics of agitators with flat inclined blades, Inter. Chem. Eng. **20** (1980) 664-672.

[234] *P. M. Armenante, B. Mazzarotta, G. Chang*, Power consumption in stirred tanks provided with multiple pitched-blade turbines, Ind. Eng. Chem. Res. **38 (7)** (1999) 2809-2816.

[235] *D. Chapple, S. M. Kresta, A. Wall, A. Afacan*, The effect of impeller and tank geometry on power number for a pitched blade turbine, Trans IchemE **80 (A)** (2002) 364-372.