

# Primjena turbidimetrije za određivanje početka nukleacije u procesu šaržne kristalizacije

---

Vlahović, Zrinka

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:648831>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIMJENA TURBIDIMETRIJE ZA ODREĐIVANJE  
POČETKA NUKLEACIJE U PROCESU ŠARŽNE  
KRISTALIZACIJE BORAKSA**

**ZAVRŠNI RAD**

ZRINKA VLAHOVIĆ

Matični broj: 938

Split, rujan 2018.



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIMJENA TURBIDIMETRIJE ZA ODREĐIVANJE  
POČETKA NUKLEACIJE U PROCESU ŠARŽNE  
KRISTALIZACIJE BORAKSA**

**ZAVRŠNI RAD**

ZRINKA VLAHOVIĆ

Matični broj: 938

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: ENVIRONMENTAL PROTECTION

**DETERMINATION OF NUCLEATION ONSET BY  
TURBIDIMETRY IN THE PROCESS OF BATCH COOLING  
CRISTALLIZATION OF BORAX**

**BACHELOR THESIS**

ZRINKA VLAHOVIĆ

Parent number: 938

Split, September 2018.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

### ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta od 29.11.2017.

Mentor: Prof.dr.sc. Nenad Kuzmanić

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

#### PRIMJENA TURBIDIMETRIJE ZA ODREĐIVANJE POČETKA NUKLEACIJE U PROCESU ŠARŽNE KRISTALIZACIJE BORAKSA

Zrinka Vlahović, 938

**Sažetak:** U radu je ispitana mogućnost primjene turbidimetrijske metode za određivanje početka nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa koja se provodi postupkom kontroliranog hlađenja. Nukleacija uzrokuje promjenu fizikalnih karakteristika sustava, između ostalog i zamućenje matične otopine. Upravo pojava zamućenja upućuje na mogućnost primjene turbidimetrijske metode za određivanje početka nukleacije tj. maksimalnog stupnja prezasićenosti sustava. Početak nukleacije u ispitivanom sustavu određen je i potencimetrijskom metodom.

Ispitivanja su se provodila u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena 2.14 dm<sup>3</sup> u kojem se matična otopina miješala uporabom turbinskog miješala s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od 45° (tzv. 4-PTD miješala). Pri svim mjerenjima brzina hlađenja zasićene otopine iznosila je  $b = 6$  °C/h, dok je korišteno turbinsko miješalo imalo brzinu vrtnje od  $N = 300$  o./min.

Kako bi se dobio uvid o osjetljivosti primijenjenih metoda, ispitivanja su se provodila u otopinama boraksa zasićenima na različitim temperaturama, ali koje su bile hlađene istom brzinom od 6 °C/h. Početak nukleacije u sustavu je određivan i potencimetrijskom metodom. Rezultati usporedbe izvršenih mjerenja ukazali su na vrlo visoku osjetljivost turbidimetrijske metode pri određivanju ovog kristalizacijskog parametra koji određuje kinetiku cjelokupnog procesa.

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, nukleacija, turbidimetrija, boraks

**Rad sadrži:** 52 stranica, 28 slika, 6 tablica, 1 priloga, 16 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv.prof.dr.sc. Miroslav Labor - predsjednik
2. Izv.prof.dr.sc. Marija Ćosić - član
3. Prof.dr.sc.Nenad Kuzmanić – član/mentor

**Datum obrane:** 27. rujna 2018.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Undergraduate study of Chemical Technology

Orientation: Environmental Protection

Scientific area: Technical Science

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session No.3 of November 29, 2017.

Mentor: Nenad Kuzmanić, PhD, Full Prof.

Technical assistance: Marija Ćosić, PhD, Associate Prof.

#### DETERMINATION OF NUCLEATION ONSET BY TURBIDIMETRY IN THE PROCESS OF BATCH COOLING CRYSTALLIZATION OF BORAX

Zrinka Vlahović, 938

**Summary:** The purpose of this research was to examine the applicability of turbidimetric method for determination of nucleation in the process of batch cooling crystallization of borax. Nucleation causes the changes of physical properties of the system, among the others, changes in mother liquor clarity. In fact, this phenomenon potentially enables the application of a turbidimetric method for detection the nucleation commencement within the system. i.e. the maximum degree of system supersaturation. The onset of nucleation in the examined system is determined by the potentiometric method as well.

All experiments were carried out in the stirred batch cooling crystallizer with the volume of 2.14 dm<sup>3</sup>. The mother liquor was stirred by axial four bladed pitched blade turbine (*4-PBT*). In all experiments saturated solutions were cooled down at constant rate of 6 °C/h while the impeller speed was 300 rpm.

In order to obtain insight into the sensitivity of the applied methods, the examination were carried out in borax solutions saturated at different temperatures and cooled at the same rate of 6 °C/h. By comparing the results of the measurements, the high sensitivity of the turbidimetric method is confirmed in determination of metastable zone width, which is parameter that affects kinetics of overall crystallization process.

**Keywords:** batch crystallization, nucleation, turbidimetry, borax

**Thesis contains:** 52 pages, 28 figures, 6 tables, 1 supplements, 16 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Izv.prof.dr.sc. Miroslav Labor - predsjednik
2. Izv.prof.dr.sc. Marija Ćosić - član
3. Prof.dr.sc.Nenad Kuzmanić – član/mentor

**Defence date:** September 27, 2018.

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

*Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod vodstvom prof.dr.sc. Nenada Kuzmanića u razdoblju od 1.ožujka do 30.travnja 2018. godine.*



*Veliku zahvalnosti, u prvom redu, dugujem svome mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću koji mi je pomogao svojim savjetima pri izradi ovog završnog rada.*

*Također, zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić i kolegi Brunu Jakši Čizmiću mag. ing. cheming. koji su mi pomogli pri provedbi eksperimentalnog dijela ovoga rada.*

*Mojoj obitelji*

## ZADATAK

1. Provesti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja uz uporabu turbinskog miješala s 4 lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  (tzv. 4-PTD tip miješala) i to iz matičnih otopina zasićenih pri 30 i 25 °C.
2. Prije provedbe kristalizacije uputiti u rad turbidimetra tipa *Multi 3630 IDS-WTW*.
3. Primjenom potenciometrijske metode odrediti početak nukleacije, odnosno temperaturu matične otopine pri kojoj se postiže vrijednost maksimalne apsolutne prezasićenosti u procesu šaržne kristalizacije boraksa.
4. Primjenom turbidimetrijske metode odrediti temperaturu matične otopine pri kojoj započinje nukleacija u procesu šaržne kristalizacije boraksa.
5. Izvršiti usporedbu rezultata dobivenih primjenom navedenih metoda te analizirati njihovu osjetljivost.

# SAŽETAK

U radu je ispitana mogućnost primjene turbidimetrijske metode za određivanje početka nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa koja se provodi postupkom kontroliranog hlađenja. Nukleacija uzrokuje promjenu fizikalnih karakteristika sustava, između ostalog i zamućenje matične otopine. Upravo pojava zamućenja upućuje na mogućnost primjene turbidimetrijske metode za određivanje početka nukleacije tj. maksimalnog stupnja prezasićenosti sustava. Početak nukleacije u ispitivanom uzorku određen je i potenciometrijskom metodom.

Ispitivanja su se provodila u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena  $2.14 \text{ dm}^3$  u kojem se matična otopina miješala uporabom turbinskog miješala s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  (tzv. 4-PTD miješala). Pri svim mjerenjima brzina hlađenja zasićene otopine iznosila je  $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ , dok je korišteno turbinsko miješalo imalo brzinu vrtnje od  $N = 300 \text{ o./min}$ .

Kako bi se dobio uvid o osjetljivosti primijenjenih metoda, ispitivanja su se provodila u otopinama boraksa zasićenima na različitim temperaturama, ali koje su bile hlađene istom brzinom od  $6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ . Rezultati usporedbe izvršenih mjerenja ukazali su na vrlo visoku osjetljivost turbidimetrijske metode pri određivanju ovog kristalizacijskog parametra koji određuje kinetiku cjelokupnog procesa.

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, nukleacija, turbidimetrija, boraks

# SUMMARY

The purpose of this research was to examine the applicability of turbidimetric method for determination of nucleation in the process of batch cooling crystallization of borax. Nucleation causes the changes of physical properties of the system, among the others, changes in mother liquor clarity. In fact, this phenomenon potentially enables the application of a turbidimetric method for detection the nucleation commencement within the system. i.e. the maximum degree of system supersaturation. The onset of nucleation in the examined system is determined by the potentiometric method as well.

All experiments were carried out in the stirred batch cooling crystallizer with the volume of 2.14 dm<sup>3</sup>. The mother liquor was stirred by axial four bladed pitched blade turbine (*4-PBT*). In all experiments saturated solutions were cooled down at constant rate of 6 °C/h while the impeller speed was 300 rpm.

In order to obtain insight into the sensitivity of the applied methods, the examination were carried out in borax solutions saturated at different temperatures and cooled at the same rate of 6 °C/h. By comparing the results of the measurements, the high sensitivity of the turbidimetric method is confirmed in determination of metastable zone width, which is parameter that affects kinetics of overall crystallization process.

**Keywords:** batch crystallization, nucleation, turbidimetry, borax

# SADRŽAJ

1. OPĆI DIO.....	1
1.1. Topljivost anorganskih soli .....	2
1.1.1. Boraks.....	3
1.2. Kristalizacija.....	5
1.2.1. Nukleacija.....	7
1.2.2. Rast kristala .....	9
1.2.3. Starenje taloga .....	9
1.3. Turbidimetrija.....	10
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
2.1. Metodologija.....	15
2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimeneta .....	15
2.1.2. Provedba eksperimenta .....	19
2.1.3. Određivanje koncentracije otopine boraksa potenciometrijskom metodom .....	20
2.2. Rezultati rada.....	23
2.2.1. Rad s turbidimetrom tipa <i>Multi 3630 IDS-WTW</i> .....	23
2.2.2. Određivanje početka nukleacije boraksa potenciometrijskom metodom.....	29
2.2.3. Određivanje početka nukleacije boraksa turbidimetrijskom metodom.....	34
2.2.4. Usporedba potenciometrijske i turbidimetrijske metode pri određivanju početka nukleacije boraksa .....	39
3. RASPRAVA.....	41
4. ZAKLJUČAK .....	47
5. LITERATURA.....	49
6. PRILOZI.....	51
6.1. Simboli.....	52

**UVOD**

Kristalizacija je jedna od najstarijih jediničnih operacija u kemijskom inženjerstvu. Primjenjivala se još u davna vremena za dobivanje soli iz morske vode, pri proizvodnji šećera, boja itd. Donedavno, kristalizacija se koristila uglavnom za proizvodnju većih količina kemikalija, posebno umjetnih gnojiva. Posljednje vrijeme ona postaje jedna od osnovnih operacija kemijske industrije koja ima značajnu ulogu pri pročišćavanju finalnih produkata ili kao metoda oporabe vrijednih materijala. Najveća prednost ove separacijske metode je mogućnost dobivanja produkta visoke čistoće i željenih karakteristika uz male energetske troškove. Iako se kristalizacija temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije, ona značajno ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira, kao i uvjetima provedbe procesa. Produkt željenih karakteristika moguće je dobiti pravilnim odabirom procesnih parametara, sagledavajući pri tome i geometrijske karakteristike reaktora.

Zbog relativno jednostavne opreme, mogućnosti prilagodbe te lakog održavanja, šaržna kristalizacija je danas veoma zastupljena kako u industrijskoj, tako i laboratorijskoj praksi. Posebno je pogodna za kemijske sustave izražene viskoznosti, sustave koji sadržavaju toksične tvari, te za dobivanje monodisperzne raspodjele kristalnog produkta. Pomoću eksperimenata u šaržnom kristalizatoru moguće je sagledati utjecaj velikog broja operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu. Stoga se laboratorijski šaržni kristalizator uspješno koristi za razvoj kinetičkih modela kao i sagledavanje utjecaja određenih procesnih parametara na kinetiku kristalizacije. Od različitih tipova šaržnih kristalizatora najčešće se koristi kristalizator s hlađenjem.

Poznato je da se proces kristalizacije odvija u nekoliko međufaza, a spoznaja o njihovom broju i karakteru razvijala se s razvojem eksperimentalnih tehnika pogodnim za njihovo izučavanje. Danas je općenito prihvaćena Nielsenova teorija prema kojoj kristalizacija započinje nukleacijom, potom se nastavlja rastom stvorenih nukleusa i nastajanjem kristala, te završava starenjem taloga. Međutim, jedan od bitnijih čimbenika koji utječe na cjelokupni proces kristalizacije je početak nukleacije tj. širina metastabilne zone. To je zona unutar koje spontana nukleacija još nije moguća, i čija širina bitno utječe na rast kristala i stabilnosti prezasićene otopine. Što je metastabilna zona šira to je prezasićena otopina stabilnija, a što je veća prezasićenost to je i brzina rasta kristala veća. Utvrđeno je da je kontrola stupnja prezasićenosti tijekom odvijanja procesa usko vezana uz nukleaciju i brzinu rasta kristala. Drugim riječima, mogućnost utjecaja na širinu metastabilne zone predstavlja i mogućnost direktnog utjecaja na veličinu kristalnog produkta. Međutim, termodinamički i kinetički metastabilna zona nije u potpunosti definirana. Njena širina ovisi o



brojnim faktorima kao što su temperatura, brzina postizanja prezasićenja, "povijesti" otopine i hidrodinamika sustava.

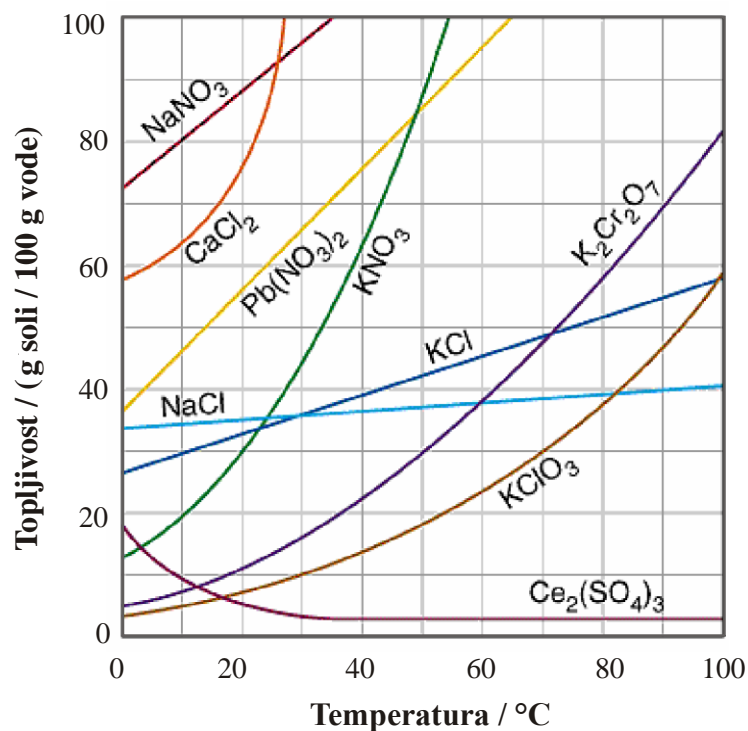
Početak nuklecije uzrokuje pojavu zamućenja matične otopine. Daljnjim hlađenjem sustava zamućenje otopine postaje intenzivnije jer dolazi do stvaranja novih nukleusa, ali i rasta kristala. Upravo pojava zamućenja matične otopine upućuje na mogućnost primjene turbidimetrijske metode za određivanje maksimalnog stupnja prezasićenosti sustava tj. širine metastabilne zone.

U ovom radu provodit će se šaržna kristalizacija hidratiziranog dinatrijevog tetraborata dekahidrata ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) kontroliranim hlađenjem uz primjenu turbidimetrijskih mjerenja. Cilj rada je ispitati mogućnost primjene te metode pri provedbi šaržne kristalizacije te usporediti njenu osjetljivost sa već korištenom potenciometrijskom metodom.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Topljivost anorganskih soli

Topljivost soli se definira kao maksimalna količina soli koju je moguće otopiti u određenoj količini otapala pri nekoj temperaturi. Topljivost anorganskih soli ovisi uglavnom o temperaturi. U većini slučajeva topljivost neke soli raste s porastom temperature. Takve soli imaju pozitivan temperaturni koeficijent topljivosti, dok soli čija se topljivost smanjuje s porastom temperature imaju negativan temperaturni koeficijent topljivosti. Iz dijagrama topljivosti (slika 1) se izračunavaju podaci o topljivosti neke soli u ovisnosti o temperaturi. To je vrlo koristan podatak za kristalizacijski proces jer se pomoću njega može ispitati da li je odabrana kristalizacijska metoda pogodna za proizvodnju soli koja se želi dobiti, odnosno odrediti iskorištenje na produktu primjenom određene metode kristalizacije.<sup>1,2</sup>

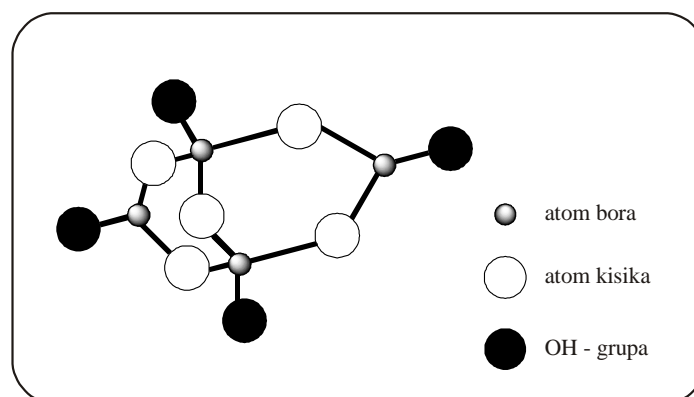


Slika 1. Promjena topljivosti anorganskih soli s promjenom temperature.

### 1.1.1. Boraks

Boraks (hidratizirani dinatrijev tetraborat,  $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$ ) je bijela kristalična sol koja spada u klasu karbonata odnosno podklasu borata.<sup>3</sup> Naziv boraks potječe od arapske riječi "baroque" što znači bijel.

Strukturu boraksa karakterizira prisutnost aniona koji se sastoje od  $\text{BO}_3$  i  $\text{BO}_4$  grupa, koji formiraju lanac sastavljen od trokuta  $\text{BO}_2(\text{OH})$  i tetraedara  $\text{BO}_3(\text{OH})$ . Tako formiran lanac povezan s vodom i natrijem tvori oktaedarsku strukturu.



*Slika 2.* Struktura boraksa.

U prirodi se boraks može naći u koritima isparenih jezera (tzv. playa jezera) koja nastaju u bezvodnim područjima slijevanjem voda s obližnjih planina, a također mogu nastati i nakupljanjem kišnice za vrijeme kišnog perioda. U takvim vodama koncentracija boraksa je vrlo visoka, stoga dolazi do formiranja kristala boraksa ili drugih minerala bora.<sup>4,5</sup>

Još u vrijeme starih egipćana boraks se koristio za mumificiranje, dok su ga stari Rimljani koristili pri izradi stakla. U VIII. stoljeću se Putovima svile transportirao do arapskih zlatara i srebrara. Kinezi su ga koristili za keramičke glazure, a njegova primjena u keramičkoj industriji se zadržala još i danas.

Danas, boraks ima široku primjenu u domaćinstvu i industriji.<sup>6,7</sup> U domaćinstvu se koristi kao dodatak deterdžentima, herbicidima, fungicidima i dezinfekcijskim sredstvima, dok se u industriji koristi kao pufer u raznim procesima, disperzijsko sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućava lakše vrenje, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova u svrhu zaštite materijala od korozije itd. Posebnu ulogu borati imaju u staklarskoj industriji. Koriste se za modificiranje strukture stakla te ga na taj način čine mehanički, kemijski i termički otpornijim. Fizikalna svojstva boraksa prikazana su u *tablici 1*.

**Tablica 1.** Osnovne fizikalne karakteristike boraksa.

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

Za komercijalnu primjenu boraks se uglavnom dobiva šaržnom kristalizacijom rude tinkala ili kontinuiranom kristalizacijom u vakuum kristalizatorima rude kernita. Danas je najveći proizvođač boraksa SAD koji podmiruje 43% svetskih potreba za tim mineralom, zahvaljujući velikim prirodnim nalazištima u Kaliforniji (Trona, Boron i Dolina smrti). Velika prirodna nalazišta boraksa se također nalaze i u Andama, Turskoj, Tibetu i Kini.

## 1.2. Kristalizacija

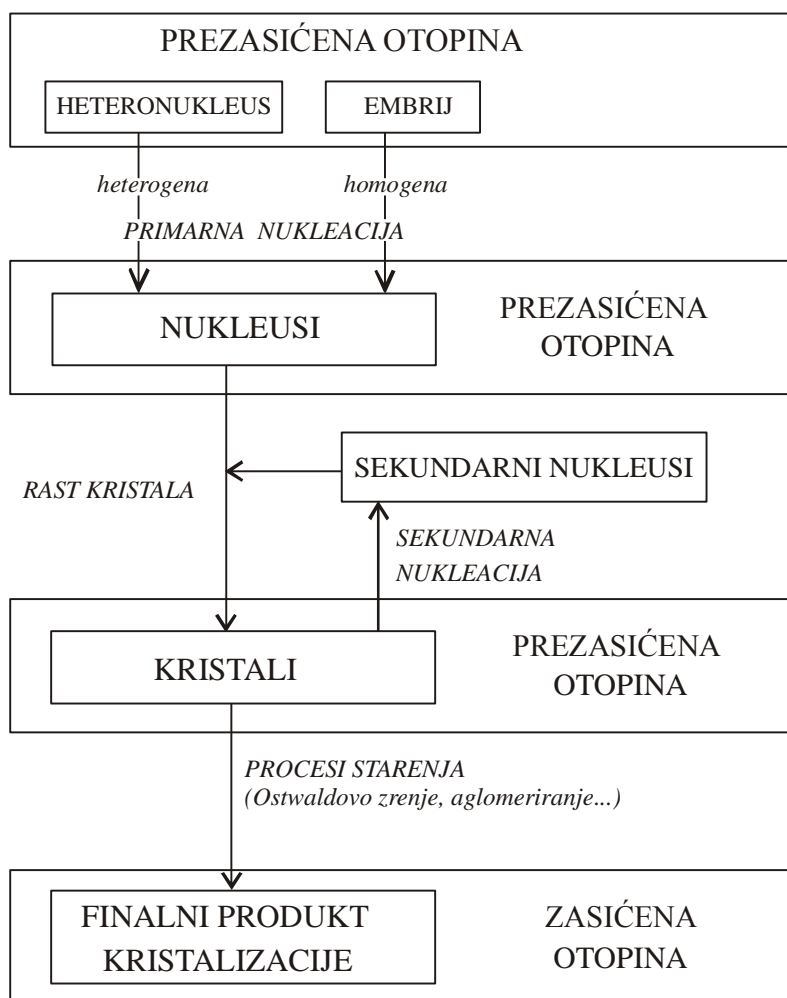
Kristalizacija predstavlja jednu od najstarijih jediničnih operacija u procesnom kemijskom inženjerstvu pri kojoj dolazi do izdvajanja čvrste faze u kristalnom obliku iz kapljevite, plinske ili amorfne čvrste faze. Primjenjuje se u mnogobrojnim industrijama kao osnovni separacijski proces pomoću kojega se dobiva pročišćeni finalni produkt.

Da bi se započeo kristalizacijski proces potrebno je sustav dovesti u stanje prezasićenosti. Prezasićenost se može postići sljedećim metodama:

- hlađenjem soli u kojoj topljivost soli raste s porastom temperature,
- isparavanjem otapala,
- vakuum kristalizacijom koja nastaje kombinacijom dvaju već spomenutih postupaka,
- adijabatskim isparavanjem otapala, pri kojemu odvedena toplina isparavanja rezultira padom temperature u otopini,
- dodavanjem manje djelotvornog otapala koje se može miješati s primarnim otapalom,
- isoljavanjem, tj. dodavanjem drugih tvari koje zadržavaju zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- kemijskom reakcijom u otopini.<sup>8</sup>

Proces kristalizacije se u industriji uobičajeno provodi u reaktorskim sustavima, tzv. kristalizatorima. Glavne prednosti kristalizacijskog procesa su jednostavnost, prilagodljivost te lako održavanje.

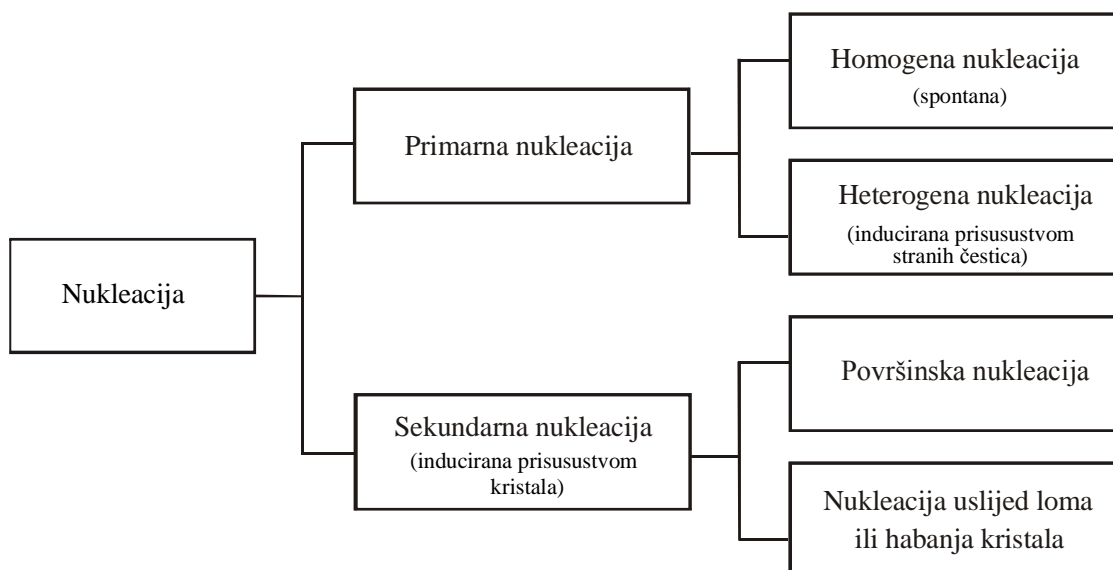
Danas je općeprihvaćena Nielsenova shema<sup>9</sup> taložnih procesa prema kojoj kristalizacija započinje nukleacijom u prezasićenoj otopini. Proces se dalje nastavlja rastom nastalih nukleusa i nastajanjem kristala. Nukleusi i novonastali kristali i dalje se nalaze u prezasićenoj otopini stoga se proces nastavlja što rezultira starenjem kristala. Rast, odnosno starenje kristala se odvija dok se u sustavu ne uspostavi ravnoteža, tj. dok ne nastane zasićena otopina.



**Slika 3.** Shematski prikaz procesa kristalizacije.

### 1.2.1. Nukleacija

Nukleacija predstavlja prvi i često energetski najproblematičniji stupanj u izdvajanju čvrste faze iz prezasićene otopine. Prilikom nukleacije dolazi do formiranja nukleusa koji dalje rastu dajući kristale. Nukleusi se mogu formirati spontano i inducirano. Nukleacija se može podijeliti na primarnu i sekundarnu.<sup>10</sup> Primarna nukleacija se dijeli na homogenu ili heterogenu. Homogena nukleacija predstavlja spontanu pojavu kristala u prezasićenoj ultračistoj otopini, dok je kod heterogene nukleacije nastanak kristala kataliziran prisustvom krutih nečistoća. Sekundarna nukleacija uvjetovana je prisutnošću kristala (cjepiva) koji se unose u reaktor. Sekundarni nukleusi mogu nastati zbog samog prisustva kristala u prezasićenoj otopini (površinska nukleacija), ili nastaju kao rezultat loma kristala uzrokovanog sudarom kristala s katalizatorom kao i trenja koje se javlja kod optjecanja (sekundarna nukleacija uslijed loma ili habanja).



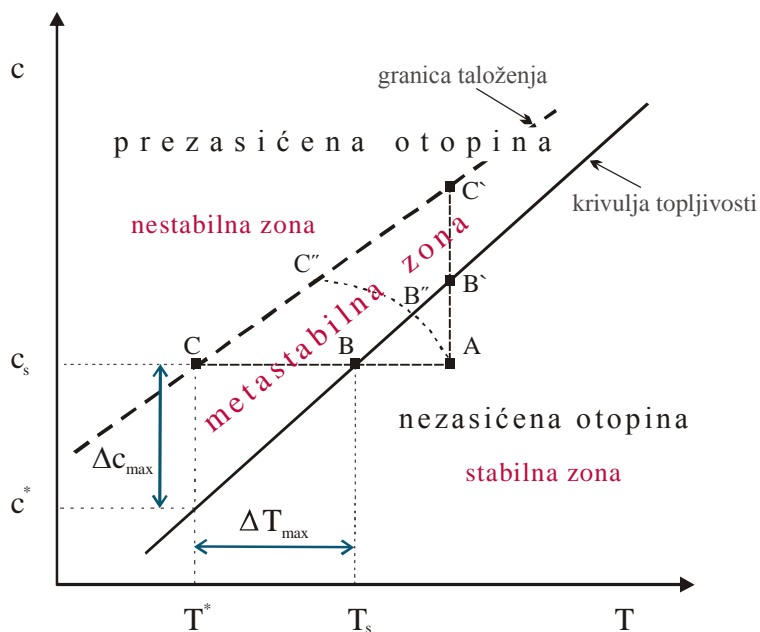
**Slika 4.** Osnovni mehanizmi nukleacije.

Prezasićena otopina predstavlja nestabilan sustav koji se uravnoteži izdvajanjem klastera koji nakon kritične veličine prelaze u nukleuse (čvrste jedinice). Prezasićenost otopine postiže se hlađenjem zasićene otopine, ili isparavanjem otapala pri čemu koncentracija



otopljene soli postaje veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri danoj temperaturi. Ulaskom u prezasićeno područje neće odmah doći do stvaranja nukleusa.

Metastabilna zona predstavlja područje prezasićenosti u kojem je vrlo mala vjerojatnost da će doći do nukleacije. Omeđena je krivuljom topljivosti i granicom taloženja. Desno od krivulje topljivosti nalazi se područje stabilnog sustava, nezasićena otopina, dok se lijevo od krivulje topljivosti nalazi područje nestabilnog sustava, prezasićena otopina (slika 5).



**Slika 5.** Shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito.

Širina metastabilne zone je jedan od najznačajnijih parametara za provedbu procesa kristalizacije. Pomoću ove veličine određuje se mehanizam, brzina i kinetika nukleacije, a također utječe i na rast i raspodjelu dobivenih kristala. Širina metastabilne zone određuje se kao razlika temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja, a izražava se pomoću maksimalno postignutog hlađenja  $\Delta T_{\max}$ :

$$\Delta T_{\max} = T_s - T^* \quad (1)$$

gdje  $T_s$  predstavlja zasićenje otopine, a  $T^*$  temperaturu nukleacije, tj. temperaturu pri kojoj se počinju vidjeti prvi nukleusi. Širina metastabilne zone također se može izraziti i pomoću koncentracije kao maksimalno postignuta prezasićenost  $\Delta c_{\max}$ :

$$\Delta c_{\max} = c_s - c^* \quad (2)$$

gdje  $c_s$  predstavlja koncentraciju otopine zasićene pri  $T_s$ , a  $c^*$  koncentraciju matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije  $T^*$ .

### 1.2.2. Rast kristala

Nakon formiranja nukleusa dolazi do ugradnje iona ili molekula iz prezasićene otopine u kristalnu rešetku. Ta faza kristalizacijskog procesa poznata je pod nazivom rast kristala, a temelji se na izdvajanju suviška otopljene tvari iz prezasićene otopine na površine kristala. Rast kristala se odvija sve dok se u sustavu ne postigne ravnoteža (zasićena otopina). Na faznom dijagramu čvrsto/kapljevito prikazanom na slici 5 područje rasta kristala nalazi se u metastabilnoj zoni, tj. u području od granice taloženja do krivulje topljivosti.<sup>11,12</sup>

Uvjeti i brzina rasta značajno utječu na čistoću proizvoda i građu kristala. Rast kristala obično se opisuje promjenom neke karakteristične dimenzije s vremenom.

### 1.2.3. Starenje taloga

Sve dok se nastali kristali nalaze u matičnoj otopini dolazi do niza različitih fizičkih i kemijskih promjena kristala što dovodi do smanjenja slobodne energije sustava. U takve procese se ubrajaju: rekristalizacija, dozrijevanje, agregiranje, aglomeriranje, koagulacija te inkludiranje. Navedene promjene objedinjene su zajedničkim nazivom "starenje taloga" te uključuju:

- Ostwaldovo zrenje (rast većih kristala na račun manjih),
- rekristalizaciju primarno stvorenih čestica u kompaktnije strukture,
- transformaciju metastabilnih čvrstih faza u stabilnije modifikacije.

### 1.3. Turbidimetrija

Turbidimetrija spada u nespektroskopske instrumentne metode analize zajedno sa polarimetrijom i refraktometrijom.<sup>13</sup> Služi prvenstveno za određivanje koncentracije čestica suspendiranih u određenoj otopini. Naziv turbidimetrija dolazi od latinske riječi *turbidus* što u prijevodu znači nemiran.

Ova metoda mjeri smanjenje intenziteta prolaznog zračenja ili intenzitet raspršenog zračenja kao posljedicu sudara sa česticama. Raspršenje elektromagnetskog zračenja na suspendiranim česticama se često zove i Tyndallov efekt. Međutim, u ovisnosti od veličine čestica raspršenje zračenja može biti i Rayleighovog, Debyeovog ili Mieovog tipa. Teorija rasipanja elektromagnetskog zračenja na mikroskopskim česticama je veoma složena i pojava značajno ovisi od tome je li valna duljina svjetlosti manja ili veća od veličine nazočnih čestica. Ako su dimenzije čestica reda veličine valne duljine upadnog zračenja ili manje - zračenje će se raspršivati, ali ako su većih dimenzija doći će do refleksije. Za praktične svrhe značajno je to da se ta pojava može kvantitativno mjeriti. Empirijski je utvrđeno da je optimalna veličina čestica kod koje dolazi do raspršivanja od 100 do 1000 nm, što odgovara veličini koloidnih čestica.

Kod turbidimetrijskih mjerenja pravocrtno usmjereno zračenje prolazi iz izvora kroz otopinu uzorka do detektora, a mjeri se smanjenje intenziteta prolaznog zračenja. Turbidimetrijski se određuje zamućenje otopine ili koncentracija čvrstih čestica u sustavima u kojima reakcijom nastaje talog koji se teško filtrira zbog izuzetno malih dimenzija čestica ili zbog njegove želatinozne prirode. U praksi turbidimetrija često zamjenjuje dugotrajna gravimetrijska određivanja.

U turbidimetriji se mjeri prijenos (transmitancija) primarnog zračenja:

$$T = I / I_0 \quad (3)$$

gdje je  $I_0$  jačina (intenzitet) ulaznog zračenja nakon prolaska kroz slijepu probu, a  $I$  intenzitet zračenja nakon prolaska kroz uzorak.

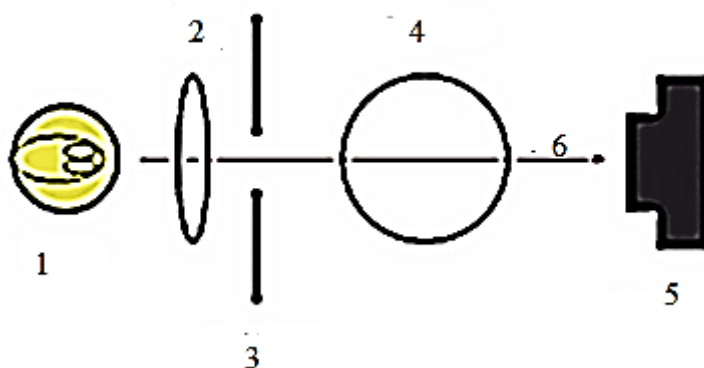
Propušteno zračenje je proporcionalno koncentraciji suspendirane tvari prema izrazu koji je analogan Lambert - Beerovom zakonu:

$$S = \log I / I_0 = k \cdot b \cdot c \quad (4)$$

gdje  $S$  predstavlja zamućenje, dok je  $k$  konstanta proporcionalnosti, odnosno koeficijent zamućenja,  $b$  je dužina puta kroz uzorak, dok je  $c$  koncentracija otopine.<sup>14</sup>

Na turbidimetrijsko određivanje koncentracije suspendirane tvari utječu sljedeći faktori: koncentracija čestica, omjer indeksa loma čestica i okolnog medija, oblik i raspodjela veličina čestica, kao i valna duljina ulaznog zračenja. Vrijednosti zamućenja ovise i o orijentaciji čestica u suspenziji obzirom da sve čestice nisu sferične. Prije samog mjerenja ispravno bi bilo da se za svaki konkretni slučaj eksperimentalno utvrdi valna duljina optimalna za mjerenje rasipanja elektromagnetskog zračenja.

Mjerni instrumenti koji su koriste za turbidimetrijska mjerenja su veoma slični spektrometrima za ultraljubičasto područje (spektrofotometri). Izvori zračenja su obično živin luk s filtrima za odabir samo jedne valne duljine ili volframova svjetiljka u kombinaciji s monokromatorima ili filtrima. Kako bi se smanjila apsorpcija elektromagnetskog zračenja na česticama, odnosno kako bi smanjenje jačine intenziteta svjetla bilo posljedica uglavnom raspršenja, nužno je korištenje monokromatskog svjetla. Detektori ovih mjernih uređaja su, kao i u spektrometriji, fotoćelije (*slika 6*).

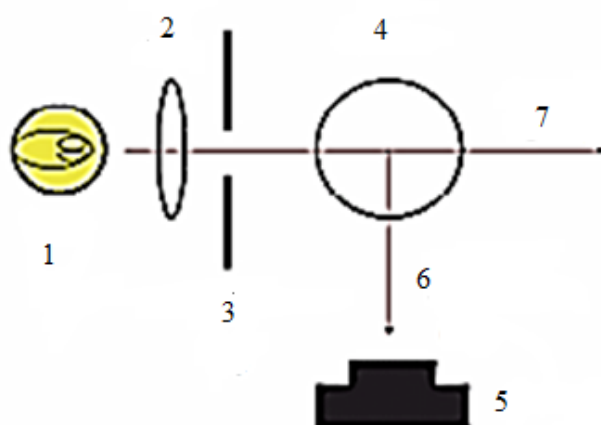


**Slika 6.** Shematski prikaz turbidimetra.

(1. izvor svjetla, 2. optička leća, 3. otvor u objektivu, 4. kiveta, 5. fotometar s filtrima (fotomultiplikator), 6. direktna zraka svjetlosti).

Svjetlost prolazi kroz filter stvarajući svjetlost poznate valne duljine. Ona zatim prolazi kroz kivetu s ispitivanom suspenzijom. Fotoelektrične ćelije mjere intenzitet svjetla koje pravocrtno prolazi kroz kivetu. Potrebno je naglasiti da ovisnost intenziteta propuštene svjetlosti o koncentraciji čestica vrlo često nije linearna, što zahtjeva izradu baždarne krivulje. Baždarenje se obično provodi suspenzijama formazina poznate koncentracije.

Za razliku od prethodno opisane turbidimetrije, kod nefelometrijskih metoda se mjeri jačina (intenzitet) elastično raspršenog zračenja na česticama pod kutem, uglavnom od  $90^\circ$  na smjer početne (inicijalne) zrake svjetlosti. Intenzitet raspršenog zračenja proporcionalan je zamućenju otopine. Turbidimetri za nefelometrijska mjerenja su instrumenti s vrlo stabilnim izvorima zračenja. Kivete su obično okruglog oblika gdje zračenje dolazi kroz dno, a raspršenost se mjeri kroz stijenku cilindra. Detektori uređaja su fotoćelije tj. fotomultiplikatorske cijevi. Na slici 7 prikazan je princip rada nefelometrijskog turbidimetra.



**Slika 7.** Shematski prikaz nefelometrijskog turbidimetra.

(1. izvor svjetla, 2. optička leća, 3. otvor u objektivu, 4. okrugla kiveta, 5. fotometar s filtrima (fotomultiplikator), 6. zraka raspršenog svjetla pod kutem od  $90^\circ$ , 7. prolazno svjetlo).

Kada je koncentracija čestica u otopini izrazito niska, nefelometrijske metode su osjetljivije od turbidimetrijskih. Dakle, nefelometrijska mjerenja su pogodna za analizu otopina slabog zamućenja. Sustavi se, ukoliko se određuje zamućenje, i ovdje baždare sa

suspencijama formazina ili s tzv. sekundarnim standardima koji mogu biti i stakleni štapovi raznog stupnja neprozirnosti te na taj način simuliraju zamućene sustave.

Jedinice u kojima se izražava zamućenje otopine su NTU (*eng.* nephelometric turbidity units), FTU (*eng.* formazine turbidity units) ukoliko se mjeri nefelometrijski, a FAU (*eng.* formazine attenuation units) ako se mjeri smanjenje intenziteta u prolaznom zračenju (turbidimetrijski). Vrijednost 1 NTU-a odgovara ekvivalentu od 1 mg/mL suspendiranog SiO<sub>2</sub> u čistoj vodi. Rezultati nefelometrijskih i turbidimetrijskih mjerenja ne mogu se direktno uspoređivati kada se određuje zamućenje otopina.

Potrebno je napomenuti da navedene instrumentne metode najveću primjenu ipak imaju u ispitivanju kakvoće vode. Standardi za vodne ekosustave zahtijevaju nefelometrijska određivanja, tj. rezultate u NTU jedinicama. U Hrvatskoj maksimalno dopušteno zamućenje pitke vode iznosi 4 NTU jedinice, dok u SAD-u ono iznosi 1 NTU jedinicu.



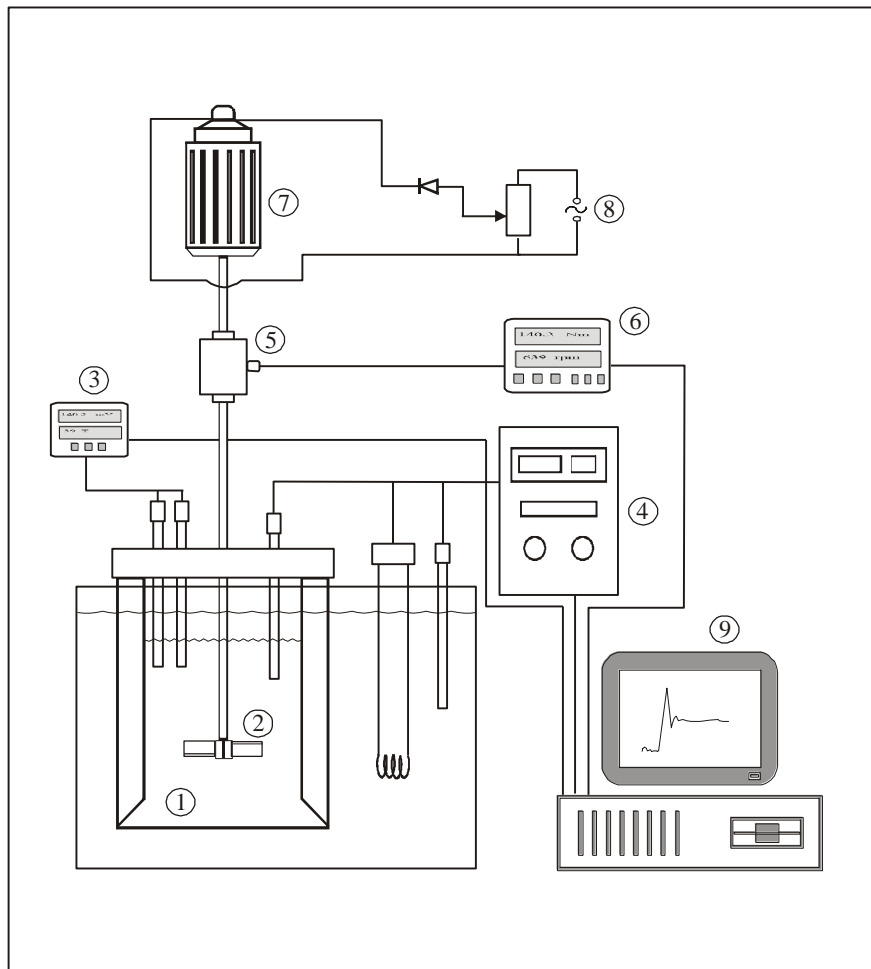
**Slika 8.** Uzorci vode zamućenja 5, 50 i 500 NTU (od lijeve na desnu stranu).<sup>15</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Metodologija

### 2.1.1. Aparatura za provedbu ekspermineta

Aparatura za provođenje šaržne kristalizacije boraksa postupkom hlađenja prikazana je na slici 9:

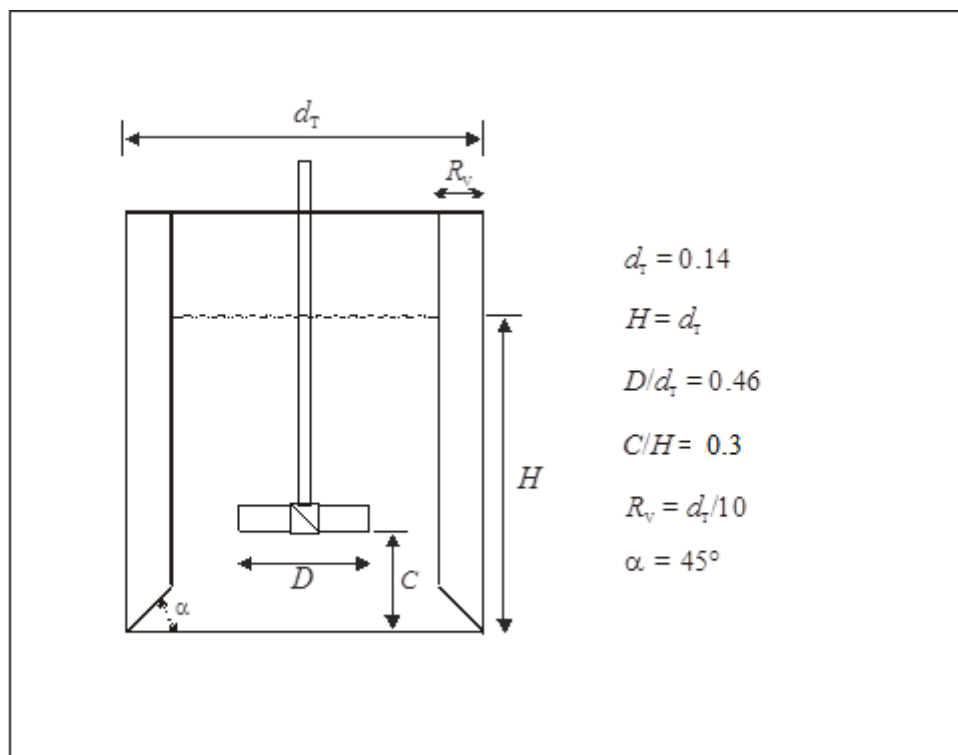


**Slika 9.** Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora.

(1. kristalizator, 2. miješalo, 3. sustav za mjerenje koncentracije ili turbidimetar, 4. uređaj za termostatiranje, 5. osjetilo zakretnog momenta, 6. mjerilo zakretnog momenta, 7. elektromotor, 8. sustav za reguliranje brzine vrtnje miješala, 9. računalo).



Proces kristalizacije provodio se u staklenom kristalizatoru u kojem je volumen otopine iznosio  $2.14 \text{ dm}^3$ . Kristalizator je bio smješten u termostatskoj kupelji izrađenoj od pleksiglasa, što je omogućavalo vizualno praćenje stanja u reaktorskoj posudi. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora prikazane su na *slici 10*. Kristalizator ravnog dna sadržavao je četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_v = d_T/10$ ), postavljena pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenkku kristalizatora. Dna razbijala su bila izvedena pod kutom od  $45^\circ$ , čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi tj. spriječiti stvaranje tzv. "mrtvih zona" u sustavu.



**Slika 10.** Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora.

Za reguliranje brzine hlađenja reakcijskog sustava, te kontinuirano mjerenje temperature kupelji i kristalizatora koristio se programibilni termostat tipa *Huber CC3* čija je točnost iznosila  $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ .

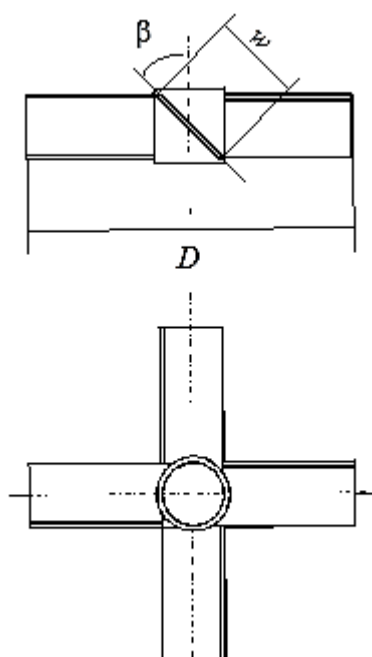
Kontinuirano praćenje promjene koncentracije otopine u kristalizatoru tijekom procesa provodilo se potenciometrijskom metodom koja se temeljila na uporabi polimerne natrijeve

ion-selektivne elektrode priključene na milivoltmetar tipa *Metrohm*. Kao referentna elektroda u radu je korištena Ag/AgCl elektroda.

Osim potenciometrijskih mjerenja kontinuirano su provođena i turbidimetrijska mjerenja. Njima je određivan stupanj mutnoće matične otopine, odnosno početak nukleacije pri određenim procesnim uvjetima. Za turbidimetrijska mjerenja korišten je turbidimetar tipa *Multi 3630 IDS-WTW*.

Miješanje u kristalizatoru regulirano je miješalicom tipa *Lightnin Labmaster* opremljenom osjetilom i mjerilom zakretnog momenta. Uređaj je omogućavao precizno podešavanje brzine vrtnje miješala kao i kontinuirano praćenje utroška snage miješanja.

U radu je korišteno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  koje je razvijalo aksijalan tok kapljevine unutar reaktorske posude. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog miješala prikazane su na *slici 11* i u *tablici 2*.



**Slika 11.** Geometrijske karakteristike aksijalnog turbinskog miješala s četiri lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  (tzv. *PTD* miješalo).

**Tablica 2.** Geometrijske karakteristike aksijalnog turbinskog miješala s četiri lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  (tzv. *PTD* miješalo).

<b>Tip miješala</b>	Turbinsko miješalo s nagnutim lopicama
<b>Engleski naziv</b>	Pitched blade turbine
<b>Kratica korištena u radu</b>	PTD
<b>Tok kapljevine u reaktoru</b>	Radijalno-aksijalan
<b>Broj lopatica miješala</b>	4
<b>Promjer miješala</b>	0.065
<b>Nagib lopatica miješala u odnosu na horizontalnu os, <math>\beta</math></b>	$45^\circ$
<b>Širina lopatica miješala, w</b>	0.19 D

### 2.1.2. Provedba eksperimenta

U cilju što uspješnije provedbe kristalizacije boraksa tj. sagledavanja mogućnosti primjene turbidimetrije za kontrolu procesa šaržne kristalizacije boraksa, eksperimenti u ovom radu su vršeni na prethodno opisanoj aparaturi (*slika 9*).

#### □ *Provedba šaržne kristalizacije hladenjem zasićene otopine boraksa*

Zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala boraksa čistoće p.a. u ultračistoj vodi ( $\kappa = 0.054 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti boraksa pri datoj temperaturi. Pripravljena otopina se miješala do ustaljenja vodljivosti pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od 300 o./min. Zasićena otopina potom je filtrirana kroz stakleni sinter-lijevak čiji je otvor pora iznosio od 10 do 16  $\mu\text{m}$  (N° 4).

Zasićena otopina boraksa bi se tijekom filtriranja zagrijala nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja, kako bi se izbjeglo pothlađenje otopine. Tako filtrirana otopina uvođila se u reaktor te nakon ponovnog ustaljenja temperature zasićenja i konstantnog potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode, hladila do 5 °C konstantnom brzinom hlađenja ( $b = 6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ ). Tijekom procesa računalo je bilježilo vrijednosti temperature otopine i potencijala ion-selektivne elektrode koji će, uz korištenje već izrađene baždarne krivulje, poslužiti za određivanje koncentracija otopine tijekom procesa. Pri mjerenju mutnoće u matičnu otopinu se uranjao turbidimetrijski senzor, a mjerenja su se kontinuirano provodila do završetka kristalizacijskog procesa.

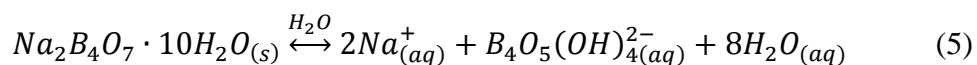
Po završetku kristalizacije dobiveni kristali su odvojeni od otopine filtracijom kroz sinter-lijevak te isprani acetonom koji je prethodno bio zasićen boraksom. Dobiveni kristali sušeni su 24 sata pri sobnoj temperaturi nakon čega su podvrgnuti granulometrijskoj analizi prosijavanjem. Granulometrijska analiza tj. prosijavanje je provedeno sitima tipa *Fisher Scientific*, otvora očica od 45-300  $\mu\text{m}$  uz uporabu tresilice tipa *Retsch AS 200*. Prosijavanje je vršeno u trajanju od 20 minuta pri amplitudi trešnje od 3 mm.

### 2.1.3. Određivanje koncentracije otopine boraksa potenciometrijskom metodom

Koncentracija boraksa u otopini je određivana potenciometrijskom metodom, upotrebom polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode (*Na*-ISE) uz referentnu Ag/AgCl elektrodu.

S obzirom 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.<sup>16</sup>

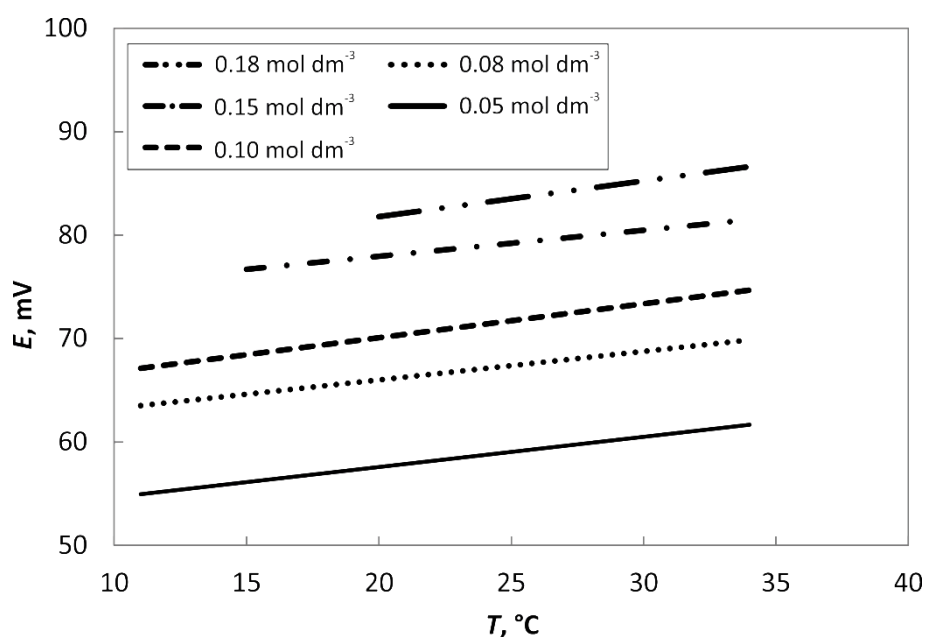
Baždarenje ion-selektivne elektrode je provedeno u prethodno pripremljenim standardnim otopinama boraksa. Standardne otopine su pripremljene otapanjem soli dinatrijevog tetraborat dekahidrata p.a. čistoće u ultračistoj vodi pri čemu se otapanje boraksa može prikazati formulom:



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:

$$c(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{c(Na^+)}{2} \quad (6)$$

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 12.



**Slika 12.** Odnos potencijala i temperature za standardne otopine pri brzini hlađenja od 6 °C/h.

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:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log c \quad (7)$$

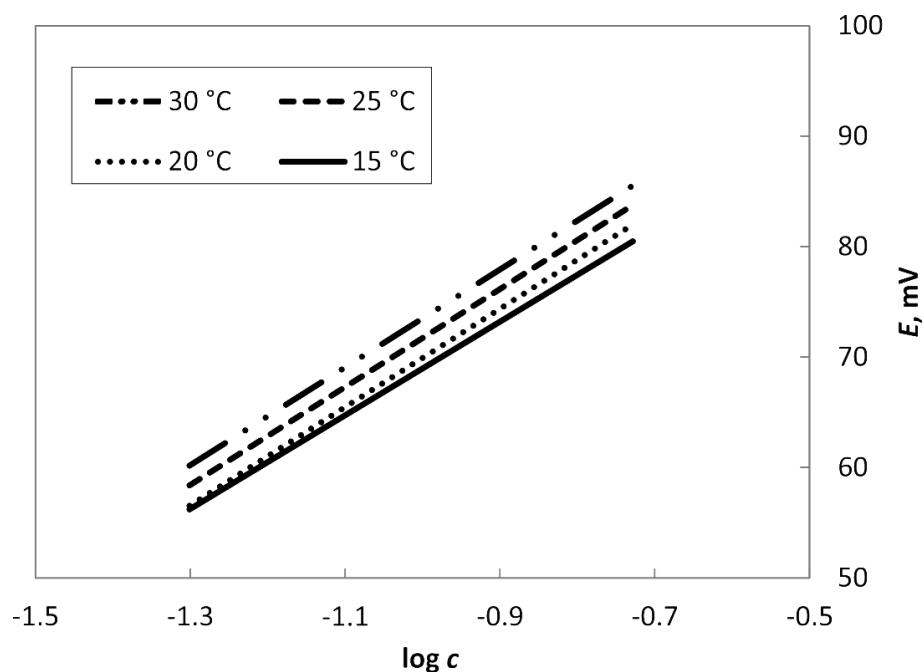
gdje je:

$E$  - izmjereni potencijal [mV],

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

$z$  - naboj iona [/].

Na *slici 13* su prikazane baždarne krivulje za neke od temperatura u ispitivanom području.



**Slika 1.** Baždarne krivulje za neke od temperatura u ispitivanom području.

**Tablica 3.** Primjeri jednadžbi baždarnih krivulja u ovisnosti o temperaturi.

Temperatura/°C	Jednadžba baždarene krivulje
<b>T = 30</b>	$E = 44.25 \log c + 117.75$
<b>T = 29</b>	$E = 43.95 \log c + 117.34$
<b>T = 28</b>	$E = 44.21 \log c + 117.15$
<b>T = 27</b>	$E = 44.00 \log c + 116.46$
<b>T = 26</b>	$E = 44.34 \log c + 116.39$
<b>T = 25</b>	$E = 44.30 \log c + 116.01$

## 2.2. Rezultati rada

### 2.2.1. Rad s turbidimetrom tipa *Multi 3630 IDS-WTW*

*Multi 3630 IDS-WTW* je kompaktno digitalno mjerilo pomoću kojeg je moguće određivati vrlo pouzdano i brzo četiri različita parametra: pH vrijednost, oksidacijsko redukcijski potencijal otopine (ORP), otopljeni kisik (DO) te zamućenost otopine (*slika 14*).



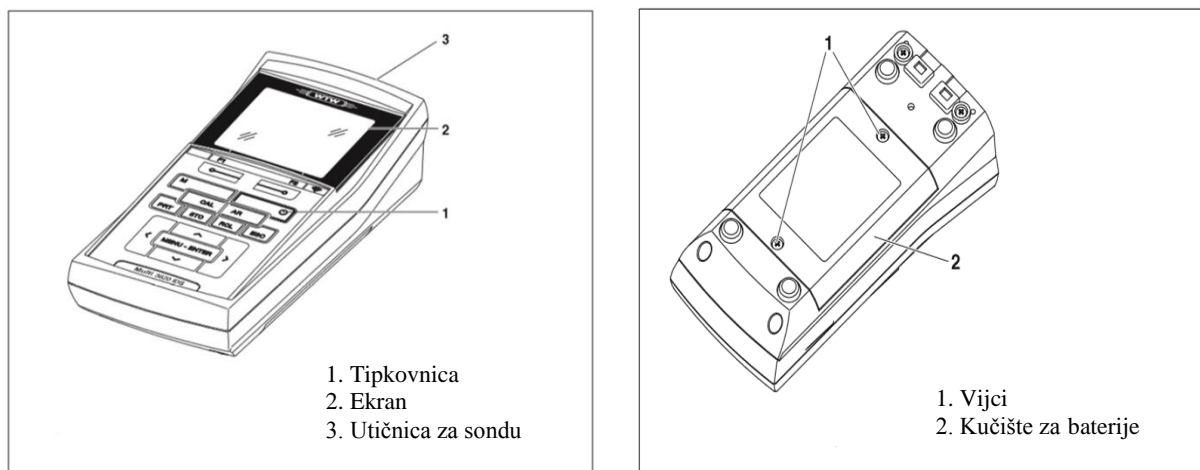
*Slika 14.* *Multi 3630 IDS-WTW* digitalno mjerilo.

Uređaj je zbog svoje konstrukcije i vodootpornosti (posjeduje ip 57 certifikat) pogodan za rad ne samo u laboratorijskim, već i u terenskim uvjetima. Opremljen je zatvorenom silikonskom tipkovnicom kojom se lako rukuje čak i u rukavicama.

Posjeduje dva izolirana mjerna kanala, što omogućuje istovremeno mjerenje dvaju od četiri navedena parametra. Izmjerene vrijednosti tih parametra mogu istovremeno biti prikazane na ekranu uređaja. Uređaj digitalno prepoznaje priključene senzore, dok se prijenos podataka vrši putem USB stick-a ili putem USB veze izravno na računalo.



*Multi 3630 IDS-WTW* je bežičan uređaj, a za njegovo napajanje koriste se 4 NiMH baterije za ponovno punjenje od 1.2 V (*Mignon* tip AA). Na *slici 15* shematski je prikazan prednji i stražnji dio uređaja.



**Slika 15.** Prednji i stražnji dio *Multi 3630 IDS-WTW* digitalnog mjerila.

Kod mjerenja zamućenosti potrebno je na mjerni instrument spojiti turbidimetrijski senzor. Za *Multi 3630 IDS-WTW* digitalno mjerilo preporučuje se *VisoTurb 900-P* turbidimetrijski senzor prikazan na *slici 16*. Taj senzor se nalazi u titanskom kućištu što ga čini otpornim na moguća mehanička oštećenja, ali što je i posebno bitno na koroziju. Zbog svoje konstrukcije vodootporan je do 10 bara. Pogodan je za mjerenja u površinskim vodama, tijekom ispitivanja pumpi, kao i za in-situ mjerenja u različitim laboratorijskim i pogonskim primjenama. S mjerilom može biti povezan preko AS/IDS kabela maksimalne duljine od 100 m, ali proizvođač sugerira uporabu IDS bežičnog modula.



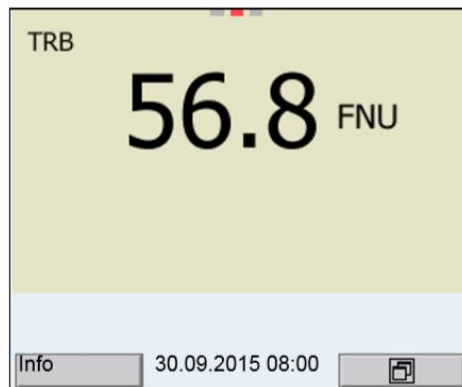
**Slika 16.** VisoTurb 900-P turbidimetrijski senzor za Multi 3630 IDS-WTW mjerilo.

Ovaj nefelometrijski turbidimetar namijenjen je praćenju mutnoće otopine u rasponu od 0.001 do 4000 NTU. U *tablici 4* prikazani su tehnički podaci Multi 3630 IDS-WTW mjerila kada ono djeluje kao turbidimetar.

**Tablica 4.** Tehnički podaci za Multi 3630 IDS-WTW mjerilo kada ono djeluje u turbidimetrijskom modu.

<b>Tehnički podaci</b>	
Parametar	FNU ili NTU
Temperatura	Radna temperatura: -5 do 50 °C
Temperatura skladištenja	- 20 do 80 °C
Mjerno područje	0 do 4000 FNU
Točnost	0 do 999 FNU: 0,3 FNU ili ± 2% (ovisno o tome što je veće) 1000 do 4000 FNU: ± 5% od vrijednosti
Vrijeme odziva	T63 <2 s
Valna duljina incidentne svjetlosti	860 nm ± 15 nm
Kut mjerenja	90 °
Otpornost na pritisak (IP 68)	10 bar

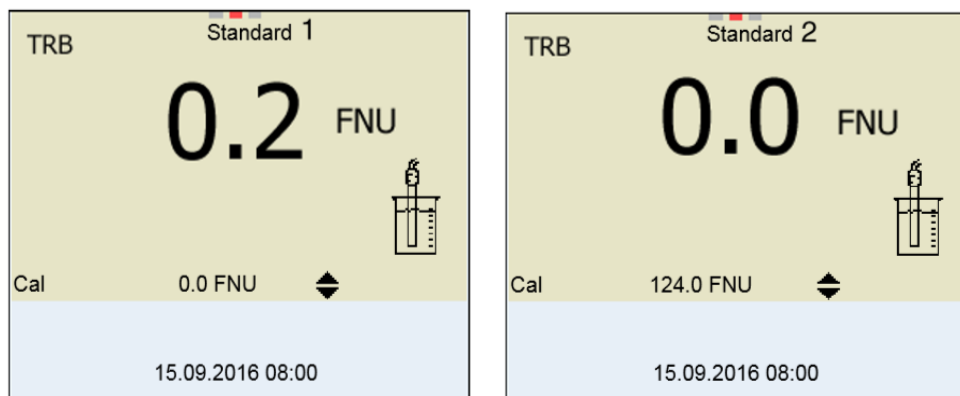
*Multi 3630* IDS-WTW digitalno mjerilo automatski prepoznaje turbidimetrijski senzor i usklađuje svoj radni ekran tj. zaslon s vrstom mjerenja (*slika17*).



**Slika 17.** Zaslon *Multi 3630* IDS-WTW mjerila kod turbidimetrijskih mjerenja.

Turbidimetar je prije isporuke tvornički kalibriran pomoću *StablCal* stabiliziranog formazina. Ponovna kalibracija se preporuča nakon svakog detaljnijeg održavanja ili popravka i barem jednom u tri mjeseca pri normalnom radu. Zamućenje otopine može biti izraženo u FTU ili NTU jedinicama.

Kalibracija se inače provodi pomoću formazina, primarnog referentnog standarda za određivanje mutnoće koji su prihvatili asocijacija APHA (standardne metode za testiranje vode i otpadnih voda) te Agencija za zaštitu okoliša (EPA) iz SAD-a i *StablCal*® koji je također prihvaćen kao primarni standard.



**Slika 18.** Zaslon *Multi 3630 IDS-WTW* mjerila pri kalibraciji turbidimetra.

Kod mjerenja zamućenosti otopine potrebno je izbjegavati mjehuriće zraka u ispitivanom uzorku te je potrebno pripaziti na poziciju senzora u ispitivanom uzorku. Senzor mora biti uronjen u suspenziju zadovoljavajući sljedeće zahtjeve:

- mora biti uronjen vertikalno (uspravno) u suspenziju,
- mora biti udaljen 6 cm od dna,
- udaljenost senzora od stijenke čaše mora iznositi minimalno 2 cm,
- minimalna dubina uranjanja u suspenziju je 2 cm.

Rezultati mjerenja se automatski prenose na instrument koji je povezan s računalom. Na taj način se rezultati mjerenja mogu računalno obrađivati u programu *Microsoft Excel*. Uređaj ima mogućnost određivanja učestalosti zapisa izmjerene veličine. Na *slici 19* prikazan je primjer izmjerenih rezultata prenijetih u *Excel* tablicu.

Device	Duration, min	Date/Time	Value	Units	Mode	Temperature, °C
Multi 3620 IDS	1	21.05.2018 12:00:07	0,7	NTU	TRB	30
Multi 3620 IDS	2	21.05.2018 12:01:07	0,7	NTU	TRB	29,9
Multi 3620 IDS	3	21.05.2018 12:02:07	0,7	NTU	TRB	29,8
Multi 3620 IDS	4	21.05.2018 12:03:07	0,7	NTU	TRB	29,7
Multi 3620 IDS	5	21.05.2018 12:04:07	0,8	NTU	TRB	29,6
Multi 3620 IDS	6	21.05.2018 12:05:07	0,8	NTU	TRB	29,5
Multi 3620 IDS	7	21.05.2018 12:06:07	0,8	NTU	TRB	29,4
Multi 3620 IDS	8	21.05.2018 12:07:07	0,8	NTU	TRB	29,3
Multi 3620 IDS	9	21.05.2018 12:08:07	0,9	NTU	TRB	29,2
Multi 3620 IDS	10	21.05.2018 12:09:07	0,9	NTU	TRB	29,1
Multi 3620 IDS	11	21.05.2018 12:10:07	0,9	NTU	TRB	29
Multi 3620 IDS	12	21.05.2018 12:11:07	0,9	NTU	TRB	28,9
Multi 3620 IDS	13	21.05.2018 12:12:07	1	NTU	TRB	28,8
Multi 3620 IDS	14	21.05.2018 12:13:07	1	NTU	TRB	28,7
Multi 3620 IDS	15	21.05.2018 12:14:07	0,9	NTU	TRB	28,6
Multi 3620 IDS	16	21.05.2018 12:15:07	1	NTU	TRB	28,5
Multi 3620 IDS	17	21.05.2018 12:16:07	1	NTU	TRB	28,4
Multi 3620 IDS	18	21.05.2018 12:17:07	1,1	NTU	TRB	28,3
Multi 3620 IDS	19	21.05.2018 12:18:07	1,1	NTU	TRB	28,2

*Slika 19.* Primjer turbidimetrijskih podataka prenijetih u *Microsoft Excel* tablice.

### 2.2.2. Određivanje početka nukleacije boraksa potencijometrijskom metodom

Kontinuirano praćenje promjene koncentracije otopine u kristalizatoru tijekom procesa provodilo se potencijometrijskom metodom koja se temeljila na uporabi polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode priključene na milivoltmetar tipa *Metrohm*. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda. Profiltrirana zasićena otopina boraksa hlađena je konstantnom brzinom od 6 °C/h od temperature zasićenja,  $T_s$  do temperature pri kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi,  $T^*$ . Temperature zasićenja matične otopine u ovom radu su bile 30 i 25 °C.

Iz teorije je poznato da se početak nukleacije, odnosno širina metastabilne zone može odrediti kao razlika temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja, i izraziti pomoću maksimalno postignutog pothlađenja  $\Delta T_{\max}$ :

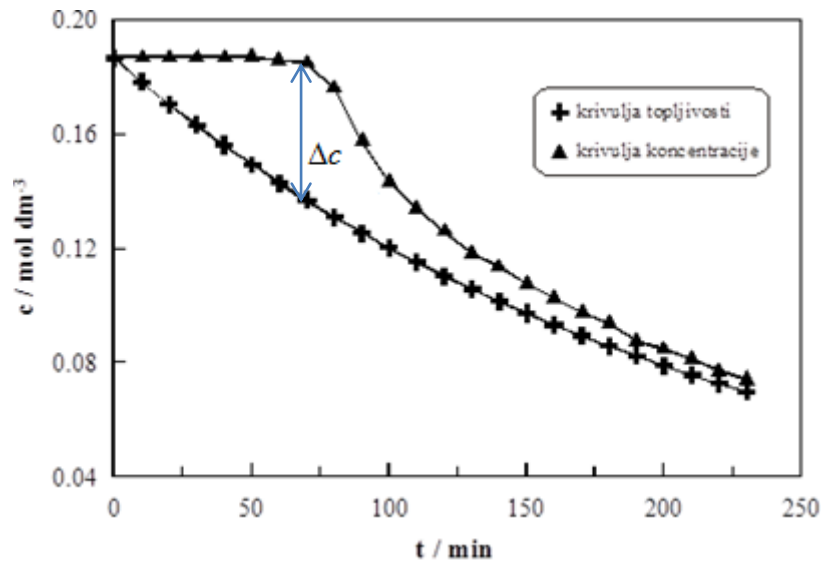
$$\Delta T_{\max} = T_s - T^* \quad (8)$$

gdje  $T_s$  predstavlja zasićenje otopine, a  $T^*$  temperaturu nukleacije, tj. temperaturu pri kojoj se zamjećuju prvi nukleusi. Ista procesna veličina se može prikazati i pomoću razlike koncentracija kao maksimalno postignuta prezasićenost  $\Delta c_{\max}$ :

$$\Delta c_{\max} = c_s - c^* \quad (9)$$

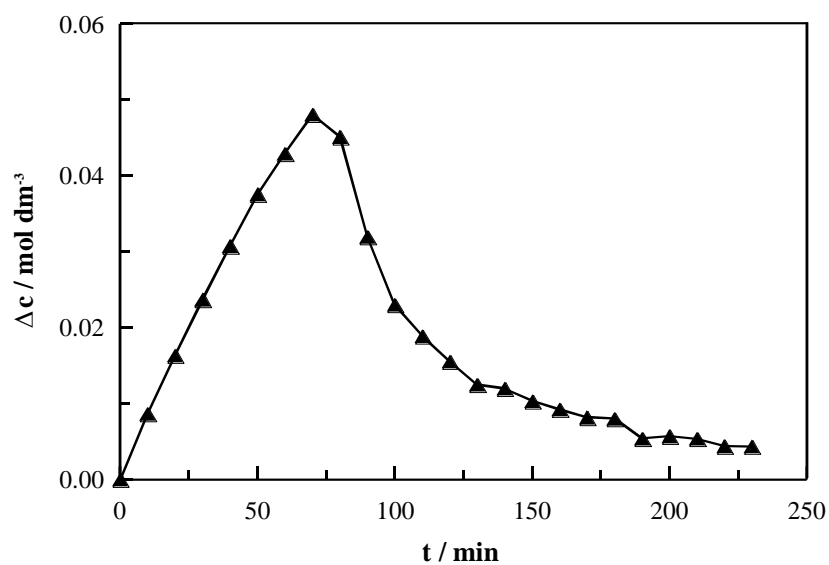
gdje  $c_s$  predstavlja koncentraciju otopine zasićene pri  $T_s$ , a  $c^*$  koncentraciju matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije  $T^*$ .

Maksimalna vrijednost apsolutne prezasićenosti matične otopine boraksa  $\Delta c_{\max}$ , odnosno početak nukleacije određen je korištenjem eksperimentalnih vrijednosti koje se odnose na promjenu koncentracije otopine tijekom kristalizacije hlađenjem i podataka koje se odnose na topljivost ispitivane soli (*slika 20*).



**Slika 20.** Primjer promjene koncentracije otopine i promjene topljivosti boraksa tijekom provedbe kristalizacije ( $b = 6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ).

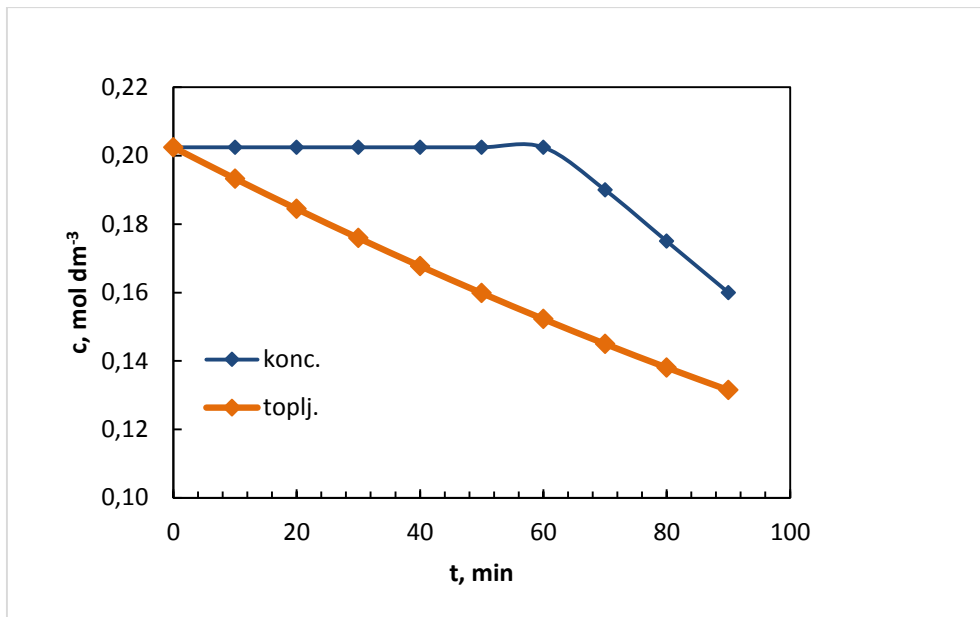
Ako se razlika tih dviju koncentracija stavi u odnos s procesnim vremenom dobiva se krivulja promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem (slika 21). Na toj krivulji vrh predstavlja maksimalnu vrijednost apsolutne prezasićenosti matične otopine boraksa  $\Delta c_{\text{max}}$ , odnosno početak nukleacije.



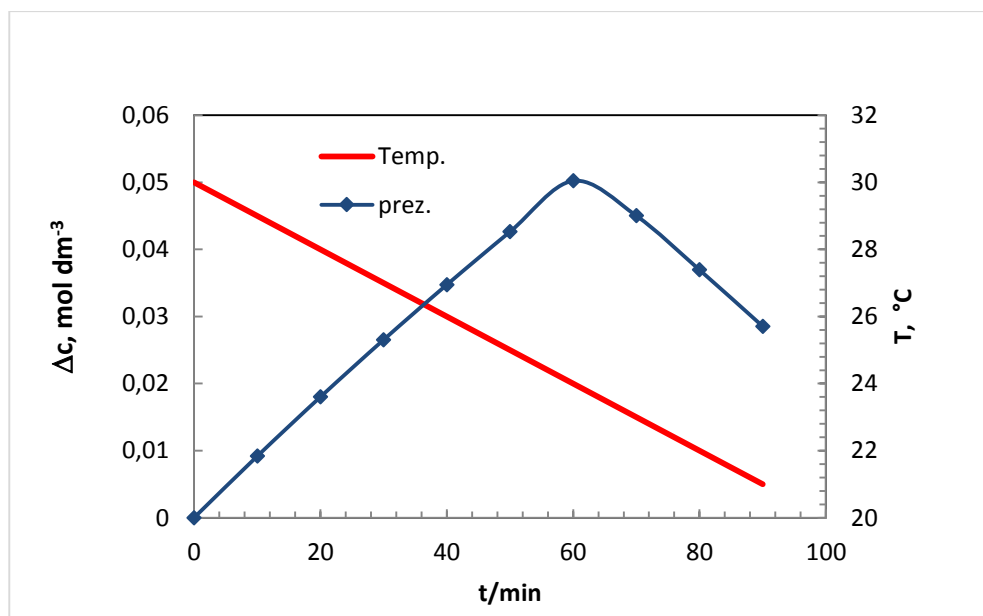
**Slika 21.** Vremenska promjena apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem.

Na slikama 22 i 24 prikazane su promjene koncentracije otopina zasićenih na 30 i 25 °C i promjene topljivosti boraksa tijekom provedbe procesa kristalizacije, dok su na slikama 23 i 25 prikazane promjene apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom trajanja procesa.

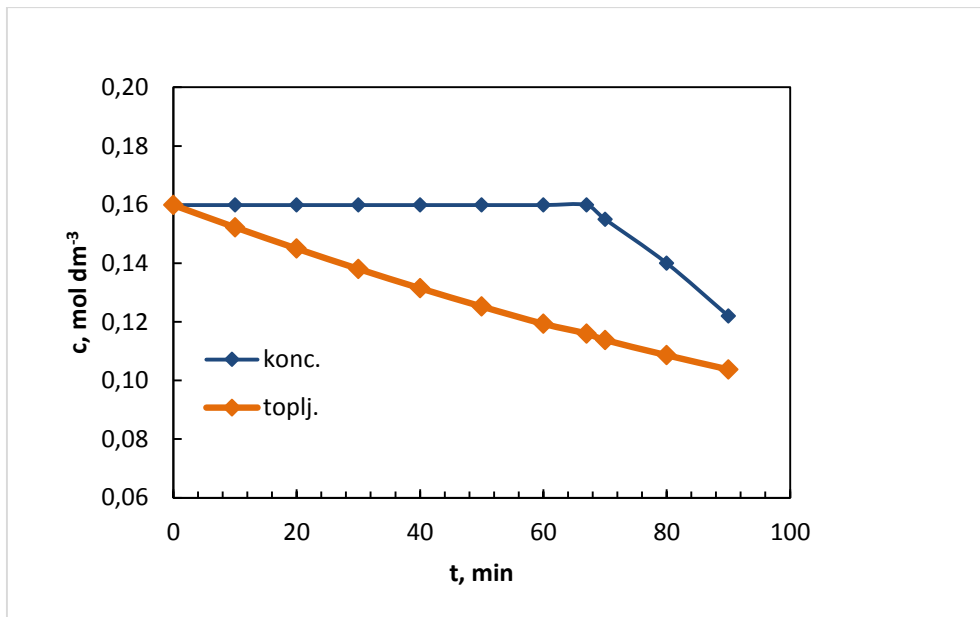




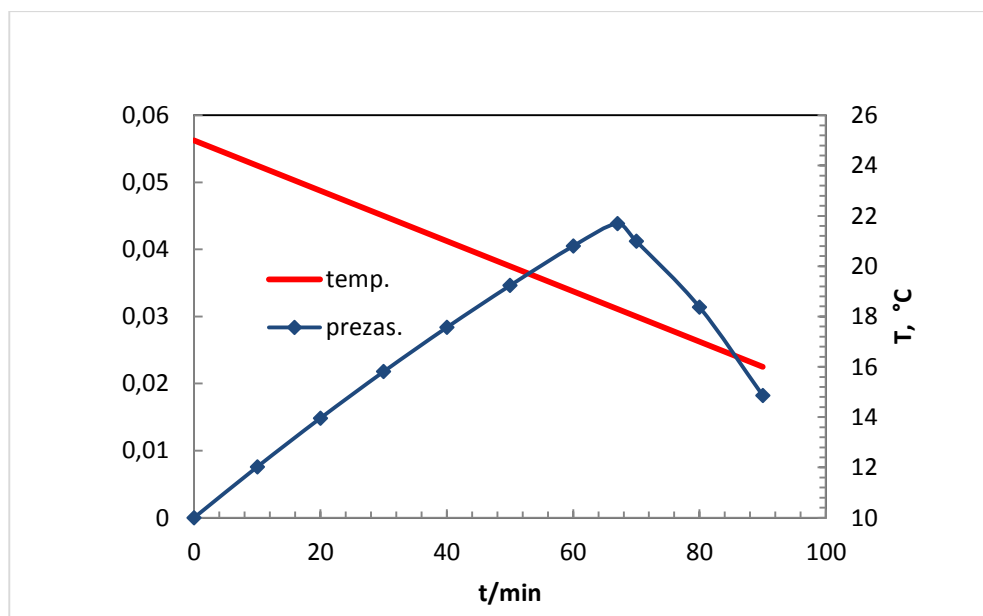
**Slika 22.** Promjena koncentracije otopine boraksa i topljivosti tijekom njegove šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem ( $N = 300$  o./min;  $b = 6$  °C/h;  $T_s = 30$  °C).



**Slika 23.** Promjena temperature i apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom njegove šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem ( $N = 300$  o./min;  $b = 6$  °C/h;  $T_s = 30$  °C).



**Slika 24.** Promjena koncentracije otopine boraksa i topljivosti tijekom njegove šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem ( $N = 300$  o./min;  $b = 6$  °C/h;  $T_s = 25$  °C).



**Slika 25.** Promjena temperature i apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom njegove šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem ( $N = 300$  o./h;  $b = 6$  °C/h;  $T_s = 25$  °C).

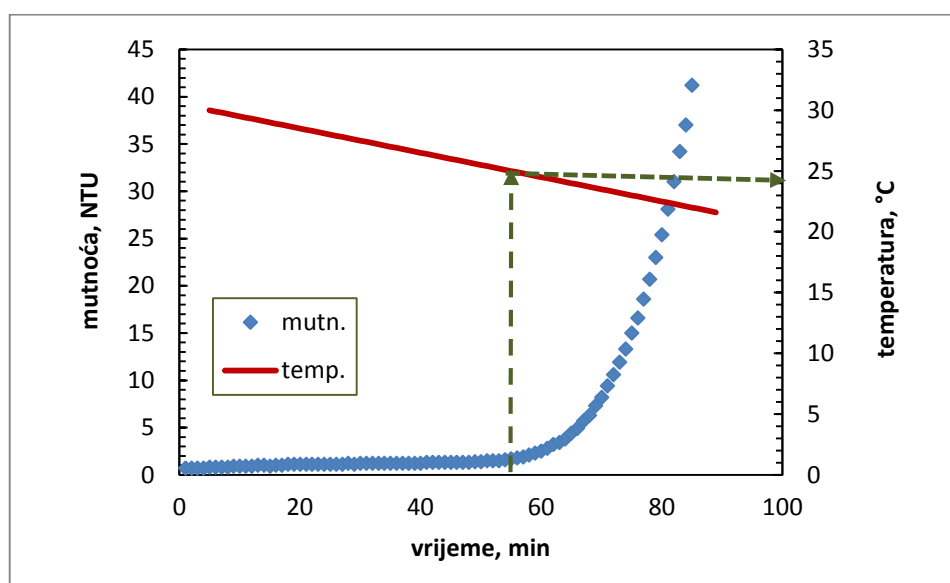
### 2.2.3. Određivanje početka nukleacije boraksa turbidimetrijskom metodom

Osim potenciometrijskih mjerenja u radu su kontinuirano provedena i turbidimetrijska mjerenja. Njima je određivan stupanj mutnoće matične otopine boraksa, odnosno početak nukleacije pri određenim procesnim uvjetima.

Za turbidimetrijska mjerenja korišten je uređaj tipa *Multi 3630 IDS-WTW* sa turbidimetrijskim senzorom *VisoTurb 900-P* koji su prikazani na *slikama 14 i 16*, a čiji princip rada je detaljno opisan u *poglavlju 2.2.1*.

Zasićena otopina boraksa hlađena je konstantnom brzinom od 6 °C/h od temperature zasićenja,  $T_s$  do temperature na kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi,  $T^*$ . Temperature zasićenja matične otopine i u ovom dijelu rada su bile 30 i 25 °C. Tijekom procesa kontinuiranog hlađenja praćeno je zamućenje matične otopine u NTU jedinicama. Kao početak nukleacije uzeta je ona temperatura tj. procesno vrijeme nakon kojeg započinje intenzivan rast numeričkih vrijednosti NTU jedinica.

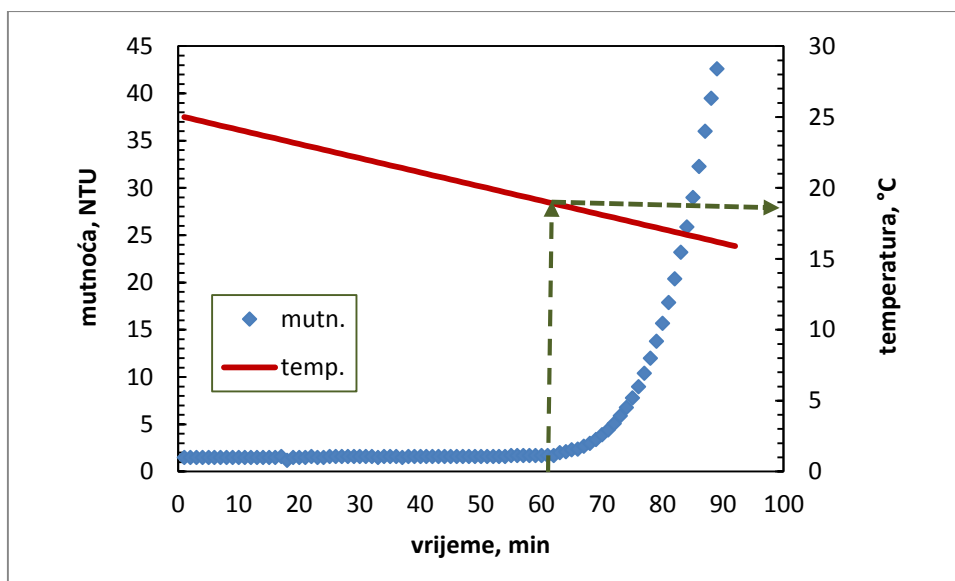
Na *slikama 26 i 27* grafički su prikazane promjene zamućenja matičnih otopina boraksa zasićenih na 30 i 25 °C tijekom provedbe kristalizacije, dok su u *tablicama 5 i 6* prikazane numeričke vrijednosti NTU jedinica dobivene navedenom metodom.



**Slika 26.** Promjena mutnoće tijekom procesnog vremena u matičnoj otopini zasićenoj pri 30 °C i hlađenoj brzinom od 6 °C/h.

**Tablica 5.** Primjer tabličnog prikaza promjena vrijednosti mutnoće tijekom procesnog vremena u matičnoj otopini zasićenoj pri 30 °C i hlađenoj brzinom od 6 °C/h, dobiveni uređajem *Multi 3620 IDS-WTW*.

Device	Duration, min	Date/Time	Value	Units	Mode	Temperature, °C
Multi 3620 IDS	1	21.05.2018 12:00:07	0,7	NTU	TRB	30
Multi 3620 IDS	2	21.05.2018 12:01:07	0,7	NTU	TRB	29,9
Multi 3620 IDS	3	21.05.2018 12:02:07	0,7	NTU	TRB	29,8
Multi 3620 IDS	4	21.05.2018 12:03:07	0,7	NTU	TRB	29,7
Multi 3620 IDS	5	21.05.2018 12:04:07	0,8	NTU	TRB	29,6
Multi 3620 IDS	6	21.05.2018 12:05:07	0,8	NTU	TRB	29,5
Multi 3620 IDS	7	21.05.2018 12:06:07	0,8	NTU	TRB	29,4
Multi 3620 IDS	8	21.05.2018 12:07:07	0,8	NTU	TRB	29,3
Multi 3620 IDS	9	21.05.2018 12:08:07	0,9	NTU	TRB	29,2
Multi 3620 IDS	10	21.05.2018 12:09:07	0,9	NTU	TRB	29,1
Multi 3620 IDS	11	21.05.2018 12:10:07	0,9	NTU	TRB	29
Multi 3620 IDS	12	21.05.2018 12:11:07	0,9	NTU	TRB	28,9
Multi 3620 IDS	13	21.05.2018 12:12:07	1	NTU	TRB	28,8
...	...	...	...	...	...	...
Multi 3620 IDS	40	21.05.2018 12:39:07	1,2	NTU	TRB	26,1
Multi 3620 IDS	41	21.05.2018 12:40:07	1,3	NTU	TRB	26
Multi 3620 IDS	42	21.05.2018 12:41:07	1,3	NTU	TRB	25,9
Multi 3620 IDS	43	21.05.2018 12:42:07	1,3	NTU	TRB	25,8
Multi 3620 IDS	44	21.05.2018 12:43:07	1,3	NTU	TRB	25,7
Multi 3620 IDS	45	21.05.2018 12:44:07	1,3	NTU	TRB	25,6
Multi 3620 IDS	46	21.05.2018 12:45:07	1,3	NTU	TRB	25,5
Multi 3620 IDS	47	21.05.2018 12:46:07	1,3	NTU	TRB	25,4
Multi 3620 IDS	48	21.05.2018 12:47:07	1,3	NTU	TRB	25,3
Multi 3620 IDS	49	21.05.2018 12:48:07	1,4	NTU	TRB	25,2
Multi 3620 IDS	50	21.05.2018 12:49:07	1,4	NTU	TRB	25,1
Multi 3620 IDS	51	21.05.2018 12:50:07	1,5	NTU	TRB	25
Multi 3620 IDS	52	21.05.2018 12:51:07	1,5	NTU	TRB	24,9
Multi 3620 IDS	53	21.05.2018 12:52:07	1,5	NTU	TRB	24,8
Multi 3620 IDS	54	21.05.2018 12:53:07	1,6	NTU	TRB	24,7
Multi 3620 IDS	55	21.05.2018 12:54:07	1,7	NTU	TRB	24,6
Multi 3620 IDS	56	21.05.2018 12:55:07	1,8	NTU	TRB	24,5
Multi 3620 IDS	57	21.05.2018 12:56:07	1,9	NTU	TRB	24,4
Multi 3620 IDS	58	21.05.2018 12:57:07	2,1	NTU	TRB	24,3
Multi 3620 IDS	59	21.05.2018 12:58:07	2,3	NTU	TRB	24,2
Multi 3620 IDS	60	21.05.2018 12:59:07	2,5	NTU	TRB	24,1
...	...	...	...	...	...	...



*Slika 27.* Promjena mutnoće tijekom procesnog vremena u matičnj otopini zasićenoj pri 25 °C i hlađenju brzinom od 6 °C/h.

**Tablica 6.** Primjer tabličnog prikaza promjena vrijednosti mutnoće tijekom procesnog vremena u matičnj otopini zasićenj pri 25 °C i hlađenj brzinom od 6 °C/h, dobiveni uređajem *Multi 3620 IDS-WTW*.

Device	Duration, min	Date/Time	Value	Units	Mode	Temperature, °C
Multi 3620 IDS	1	22.05.2018 10:52:56	1,5	NTU	TRB	25,0
Multi 3620 IDS	2	22.05.2018 10:53:56	1,5	NTU	TRB	24,9
Multi 3620 IDS	3	22.05.2018 10:54:56	1,5	NTU	TRB	24,8
Multi 3620 IDS	4	22.05.2018 10:55:56	1,5	NTU	TRB	24,7
Multi 3620 IDS	5	22.05.2018 10:56:56	1,5	NTU	TRB	24,6
Multi 3620 IDS	6	22.05.2018 10:57:56	1,5	NTU	TRB	24,5
Multi 3620 IDS	7	22.05.2018 10:58:56	1,5	NTU	TRB	24,4
Multi 3620 IDS	8	22.05.2018 10:59:56	1,5	NTU	TRB	24,3
Multi 3620 IDS	9	22.05.2018 11:00:56	1,5	NTU	TRB	24,2
Multi 3620 IDS	10	22.05.2018 11:01:56	1,5	NTU	TRB	24,1
Multi 3620 IDS	11	22.05.2018 11:02:56	1,5	NTU	TRB	24,0
Multi 3620 IDS	12	22.05.2018 11:03:56	1,5	NTU	TRB	23,9
Multi 3620 IDS	13	22.05.2018 11:04:56	1,5	NTU	TRB	23,8
Multi 3620 IDS	14	22.05.2018 11:05:56	1,5	NTU	TRB	23,7
Multi 3620 IDS	15	22.05.2018 11:06:56	1,5	NTU	TRB	23,6
Multi 3620 IDS	16	22.05.2018 11:07:56	1,5	NTU	TRB	23,5
	...	...	...	...	...	...
Multi 3620 IDS	60	22.05.2018 11:51:56	1,7	NTU	TRB	19,1
Multi 3620 IDS	61	22.05.2018 11:52:56	1,7	NTU	TRB	19,0
Multi 3620 IDS	62	22.05.2018 11:53:56	1,7	NTU	TRB	18,9
Multi 3620 IDS	63	22.05.2018 11:54:56	2,0	NTU	TRB	18,8
Multi 3620 IDS	64	22.05.2018 11:55:56	2,1	NTU	TRB	18,7
Multi 3620 IDS	65	22.05.2018 11:56:56	2,3	NTU	TRB	18,6
Multi 3620 IDS	66	22.05.2018 11:57:56	2,4	NTU	TRB	18,5
Multi 3620 IDS	67	22.05.2018 11:58:56	2,7	NTU	TRB	18,4
Multi 3620 IDS	68	22.05.2018 11:59:56	3,0	NTU	TRB	18,3
Multi 3620 IDS	69	22.05.2018 12:00:56	3,4	NTU	TRB	18,2
...	...	...	...	...	...	...

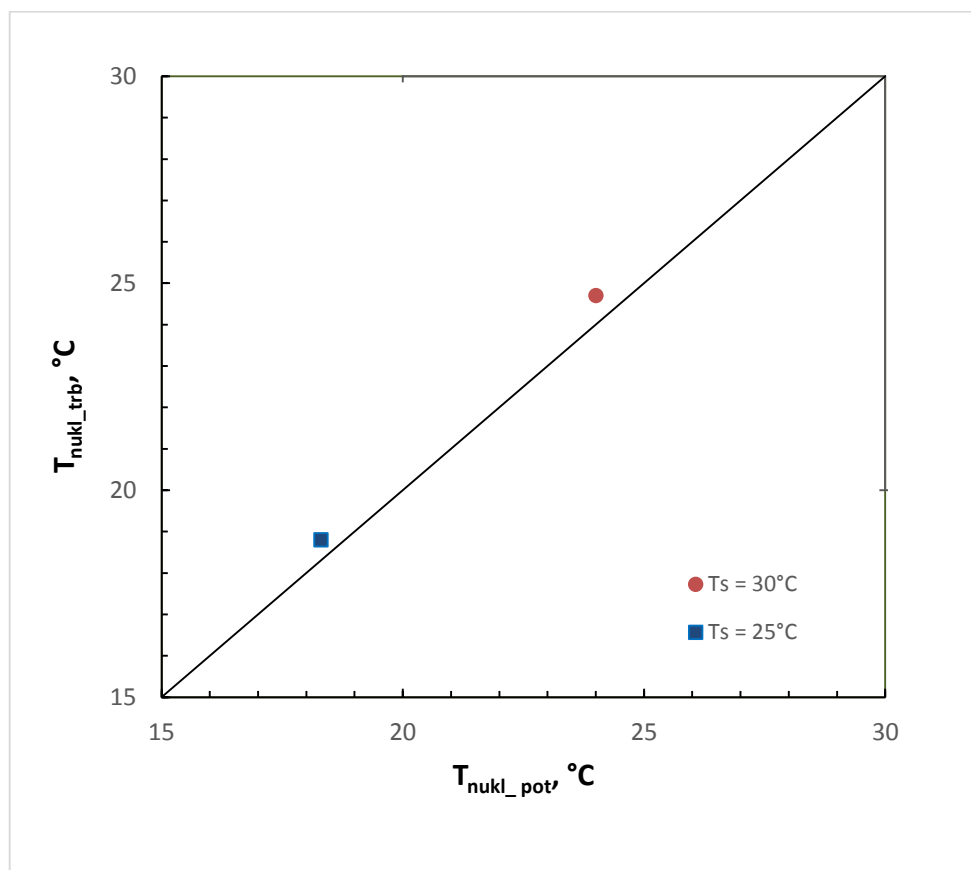
#### 2.2.4. Usporedba potenciometrijske i turbidimetrijske metode pri određivanju početka nukleacije boraksa

U ovom dijelu rada izvršena je usporedba rezultata dobivenih potenciometrijskom i turbidimetrijskom metodom, a koji se odnose na početak nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa s kontinuiranim hlađenjem.

Određivanje maksimalnog stupnja apsolutne prezasićenosti tj. početak nukleacije provodilo se potenciometrijskom metodom uz uporabu natrijeve ion-selektivne elektrode, te turbidimetrijskim mjerenjima korištenjem turbidimetra tipa *Multi 3630 IDS-WTW*. Principi rada obiju metoda detaljno su opisani u *poglavljima 2.2.2. i 2.2.3.* Pri svim mjerenjima zasićena otopina boraksa hlađena je konstantnom brzinom od 6 °C/h od temperature zasićenja,  $T_s$ , do temperature na kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi,  $T^*$ . Mjerenja su se odvijala u matičnim otopinama čije su temperature zasićenja bile 30 i 25 °C.

Na *slici 28* prikazana je usporedba temperatura matične otopine boraksa, određena potenciometrijskom i turbidimetrijskom metodom, pri kojima je došlo do početka nukleacije.





**Slika 28.** Usporedba temperatura pri kojima je došlo do nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa, a koje su određene turbidimetrijskom i potenciometrijskom metodom ( $N = 300 \text{ o./min}$ ;  $b = 6 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ ;  $T_s = 30$  i  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

### **3. RASPRAVA**

Kristalizacija predstavlja jednu od najstarijih jediničnih operacija kemijske industrije koja se izvodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Najveća prednost ove separacijske metode je mogućnost dobivanja produkta visoke čistoće i željenih karakteristika uz male energetske troškove. Posebno je pogodna za kemijske sustave izražene viskoznosti, sustave koji sadržavaju toksične tvari te za dobivanje monodisperzne raspodjele kristala. Šaržni kristalizator se često primjenjuje u industrijskoj i laboratorijskoj praksi zbog relativno jednostavne opreme, lakog održavanja te mogućnosti prilagodbe različitim procesnim zahtjevima. Pomoću eksperimenata u šaržnom kristalizatoru moguće je sagledati utjecaj velikog broja operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu. Od različitih tipova šaržnih kristalizatora najčešće se koristi kristalizator s hlađenjem. Podaci dobiveni u laboratorijskom mjerilu pomažu pri izboru kristalizatora većeg mjerila kojim će se dobiti produkt željene kvalitete.

Proces kristalizacije se odvija kroz nekoliko međufaza. Prema Nielsenovoj teoriji ona započinje nukleacijom, potom se nastavlja rastom stvorenih nukleusa i nastajanjem kristala, te završava starenjem taloga. U svakom slučaju, jedan od bitnijih čimbenika koji utječe na cjelokupni proces kristalizacije je početak nukleacije tj. širina metastabilne zone. To je zona unutar koje spontana nukleacija još nije moguća i čija širina bitno utječe na rast kristala i stabilnosti prezasićene otopine. Što je metastabilna zona šira to je prezasićena otopina stabilnija, a što je veća prezasićenost to je i brzina rasta kristala veća. Utvrđeno je da je kontrola stupnja prezasićenosti tijekom odvijanja procesa usko vezana uz nukleaciju i brzinu rasta kristala. Drugim riječima, mogućnost utjecaja na širinu metastabilne zone predstavlja i mogućnost direktnog utjecaja na kinetiku kristalizacije, odnosno na veličinu i svojstva kristalnog produkta. Međutim, termodinamički i kinetički metastabilna zona nije u potpunosti definirana. Njezina širina ovisi o brojnim faktorima kao što su temperatura, brzina postizanja prezasićenja, "povijest" otopine te hidrodinamika sustava.

Početak nukleacije tj. širina metastabilne zone u praksi se vrlo često određivao opće prihvaćenom vizualnom metodom. Kod te metode zasićena matična otopina se hladi konstantnom brzinom od temperature zasićenja do temperature na kojoj se pojave prvi vidljivi nukleusi. Razlika između tih dviju temperatura predstavlja širinu metastabilne zone. Obzirom da se radi o vizualnoj metodi jasno da različite osobe koje određuju taj parameter imaju različitu osjetljivost oka, pa se ova metoda može smatrati izrazito subjektivnom. Stoga se nameće potreba pouzdanije detekcije vrijednosti maksimalne apsolutne prezasićenosti tj. temperature na kojoj se pojavljuju prvi nukleusi.

U ovom radu se provodila šaržna kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). To je kompleksan spoj bora komercijalnog naziva boraks, koji ima veoma široku primjenu kako u domaćinstvima, tako i u industrijskoj proizvodnji. Boraks je moguće pronaći u prirodi, međutim njegova daljnja primjena zahtijeva dodatnu obradu, a vrlo često i točno definiranu raspodjelu veličine kristala, željenu čistoću i točno određeni oblik kristala. Ti zahtjevi su u velikom dijelu ostvarivi primjenom odgovarajućeg postupka kristalizacije.

Kristalizacija boraksa se odvijala u staklenom kristalizatoru volumena  $2.14 \text{ dm}^3$ . Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora prikazane su na *slici 10*, dok je provedba kristalizacije detaljno opisana u *poglavlju 2.1.2*. Za reguliranje brzine hlađenja reakcijskog sustava, te kontinuirano mjerenje temperature kupelji i kristalizatora koristio se programabilni termostat. Matična otopina hladila se konstantnom brzinom hlađenja od  $6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ .

Miješanje u kristalizatoru regulirano je miješalicom tipa *Lightnin Labmaster*, koja je omogućavala precizno podešavanje brzine vrtnje miješala od  $300 \text{ o./min}$ . U radu je korišteno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  koje je razvijalo aksijalan tok kapljevine unutar reaktorske posude. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog miješala prikazane su na *slici 11* i u *tablici 2*.

S početkom izdvajanja čvrste faze iz matične otopine, tj. pojavom nukleacije, u matičnoj otopini se zbivaju bitne koncentracijske promjene. Početak nukleacije uzrokuje pojavu zamućenja matične otopine. Daljnjim hlađenjem sustava zamućenje otopine postaje intenzivnije jer dolazi do stvaranja novih nukleusa, ali i rasta kristala. Upravo pojava zamućenja matične otopine otvara mogućnost primjene turbidimetrijske metode za određivanje maksimalnog stupnja prezasićenosti sustava tj. širine metastabilne zone.

Cilj rada je bio ispitati mogućnost primjene turbidimetrijske metode pri tim mjerenjima te dobivene rezultate usporediti s već razrađenom potenciometrijskom metodom. Usporedba rezultata tih dviju metoda ukazala bi na osjetljivost primijenjenih metoda i njihovu učinkovitost pri određivanju ovog, veoma bitnog procesnog parametra.

Turbidimetrija spada u nespektroskopske instrumentne metode analize zajedno sa polarimetrijom i refraktometrijom. Služi prvenstveno za određivanje koncentracije čestica suspendiranih u određenoj otopini. Metoda se zasniva na elastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja koje uzrokuje nazočnost tih čestica u suspenziji.

Prvi zadatak ovog rada je bio upućivanje u rad nefelometrijskog turbidimetra tipa *Multi*

3630 IDS-WTW kojeg je Zavod za kemijsko inženjerstvo upravo nabavio. To je kompaktno digitalno mjerilo pomoću kojeg je moguće određivati četiri različita parametra: pH vrijednost, oksidacijsko reduksijski potencijal otopine (ORP), otopljeni kisik (DO) te zamućenost otopine. Princip rada uređaja detaljno je opisan u *poglavlju 2.2.1*. Kod mjerenja zamućenosti na mjerni instrument je potrebno spojiti turbidimetrijski senzor *VisoTurb 900-P* prikazan na *slici 16*. Taj senzor se nalazi u titanskom kućištu što ga čini otpornim na moguća mehanička oštećenja, ali što je i posebno bitno na koroziju. Zbog svoje konstrukcije pogodan je za in-situ mjerenja u različitim laboratorijskim i pogonskim primjenama. Ovaj turbidimetar namijenjen je praćenju mutnoće otopine u rasponu od 0,001 do 4000 NTU i ima mogućnost određivanja učestalosti zapisa izmjerene veličine. Rezultati mjerenja se automatski prenose na računalo što omogućuje jednostavno računalno obrađivanje podataka u programu *Microsoft Excel*.

S početkom izdvajanja čvrste faze iz matične otopine, tj. pojavom nukleacije, u matičnoj otopini se zbivaju bitne koncentracijske promjene. Ove promjene tijekom kristalizacijskog procesa obično se izražavaju pomoću apsolutne prezasićenosti otopine,  $\Delta c$ . Ona predstavlja razliku koncentracije soli u prezasićenoj matičnoj otopini i koncentracije koja odgovara ravnotežnoj topljivosti soli pri temperaturi matične otopine (*jedn. 2*). Kontinuirano određivanje promjena koncentracije otopine, odnosno određivanje prezasićenosti, neophodno je pri definiranju kinetike procesa nukleacije, a potom i rasta kristala. Potenciometrijska metoda omogućava praćenje promjene apsolutne prezasićenosti matične otopine tijekom cijelog procesa kristalizacije. Ta činjenica je vrlo bitna pogotovo ako se ima na umu da je apsolutna prezasićenost pokretačka sila procesa kristalizacije. Princip metode i način mjerenja promjene koncentracije matične otopine boraksa u kristalizatoru tijekom procesa su detaljno opisani u *poglavljima 2.1.3. i 2.2.2*.

Na *slikama 22 i 24* prikazane su promjene koncentracije otopina zasićenih na 30 i 25 °C i promjene topljivosti boraksa tijekom provedbe procesa kristalizacije, dok su na *slikama 23 i 25* prikazane promjene apsolutne prezasićenosti otopine boraksa tijekom trajanja procesa.

Kod prikaza promjena apsolutne prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije uočava se istovjetan oblik krivulje  $\Delta c - t$  za obje ispitivane temperature zasićenja matične otopine. Uočljivo je da s početkom kontinuiranog hlađenja vrijednost apsolutne prezasićenosti otopine linearno raste. Nakon određenog procesnog vremena krivulja postiže svoj maksimum. On predstavlja maksimalno postignutu prezasićenost otopine,  $\Delta c_{\max}$ , tj. uvijete pri kojima započinje proces nukleacije. Ova vrijednost definira širinu metastabilne zone izraženu

množinskom koncentracijom. Poslije maksimuma slijedi pad vrijednosti apsolutne prezasićenosti. Iz prikazanih rezultata dobivenih u ovom radu uočava se da temperatura zasićenosti otopine također utječe na izgled krivulje prezasićenosti. Linearan prirast prezasićenosti otopine, sasvim jasno, ne ovisi o temperaturi zasićenja. On je isključivo funkcija brzine hlađenja matične otopine i topljivosti kristalizirajuće soli. Smanjenjem temperature zasićenja matične otopine maksimalna vrijednost apsolutne prezasićenosti poprima nižu vrijednost. Dio krivulje koji slijedi nakon maksimalno postignute prezasićenosti vezan je uz rast nastalih nukleusa, odnosno kristala.

Osim potenciometrijskih mjerenja u radu su kontinuirano provedena i turbidimetrijska mjerenja. Njima je određivan stupanj mutnoće matične otopine boraksa, odnosno početak nukleacije pri određenim temperaturama zasićenja matične otopine.

Zasićena otopina boraksa i u ovom slučaju je hlađena konstantnom brzinom od 6 °C/h od temperature zasićenja ( $T_s = 30$  i 25 °C) do temperature pri kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi. Tijekom procesa kontinuiranog hlađenja praćeno je zamućenje matične otopine u NTU jedinicama. Kao početak nukleacije uzeta je ona temperatura tj. procesno vrijeme nakon kojeg započinje intenzivan rast numeričkih vrijednosti NTU jedinica.

Na slikama 26 i 27 grafički su prikazane promjene zamućenja matičnih otopina boraksa zasićenih pri 30 i 25 °C tijekom provedbe kristalizacije, dok su u tablicama 5 i 6 prikazane numeričke vrijednosti NTU jedinica dobivene navedenom metodom. Na istim slikama prikaze su strelicama i temperature pri kojima je došlo do početka nukleacije.

Vezano uz ovu temu bilo bi korisno sagledati mogućnost korištenja nefelometrijskog turbidimetra za kontinuirano praćenje promjene koncentracije matične otopine. To bi svakako trebao biti predmet daljnjih istraživanja. Ovdje je sagledano isključivo njegova primjena vezana uz određivanje početka nukleacije.

Nakon provedbe potenciometrijskih i turbidimetrijskih određivanja početaka nukleacije boraksa iz matičnih otopina zasićenih na 30 i 25 °C, izvršena je usporedba dobivenih rezultata. Potrebno je napomenuti da su pri svim mjerenjima zasićene otopine boraksa hlađene istom, konstantnom brzinom od 6 °C/h od temperature zasićenja,  $T_s$  do temperature pri kojoj su se pojavili prvi vidljivi nukleusi,  $T^*$ .

Na slici 28 prikazane su temperature matičnih otopina boraksa, određene potenciometrijskom i turbidimetrijskom metodom, pri kojima je došlo do početka nukleacije.

Iz navedenog grafa uočljivo je da temperature početka nukleacije nisu istovjetne za obje korištene metode. Pri svim ispitivanjima temperature početka nukleacija su više kod primjene turbidimetrijske metode, što ukazuje na veću osjetljivost ove metode u odnosu na potenciometrijsku kad je u pitanju određivanje početka nukleacije. Također se uočava da smanjenjem temperature zasićenja matične otopine, temperature hlađenja pri kojima započinje nukleacija poprimaju niže vrijednosti. Ovaj zaključak vrijedi za obe primjenjene metode.

## **4. ZAKLJUČAK**



Iz provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na određivanje početka nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Nefelometrijski turbidimetar tipa *Multi 3630 IDS-WTW* pokazao se vrlo pogodnim za određivanje početka nukleacije boraksa u procesu njegove šaržne kristalizacije.
- Kod mjerenja zamućenosti matične otopine potrebno je koristiti turbidimetrijski senzor *VisoTurb 900-P*. Obzirom na njegovu konstrukciju i osjetljivost senzor se pokazao vrlo pogodnim za in-situ mjerenja tijekom procesa laboratorijske šaržne kristalizacije. Mogućnost određivanja učestalosti zapisa izmjerene mutnoće i prijenosa rezultata mjerenja na računalo dodatne su korisne karakteristike ovog uređaja.
- Potenciometrijska metoda omogućava praćenje promjene apsolutne prezasićenosti matične otopine tijekom cijelog procesa kristalizacije. U ovom slučaju početak nukleacije predstavlja maksimalno postignutu prezasićenost otopine,  $\Delta c_{\max}$ .
- Turbidimetrijska mjerenja omogućuju kontinuirano praćenje mutnoće matične otopine u procesu šaržne kristalizacije. Kao početak nukleacije potrebno je uzeti temperaturu tj. procesno vrijeme nakon kojeg započinje intenzivan rast numeričkih vrijednosti NTU jedinica.
- Smanjenjem temperature zasićenja matične otopine, temperature hlađenja pri kojoj započinje nukleacija poprimaju niže vrijednosti. Ovaj zaključak vrijedi za obje primijenjene metode.
- Usporedbom rezultata dobivenih potenciometrijskom i turbidimetrijskom metodom može se zaključiti da su temperature početka nukleacija više kod primjene turbidimetrijske metode. Ta činjenica ukazuje na veću osjetljivost ove metode kad je u pitanju određivanje početka procesa nukleacije u procesu šaržne kristalizacije boraksa.

## **5. LITERATURA**

1. W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott, Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York, 2001, str. 902-941.
2. 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.
3. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991, str. 875.
4. URL: <http://www.galleries.com/minerals/carbonat/borax/borax.html>.(01.09.2018.)
5. V. Logomerac, Boraks, Tehnička enciklopedija, 2 svezak, Jugoslavenski leksikografski Zavod, Zagreb, 1966, str. 115.
6. URL: <http://www.borax.com/products1.html>.(25.08.2018)
7. A. A.Ceyhan, Ö. Sahin, A. N. Bulutcu, Crystallization Kinetics of The Borax Decahydrate, J. Crystal Growth **300** (2007) 440-447.
8. URL: <http://www.cheresourcees.com/cryst.shtml>.(01.09.2018.)
9. A. E. Nielsen, Precipitation, Croat. Chem. Acta **42** (1970) 319-333
10. A. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str. 1-218.
11. J. W. Mullin, Crystallization, 4<sup>th</sup> ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86-403.
12. J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2<sup>nd</sup> edition, IChem, 2002, str. 12-172.
13. A. Chianese, H. J. M. Kramer, Industrial Crystallization Process Monitoring and Control, WILEY – VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim (Germany), 2012, str. 29-34.
14. R. Riesen, Industrial Crystallization Processes, Mettler-Toledo, (2006).
15. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nefelometar> (19.09.2018.)
16. A. Kaćunić, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, 2016.

## **6. PRILOZI**

## 6.1. Simboli

$b$	Brzina hlađenja otopine, °C/h
$C$	Udaljenost donjeg miješala od dna posude, m
$c$	Koncentracija otopine, mol/dm
$c^*$	Ravnotežna topljivost, mol/dm
$c_s$	Koncentracija otopine na temperaturi zasićenja, mol/dm
$D$	Promjer miješala, m
$d_T$	Promjer posude, m
$E$	izmjereni potencijal, mV
$E^0$	standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, mV
$H$	Visina stupca kapljevine, m
$N$	Brzina vrtnje miješala, o./min
$T^*$	Temperatura nukleacije, °C
$T_s$	Temperatura zasićenja otopine, °C
$W$	Širina lopatica, m
$\alpha$	Kut između razbijala virova i dna kristalizatora, °
$\beta$	Širina razbijala virova, m
$\Delta c$	Apsolutna prezasićenost, mol/dm
$\Delta c_{\max}$	Maksimalno postignuto prezasićenje, mol/dm
$\Delta T_{\max}$	Maksimalno postignuto podhlađenje, °C