

# Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa

---

Milanović, Iris

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:892229>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-02**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**UTJECAJ ISTOVREMENE PROVEDBE MIJEŠANJA I  
ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE  
BORAKSA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IRIS MILANOVIĆ**

**Matični broj: 216**

**Split, listopad 2019.**



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

**UTJECAJ ISTOVREMENE PROVEDBE MIJEŠANJA I  
ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE  
BORAKSA**

**DIPLOMSKI RAD**

**IRIS MILANOVIĆ**

**Matični broj: 216**

**Split, listopad 2019.**

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

**IMPACT OF SIMULTANEOUS APPLICATION OF  
MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATION  
ON NUCLEATION KINETICS OF BORAX DECAHYDRATE**

**DIPLOMA THESIS**

**IRIS MILANOVIĆ**

**Parent number: 216**

**Split, October 2019**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet  
Diplomski studij kemijske tehnologije  
Smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održnoj 23.11.2018.

**Mentor:** Dr. sc. Antonija Čelan, znanstvena suradnica

### UTJECAJ ISTOVREMENE PROVEDBE MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE BORAKSA

Iris Milanović, 216

**Sažetak:** Osnovni zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj istovremenog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem. Ispitivanja su se provodila u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena 2,65 dm<sup>3</sup>, gdje je matična otopine zasićena pri 30 °C hlađena brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup>. Tijekom cijelog procesnog vremena, na matičnu otopinu je istovremeno djelovano ultrazvukom i mehaničkim miješanjem. Detaljno se sagledavao utjecaj amplitude ultrazvuka,  $A=0, 20, 25$  i  $30 \%$ , dok je brzina vrtnje miješala odgovarala minimalnoj brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije ( $N=N_{JS}$ ).

U okviru ovog rada bilo je potrebno odrediti promjenu koncentracije matične otopine potenciometrijskom metodom *off-line*, kao i promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena pri sve četiri primjenjene amplitude ultrazvuka.

Određena je i širina metastabilne zone općeprihvaćenom vizualnom metodom. Na temelju dobivenih rezultata, primjenom Mersmannova nukleacijskog kriterija, određen je dominantni nukleacijski mehanizam, a potom su izračunate i uspoređene brzine nukleacije pri svim ispitivanim uvjetima.

Primjenom granulometrijske analize prosijavanjem detaljno su sagledane karakteristike konačnog produkta kristalizacije.

Kako bi se odredili energetske zahtjevi provedenih ispitivanja određena je snaga miješanja suspenzije te snaga ultrazvuka, obje izražene privedenom snagom po jediničnoj masi suspenzije,  $P/m$ .

Konačno, na temelju dobivenih rezultata, preporučeni su optimalni uvjeti provedbe procesa.

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

**Rad sadrži:** 83 stranice, 34 slike, 6 tablica, 56 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivona Nuić – član
3. Dr. sc. Antonija Čelan, znanstvena suradnica – član mentor

**Datum obrane:** 25. listopada 2019. godine.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology**  
**Graduate study of Chemical Technology**  
**Orientation: Materials**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject was approved** by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 19

**Mentor:** Antonija Čelan, PhD, Research Associate

### IMPACT OF SIMULTANEOUS APPLICATION OF MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATION ON NUCLEATION KINETICS OF BORAX DECAHYDRATE

Iris Milanović, 216

**Abstract:** The essential task of this research was to investigate the effect of simultaneous mixing and ultrasound impact on kinetics of borax nucleation in a batch crystallizer with controlled cooling. Experiments were done in a laboratory scale crystallizer, where the volume of mother liquor saturated at 30 °C was 2,65 dm<sup>3</sup>. The applied cooling speed was 6 °C h<sup>-1</sup>. During the entire process, both mechanical stirring and ultrasound irradiation were simultaneously applied. All experiments were conducted at that impeller speed which ensured the state of complete suspension ( $N=N_{JS}$ ), while the effect of four different ultrasound amplitudes,  $A=0, 20, 25$  and 30%, was closely monitored. It was essential to determine the change of mother liquor concentration, which was done *off-line* by using the potentiometric method. Also, for all four ultrasound amplitudes applied, the change of absolute supersaturation during process time was monitored.

Metastable zone width was determined by using a widely accepted visual method. Based on that data, a dominant nucleation mechanism was determined by Mersmann's nucleation criteria. Furthermore, for all experimental conditions tested, nucleation rates were calculated and compared.

The characteristics of the final product of crystallization were analyzed in detail by sieving.

In order to assess the energetic requirements of the experiment, the mechanical mixing power of the suspension as well as the power of ultrasound irradiation were determined and expressed as the power consumed per unit mass of suspension,  $P/m$ .

Finally based on given results, the optimal process conditions for combined use of mechanical stirring and ultrasound irradiation were suggested.

**Keywords:** sonocrystallization, borax decahydrate, stirring, nucleation kinetics

**Thesis contains:** 83 pages, 34 figures, 6 tables, 56 references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:**

1. Full prof. Nenad Kuzmanić, PhD – chair person
2. Asst. prof. Ivona Nuić, PhD – member
3. Res. assoc. Antonija Čelan, PhD – member supervisor

**Defence date:** October 25, 2019

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

*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Antonije Čelan, znanstvene suradnice, u razdoblju od lipnja do rujna 2019.*



*Izražavam iskrenu zahvalnost mentorici dr. sc. Antoniji Čelan na pomoći i brojnim stručnim savjetima koji su značajno pridonijeli kvaliteti ovog diplomskog rada. Hvala na pruženoj potpori i ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Posebno hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su tijekom studiranja bili moj najveći oslonac te oaza razumijevanja i ljubavi.*

*Iris Milanović*

## ZADATAK

1. Provesti kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata u šaržnom kristalizadoru postupkom kontroliranog hlađenja pri istovremenoj primjeni mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na otopinu. Kristalizaciju je potrebno izvršiti pri stanju potpune suspenzije, pri četiri različita intenziteta djelovanja ultrazvuka (0, 20, 25, 30 %).
2. Pri zadanim uvjetima provedbe ispitivanja potenciometrijskom metodom odrediti promjenu koncentracije matične otopine tijekom procesa kristalizacije.
3. Odrediti promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena za sve četiri primijenjene amplitude ultrazvuka.
4. Vizualnom metodom odrediti širinu metastabilne zone pri svim ispitivanim uvjetima.
5. Primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija, odrediti dominantni mehanizam kojim je započela nukleacija te odrediti brzine nukleacije pri svim ispitivanim uvjetima.
6. Odrediti utjecaj istovremene primjene mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina čestica, srednji maseni promjer nastalih kristala uz standardnu devijaciju.
7. Odrediti utjecaj istovremene primjene mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage miješanja.

## SAŽETAK

### UTJECAJ ISTOVREMENE PROVEDBE MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA KINETIKU NUKLEACIJE BORAKSA

Osnovni zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj istovremenog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem. Ispitivanja su se provodila u kristalizatoru laboratorijskog mjerila volumena  $2,65 \text{ dm}^3$ , gdje je matična otopine zasićena pri  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  hlađena brzinom od  $6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ . Tijekom cijelog procesnog vremena, na matičnu otopinu je istovremeno djelovano ultrazvukom i mehaničkim miješanjem. Detaljno se sagledavao utjecaj amplitude ultrazvuka,  $A=0, 20, 25$  i  $30 \%$ , dok je brzina vrtnje miješala odgovarala minimalnoj brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije ( $N=N_{IS}$ ).

U okviru ovog rada bilo je potrebno odrediti promjenu koncentracije matične otopine potenciometrijskom metodom *off-line*, kao i promjenu apsolutne prezasićenosti tijekom procesnog vremena pri sve četiri primjenjene amplitude ultrazvuka.

Određena je i širina metastabilne zone općeprihvaćenom vizualnom metodom. Na temelju dobivenih rezultata, primjenom Mersmannova nukleacijskog kriterija, određen je dominantni nukleacijski mehanizam, a potom su izračunate i uspoređene brzine nukleacije pri svim ispitivanim uvjetima.

Primjenom granulometrijske analize prosijavanjem detaljno su sagledane karakteristike konačnog produkta kristalizacije.

Kako bi se odredili energetske zahtjevi provedenih ispitivanja određena je snaga miješanja suspenzije te snaga ultrazvuka, obje izražene privedenom snagom po jediničnoj masi suspenzije,  $P/m$ .

Konačno, na temelju dobivenih rezultata, preporučeni su optimalni uvjeti provedbe procesa.

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

## SUMMARY

### IMPACT OF SIMULTANEOUS APPLICATION OF MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATION ON NUCLEATION KINETICS OF BORAX DECAHYDRATE

The essential task of this research was to investigate the effect of simultaneous mixing and ultrasound impact on kinetics of borax nucleation in a batch crystallizer with controlled cooling. Experiments were done in a laboratory scale crystallizer, where the volume of mother liquor saturated at 30 °C was 2,65 dm<sup>3</sup>. The applied cooling speed was 6 °C h<sup>-1</sup>. During the entire process, both mechanical stirring and ultrasound irradiation were simultaneously applied. All experiments were conducted at that impeller speed which ensured the state of complete suspension ( $N=N_{JS}$ ), while the effect of four different ultrasound amplitudes,  $A=0, 20, 25$  and 30%, was closely monitored. It was essential to determine the change of mother liquor concentration, which was done *off-line* by using the potentiometric method. Also, for all four ultrasound amplitudes applied, the change of absolute supersaturation during process time was monitored.

Metastable zone width was determined by using a widely accepted visual method. Based on that data, a dominant nucleation mechanism was determined by Mersmann's nucleation criteria. Furthermore, for all experimental conditions tested, nucleation rates were calculated and compared.

The characteristics of the final product of crystallization were analyzed in detail by sieving.

In order to assess the energetic requirements of the experiment, the mechanical mixing power of the suspension as well as the power of ultrasound irradiation were determined and expressed as the power consumed per unit mass of suspension,  $P/m$ .

Finally based on given results, the optimal process conditions for combined use of mechanical stirring and ultrasound irradiation were suggested.

**Keywords:** sonocrystallization, borax decahydrate, stirring, nucleation kinetics

## SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| UVOD .....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....  | 4  |
| 1.1. Miješanje u kemijskoj industriji .....  | 5  |
| 1.1.1. Opće značajke miješanja kapljevina .....  | 6  |
| 1.1.2. Snaga miješanja .....   | 11 |
| 1.1.3. Suspendiranje (miješanje sustava čvrsto-kapljevito) .....   | 13 |
| 1.2. Kristalizacija .....  | 15 |
| 1.2.1. Topljivost soli .....   | 17 |
| 1.2.2. Metastabilna zona .....   | 19 |
| 1.2.3. Nukleacija .....  | 22 |
| 1.2.4. Rast kristala .....   | 27 |
| 1.3. Ultrazvuk .....   | 29 |
| 1.3.1. Ultrazvučni pretvarači .....  | 31 |
| 1.3.2. Ultrazvučna kavitacija .....  | 31 |
| 1.3.3. Sonokristalizacija .....  | 34 |
| 1.4. Dinatrijev tetraborat dekahidrat .....  | 36 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 39 |
| 2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta .....  | 40 |
| 2.2. Provedba ispitivanja .....  | 42 |
| 2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa .....   | 42 |
| 2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa .....   | 43 |
| 2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone .....  | 45 |
| 2.2.4. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije .....   | 45 |
| 2.2.5. Granulometrijska analiza dobivenih kristala boraksa .....   | 48 |
| 2.2.6. Određivanje utroška snage .....   | 50 |
| 3. REZULTATI .....   | 51 |
| 3.1. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine tijekom procesa kristalizacije ..... | 52 |
| 3.2. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije .....                | 53 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone.....               | 54 |
| 3.4. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na mehanizam kojim je započela nukleacija..... | 55 |
| 3.5. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na brzinu nukleacije.....                      | 56 |
| 3.6. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina čestica.....            | 57 |
| 3.7. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage .....                         | 61 |
| 4. RASPRAVA .....  | 62 |
| 5. ZAKLJUČCI.....  | 71 |
| 6. LITERATURA .....  | 74 |
| 7. PRILOZI.....  | 80 |

**UVOD**

Kristalizacija je proces nastajanja krutine (kristala) iz pare, taline ili otopine te predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije. Općenito, kristalizacija se temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije ovisi i o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira, kao i uvjetima provedbe procesa. Kako bi kristalizacija bila moguća, sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti koje ujedino predstavlja pokretačku silu procesa. Stvaranja kristala odvija se u nekoliko faza, a to su: postizanje prezasićenosti otopine, nukleacija i rast kristala. Nukleacija općenito može biti primarna i sekundarna. Primarna se dijeli na homogenu pri kojoj dolazi do stvaranja embrija u ultračistoj otopini te na heterogenu pri kojoj je nukleacija inicirana česticama nečistoće. Upravo heterogena nukleacija predstavlja najčešći slučaj u praksi. Kako je ranije navedeno, nukleacija može biti i sekundarna, a do nje može doći ili uvođenjem kristala, odnosno cjepiva u prezasićenu otopinu ili pak nastajanjem sekundarnog nukleusa uslijed loma ili habanja kristala.

Općenito, najvećom prednošću ovog procesa se smatra mogućnost dobivanja proizvoda željenih karakteristika i čistoće uz nizak utrošak energije, ali samo ako se pravilno odaberu procesni parametri kao i geometrijske karakteristike reaktora.

Značajniji parametar za određivanje kinetike nukleacije u procesu kristalizacije je širina metastabilne zone koja predstavlja ono područje prezasićenosti otopine u kojem postoji mala vjerojatnost za nastajanje nukleusa. Navedena veličina određuje mehanizam i brzinu nukleacije, a također utječe i na rast odnosno raspodjelu veličina dobivenih kristala. Kristalizacija se provodi u reaktorima s miješanjem gdje se upravo primjenom te operacije nastoje osigurati optimalni uvjeti za provedbu procesa.

U posljednje vrijeme u fokus ulazi i primjena ultrazvučne energije (sonifikacija) za kontrolu procesa kristalizacije, odnosno kontrolu nukleacije i rasta kristala. Upravo se ultrazvučnim djelovanjem na matičnu otopinu može značajno utjecati na veličine koje određuju kinetiku ovog procesa kao što su širina metastabilne zone te promjena prezasićenosti tijekom procesnog vremena. Dosadašnja ispitivanja su pokazala da, između ostalog, primjena ultrazvučnog djelovanja pri procesu kristalizacije povećava ponovljivost rezultata. Budući da tržište zahtijeva kristale točno definiranih karakteristika s obzirom na raspodjelu veličina i čistoću, sonifikacija potencijalno može poslužiti za kontrolu i poboljšanje karakteristika dobivenih kristala.

Sol koja je kristalizirana u ovom ispitivanju, dinatrijev tetraborat dekahidrat je poznata pod komercijalnim nazivom boraks. Za industrijsku i komercijalnu primjenu se uglavnom



dobiva postupkom šaržne prekrystalizacije rude tinkala ili kontinuiranim postupkom kristalizacije u vakuum kristalizatorima iz rude kernita. Boraks je sastavni dio mnogih proizvoda namijenjenih kako domaćinstvu tako i industrijskoj proizvodnji. Posebno važnu ulogu ima u industriji sapuna, deterdženata te u staklarskoj industriji pri proizvodnji borosilikatnog stakla.

Upravo zbog svega navedenog cilj ovog rada je ispitati utjecaj istovremenog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa u šaržnom kristalizatoru. Kako bi se sagledao taj utjecaj, izvršeno je ispitivanje utjecaja amplitude ultrazvuka ( $A=0, 20, 25, 30 \%$ ) pri stanju potpune suspenzije matične otopine ( $N=N_{JS}$ ) na promjenu koncentracije, prezasićenosti, kao i na granulometrijske karakteristike kristalnog produkta. Također je analizirana i energetska zahtjevnost procesa pri čemu je privedena snaga izražena po masi matične otopine.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Miješanje u kemijskoj industriji

Miješanje se može definirati kao gibanje fluida i/ili čestica uslijed kojeg se postiže ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu. Smatra se najzastupljenijom jediničnom operacijom kemijske industrije jer omogućuje kontaktiranje dviju faza te postizanje dobre izmješanosti<sup>1-6</sup>. Uspješnost operacije miješanja ovisi o nekoliko čimbenika (slika 1.). Jedan od njih je oblik ili geometrija posude u kojoj se provodi miješanje, a koji mogu znatno utjecati na samu operaciju. U svakom slučaju oblik posude mora biti takav da osigura najpovoljnije strujanje tvari koja se miješa jer se na taj način nastoji spriječiti stvaranje tzv. "mrtvih zona" u kojima se efekt miješanja znatno smanjuje<sup>7</sup>.



*Slika 1.* Projektiranje sustava za miješanje.

Miješanje se može odvijati u homogenim i heterogenim sustavima dviju ili više faza, a s obzirom na faze koje sudjeluju u miješanju poznato je<sup>1</sup>:

- *miješanje dviju mješljivih kapljevina* – predstavlja najjednostavniji oblik miješanja u kojem ne dolazi do kemijske reakcije niti do prijenosa tvari. Koristi se kada se želi postići homogenost mješavine, a najčešći problem pri njegovoj provedbi je znatna razlika u viskoznosti ili gustoći kapljevina;

- *miješanje nemješljivih kapljevina* – jedna kapljevina dispergirana je unutar druge s ciljem postizanja uvjeta za bolji prijenos tvari. Najčešće se koristi u industriji proizvodnje kemikalija, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji;
- *miješanje čvrste i kapljevite faze* – ovakvo miješanje naziva se suspendiranjem i provodi se s ciljem spriječavanja sedimentacije. Na taj način ostvaruje se bolji kontakt faza i pospješuje prijenos tvari. Osim za homogeniziranje sustava čvrstih i kapljevutih faza, u praksi se još koristi i za usitnjavanje čestica, za ubrzavanje kemijskih reakcija, otapanja i izluživanja;
- *miješanje sustava plin-kapljevina* – rezultira nastajanjem disperznog sustava u kojem su mjehurići plina dispergirani unutar kapljevine. Provodi se u svrhu postizanja boljeg kontakta sadržanih faza te, posljedično, boljeg prijenosa tvari. Primjenjuje se u industriji pri apsorpciji, stripiranju, fermentaciji i sl.

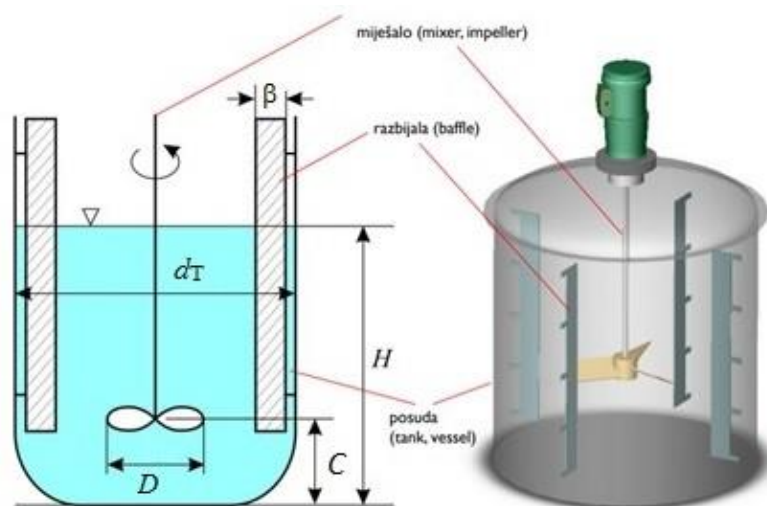
U pravilu se operacija miješanja uvijek koristi u heterogenim sustavima, tj. kada se želi ubrzati kemijska reakcija, proces otapanja, prijenos tvari i topline kroz stijenku posude, pospješiti kristalizacija, osigurati što bolji kontakt faza koje sudjeluju u miješanju i slično.

### **1.1.1. Opće značajke miješanja kapljevina**

S obzirom na različite oblike gibanja, razlikujemo dva režima, odnosno dvije vrste strujanja<sup>1</sup>: laminarni i turbulentni. Navedeni režimi se prikazuju u odnosu na vrijednost Reynoldsove značajke,  $Re$ , koja za laminarni režim strujanja u miješalici iznosi  $Re < 10$ , a za turbulentni  $Re > 10\ 000$ . Međutim, treba voditi računa i o postojanju tzv. prijelaznog područja ( $10 < Re < 10\ 000$ ), koji ima obilježja i laminarnog i turbulentnog režima strujanja. Važno je naglasiti da se hidrodinamičke karakteristike navedenih režima strujanja izrazito razlikuju, što posljedično utječe na mehanizam miješanja, ali i na izbor opreme.

Laminarni režim strujanja obično se povezuje s vrlo viskoznom kapljevina u kojima inercijske sile brzo nestaju. Miješalo iz toga razloga mora zauzeti veći dio posude, ukoliko se želi uspostaviti ujednačenost ukupne mase fluida koja se miješa. Uz površinu koja rotira stvara se veliki gradijent brzina, a smična naprezanja nastoje elemente kapljevine istegnuti i deformirati, pri čemu se oni kontinuirano stanjuju i izdužuju. Na taj način smanjuje se koncentracijski gradijent uslijed molekularne difuzije<sup>8</sup>.

U većini slučajeva tok ukupne mase kapljevine turbulentnog je karaktera. U ovom slučaju miješanjem se ostvaruju znatno veće brzine strujanja kapljevine nego pri laminarnom režimu. Inercijske sile omogućuju cirkulaciju kapljevine u posudi, a neposredno uz miješalo se postiže maksimalna vrtložna difuzija (konvekcija). Ovo se odnosi na sustave čija je viskoznost kapljevine manja od 10 mPa s. U takvim sustavima se slojevitost koja je prisutna pri laminarnom strujanju gubi, a gibanje fluida postaje kaotično zbog čega su poboljšane prijenosne pojave u sustavu. Pri intenzivnom miješanju često dolazi do nastajanja vira u masi koja se miješa što uzrokuje pojavu površinske aeracije koja u određenim slučajevima umanjuje učinkovitost operacije miješanja. Da bi se izbjegla ova nepoželjna pojava, na unutarnju stijenku posude ugrađuju se razbijala virova čija je uobičajna širina u odnosu na promjer posude  $\beta=(0,10 - 0,12) d_T^9$ . Osnovne geometrijske karakteristike miješalice prikazane su na slici 2.



**Slika 2.** Geometrija miješalice<sup>7,10</sup>.

Jedan od najznačajnijih zadataka pri izvedbi sustava za miješanje je pravilan odabir miješalice, ali i miješala. Općenito, u aparaturi za miješanje razlikuju se sustavi s mehaničkim miješanjem i sustavi bez mehaničkog miješanja. Ukoliko se miješanje provodi u sustavu s mehaničkim miješanjem, potrebno je voditi računa o nekoliko čimbenika kao što su:

- brzina vrtnje miješala,
- utrošak snaga miješanja,
- učinkovitost,

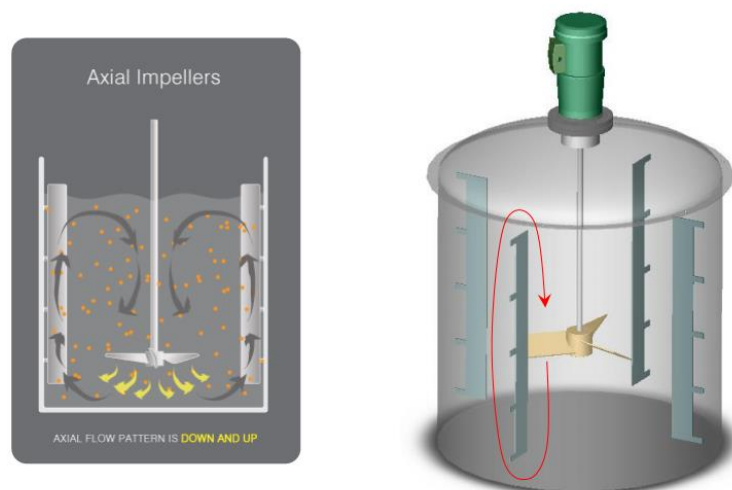
- konstrukcija sustava za miješanje te
- mogućnost uvećanja.

Ovisno o tipu miješala koje se koristi u miješalicama, razlikuju se i dva osnovna tipa cirkulacije kapljevine: aksijalno i radijalno.

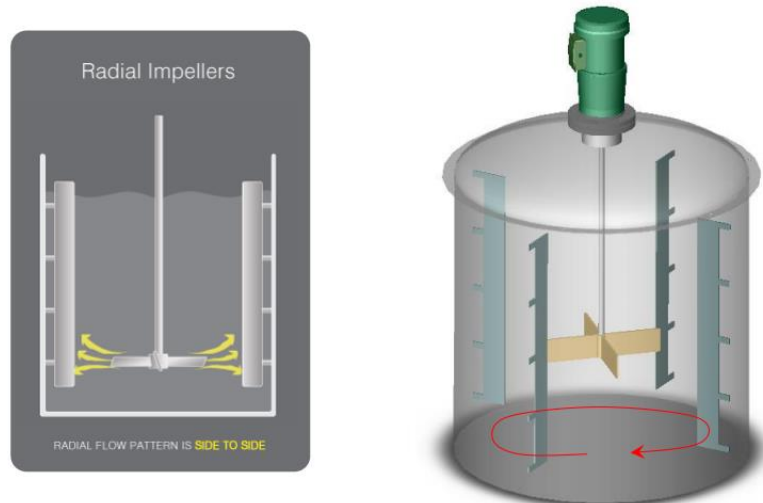
Miješala koja uzrokuju aksijalno strujanje (slika 3.) stvaraju tok kapljevine paralelan s osovinom pri čemu dio mase kapljevine struji niz osovinu miješala, dok uzlazni dio struji uz stijenku posude. Ovakav tip cirkulacije kapljevine uglavnom se koristi u sustavima u kojima je potrebno ostvariti intenzivno miješanje i/ili suspendirati čestice u kapljevini.

Miješala s radijalnim strujanjem (slika 4.) izbacuju kapljevinu velikom brzinom prema stjenci gdje se tok dijeli na dvije struje. Jedan dio kapljevine struji prema površini, dok drugi struji prema dnu te oba dopijevaju u os vrtanje. U ovoj vrsti cirkulacije kapljevine vrlo su izražene smične sile i ovaj se tip miješala često koristi za miješanje nemješljivih kapljevina.

Prethodno navedenim vrstama strujanja odvija se tzv. makromiješanje koje je bitno za dobivanje homogenih smjesa mješljivih kapljevina, dok je mikromiješanje odlučujuće za prijenosne pojave kontrolirane unutarnjim trenjem fluida<sup>10,11</sup>. Izbor tipa miješala ovisi traženoj vrsti miješanja, viskoznosti kapljevine i veličini posude.



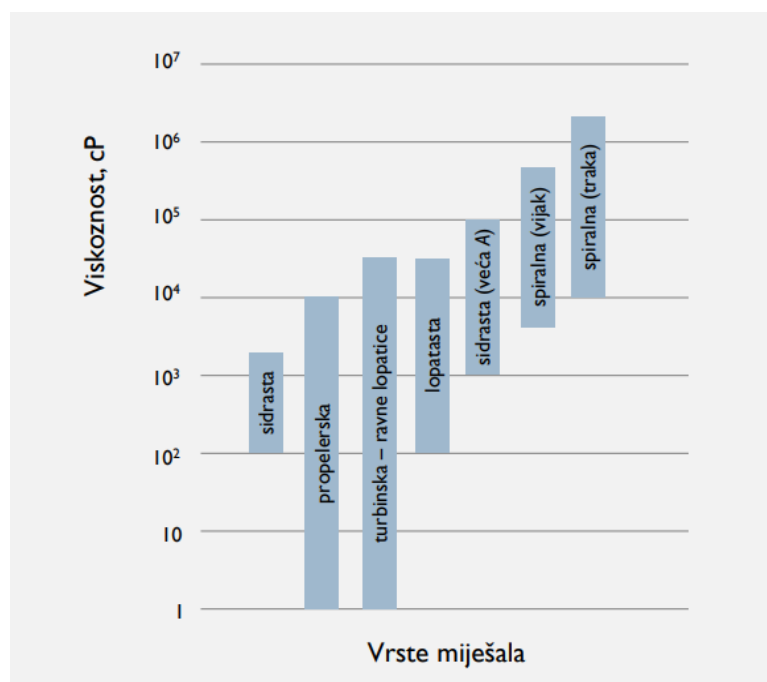
**Slika 3.** Aksijalni tok kapljevine<sup>7,10</sup>.



**Slika 4.** Radijalni tok kapljevine<sup>7,10</sup>.

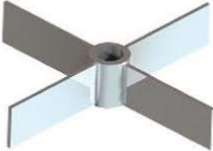
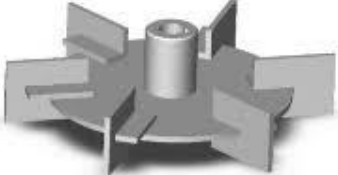



Odabir miješala usko je povezan s viskoznošću i volumenom kapljevine koja se miješa. Stoga, miješala se mogu podijeliti u dvije grupe – miješala za male i srednje viskoznosti kapljevine te ona za vrlo velike viskoznosti kapljevine (slika 5.).

U tablici 1. nalaze se neke od izvedbi miješala, a čiji tok je prethodno opisan u poglavlju 1.1.1.



**Slika 5.** Odabir vrste miješala s obzirom na viskoznost kapljevine<sup>7</sup>.

**Tablica 1.** Osnovne tipovi miješala.

| NAZIV MIJEŠALA  | OBLIK MIJEŠALA   | TOK KAPLJEVINE   |
|---|--|--|
| <b>Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama</b>                                   |     | Radijalan tok  |
| <b>Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama, tzv. Rushtonova turbina</b> |    | Radijalan tok  |
| <b>Propelersko miješalo</b>   |     | Aksijalan tok  |
| <b>Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom</b>                              |   | Radijalno – aksijalan tok                                      |
| <b>Spiralno miješalo</b>  |  | Aksijalan tok s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja |



### 1.1.2. Snaga miješanja

Utrošak snage za pogon miješala, tzv. *snaga miješanja*, jedan je od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje. Utvrđeno je da snaga miješanja ovisi o sljedećim varijablama: brzini vrtnje miješala  $N$ , promjeru miješala  $D$ , gravitacijskom ubrzanju  $g$ , viskoznosti  $\mu_L$ , gustoći kapljevine  $\rho_L$ . Zaključuje se da se snaga miješanja može prikazati kao funkcija navedenih varijabli<sup>3-6</sup>:

$$P = f(N, D, g, \rho_L, \mu_L) \quad (1)$$

Primjenom dimenzijske analize dolazi se do korelacije:

$$N_p = K \cdot Re_m^a \cdot Fr_m^b \quad (2)$$

gdje je:

$N_p$  – značajka snage miješanja [/],

$K$  – konstanta koja ovisi o geometrijskim karakteristikama sustava [var.],

$Re_m$  – modificirana Reynoldsova značajka [/],

$Fr_m$  – modificirana Froudeova značajka [/],

$a, b$  – koeficijenti kriterijalne jednadžbe [/>].

Značajka snage miješanja je mjera snage potrebne za pokretanje miješala. Ona označava energiju koja uzrokuje lokalne turbulencije kojima se ostvaruje tok ukupne mase fluida tj. cirkulacija, a određuje se na temelju sljedećeg izraza:

$$N_p = \frac{P}{\rho_L \cdot N^3 \cdot D^5} \quad (3)$$

Kod modificirane Reynoldsove značajka,  $Re_m$ , u izrazu (2) karakteristična veličina je promjer miješala,  $D$ , a izračunava se na sljedeći način:

$$Re_m = \frac{\rho_L \cdot N \cdot D^2}{\mu_L} \quad (4)$$

dok  $Fr_m$ , također u izrazu (2), predstavlja modificiranu Froudeovu značajku koja se prikazuje sljedećom jednačinom:

$$Fr_m^n = \frac{D \cdot N^2}{g} \quad (5)$$

Ovisnost prethodno navedenih značajki se definira na sljedeći način:

$$\phi = \frac{N_p}{Fr_m} = K \cdot Re_m^a \quad (6)$$

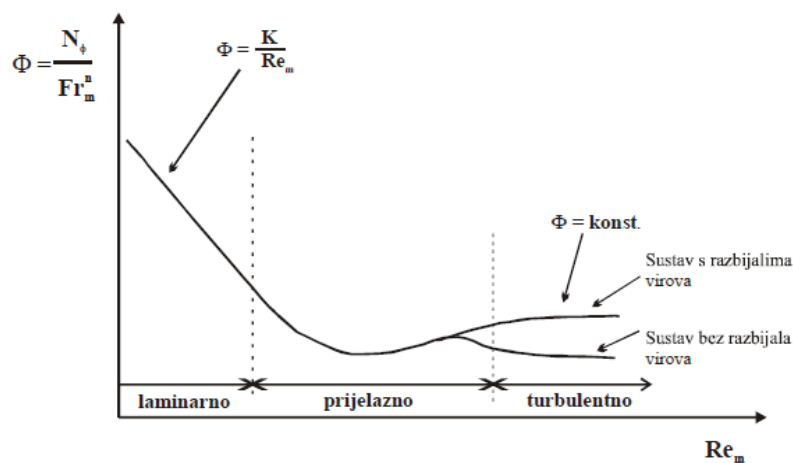
gdje je:

$\phi$  – značajka funkcije snage.

U sustavima koji imaju miješalicu s razbijalima virova, eksponent Froudeove značajke jednak je nuli i sila gravitacije nema velikog utjecaja na sustav pa se izraz (6) može prikazati na sljedeći način:

$$\phi = N_p = K \cdot Re_m^a \quad (7)$$

Grafički prikaz ovisnosti značajke snage o Reynoldsovoj značajki naziva se krivulja snage. Primjer krivulje snage za određenu geometriju miješalice i tip miješala prikazana je na slici 6. Važno je naglasiti da je za svaki tip miješala specifična određena krivulja snage.



Slika 6. Krivulja snage<sup>12</sup>.

### 1.1.3. Suspendiranje (miješanje sustava čvrsto-kapljevito)

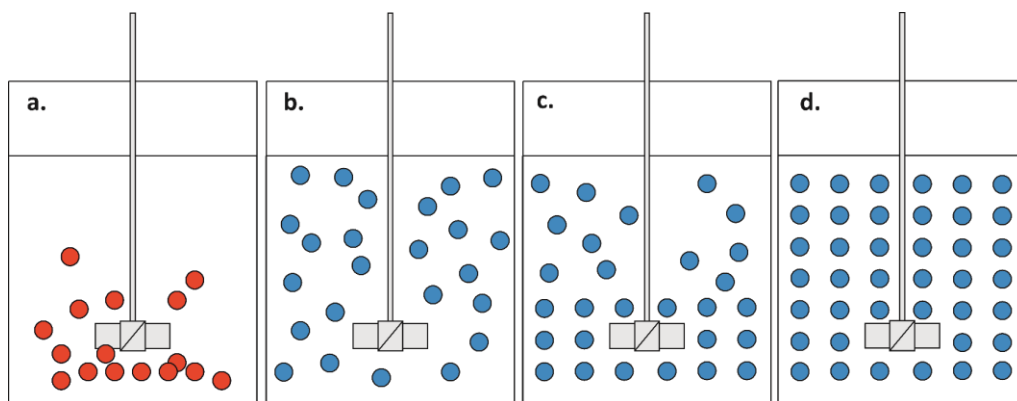
Miješanje se naziva suspendiranjem kada se u sustavima u kojima se ono provodi želi suspendirati određena čvrsta faza u kapljevitoj fazi bez obzira na to radi li se o sedimentirajućim (imaju veću gustoću od kapljevine) ili plutajućim (imaju manju gustoću od kapljevine u kojoj se suspendiraju) česticama.

Većina industrijskih procesa sa suspendiranim česticama odnosi se na sedimentirajuće čestice. U tom slučaju od procesa miješanja zahtijeva se "ugradnja" tih čestica u masu kapljevine s ciljem što potpunije homogenizacije sustava. Ovakav specifičan slučaj miješanja susreće se u prehrambenoj, farmaceutskoj industriji, raznim biotehnološkim procesima, postupcima obrade voda i slično. Različite operacije zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti, ali u većini slučajeva zadovoljavajuće je da su sve čestice suspendirane u kapljevini, tj. da je ostvaren dobar kontakt kapljevine i čestica te da je površina slobodna za prijenos tvari.

Ovisno o stanju sedimentiranih čestica, razlikuju se sljedeća stanja suspenzija<sup>13,14</sup>:

- stanje nepotpune suspenzije karakterizira prisutnost nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje (slika 7.a),
- stanje potpune suspenzije (*eng.* off-bottom suspension) prema Zwieteringovom kriteriju postiže se kada se sve čestice gibaju i ne zadržavaju na dnu posude dulje od 1 do 2 sekunde, a brzina vrtnje miješala pri kojoj se ono postiže označava se s  $N_{JS}$  (slika 7.b)<sup>15</sup>,
- stanje intermedijalne suspenzije – sedimentirajuće čestice se ne nalaze na dnu posude, čak ni u onom kratkom periodu predviđenom za ostvarivanje stanja potpune suspenzije (slika 7.c)
- stanje homogene suspenzije (*eng.* uniform suspension) podrazumijeva jednoliku koncentraciju i raspodjelu veličina čestica u cijelom volumenu kapljevine (slika 7.d)

U praksi se najčešće teži provoditi operaciju pri stanju potpune suspenzije s obzirom na to da je pri tom stanju cjelokupna površina čestica izložena kapljevini te je na raspolaganju za prijenos tvari i energije. Provođenje operacije miješanja pri tom stanju je ujedno i energetski najpovoljnije<sup>15</sup>.



*Slika 7.* Stanja suspenzije: a. stanje nepotpune suspenzije, b. stanje potpune suspenzije, c. stanje intermedijalne suspenzije, d. stanje homogene suspenzije<sup>16</sup>.

## 1.2. Kristalizacija

Proces kristalizacije predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije te već 3700 godina služi za proizvodnju anorganskih soli. Provodi se s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Drugim riječima, kristalizacija predstavlja proces nastajanja kristala iz pare, taline ili otopine<sup>17</sup>. Većina kristalizacijskih metoda temelji se na kristalizaciji iz otopine, a najveća prednost ovog procesa je mogućnost dobivanja proizvoda željenih karakteristike i visoke čistoće uz nizak utrošak energije. Proces kristalizacije primjenjuje se pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje završnog produkta nekog procesa ili kao metoda oporabe vrijednih materijala<sup>17</sup>.

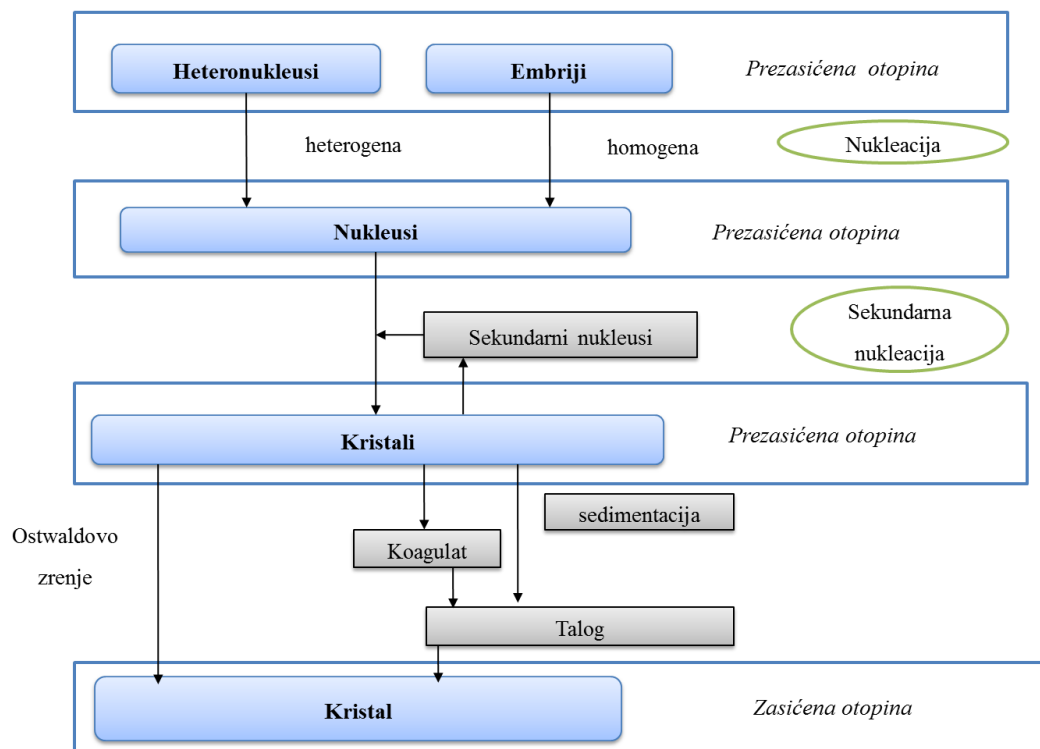
Kristalizacija se temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije, a također ovisi i o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira te o uvjetima provedbe procesa<sup>18</sup>. Pravilnim odabirom procesnih parametara moguće je dobiti produkt željenih karakteristika, sagledavajući pri tome i geometrijske karakteristike reaktora.

Ovisno o uvjetima provedbe, rezultat kristalizacijskog procesa očituje se u veličini dobivenih kristala, morfologiji kristala, nastanku solvata, višekomponentnih kristala, različitih polimorfa ili smjesa. U praksi nije moguće točno odrediti sve parametre koji utječu na kristalizaciju.

Općenito, da bi proces kristalizacije započeo sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti. Prezasićenost predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije i može se postići na različite načine. Temeljem toga razlikuje se<sup>19</sup>:

- kristalizacija hlađenjem otopine soli čija topljivost raste s porastom temperature,
- kristalizacija isparavanjem otapala,
- vakuum kristalizacija koja predstavlja kombinaciju isparavanja i hlađenja,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizacija izoljavanjem, tj. dodavanjem drugih tvari koje sadržavaju zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- kristalizacija uz kemijsku reakciju tzv. precipitacija,
- kristalizacija iz talina te
- kristalizacija u gelu.

Proces stvaranja kristala podijeljen je u nekoliko faza, a to su: postizanje prezasićenosti otopine, nukleacija i rast kristala. Jednostavni prikaz procesa kristalizacije može se vidjeti na Nielsenovoj shemi koja je prikazana na slici 8., gdje u prezasićenoj, tj. nestabilnoj otopini nastankom heteronukleusa na česticama nečistoća dolazi do heterogene nukleacije ili stvaranjem embrija dolazi do homogene nukleacije, a za koju je potrebna ultračista otopina.



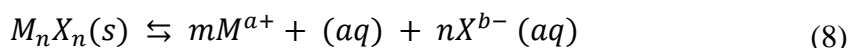
**Slika 8.** Nielsenova shema procesa kristalizacije.

Proces se nastavlja rastom novonastalih nukleusa, a završava starenjem kristala do ponovnog uspostavljanja ravnoteže u zasićenoj otopini. Na pojedine faze procesa kristalizacije je moguće utjecati, a u idealnom slučaju moguće je čak kontrolirati brzinu nukleacije i rasta kristala do te mjere da se takvim vođenjem procesa dobiva konačni produkt željene raspodjele veličina.

### 1.2.1. Topljivost soli

Otopina predstavlja homogenu smjesu dviju ili više komponenata pomiješanih u stanju molekulske disperzije. Komponenta koja se u otopini nalazi u većoj količini predstavlja otapalo, dok se ostale komponente nazivaju otopljenim tvarima. S obzirom na količinu otopljene tvari otopine mogu biti: nezasićene, zasićene i prezasićene. Ukoliko se razmatra topljivost soli, tada ona predstavlja maksimalnu količinu soli koja će se pri nekoj temperaturi otopiti u određenoj masi vode da se dobije zasićena otopina u kojoj je postignuto stanje termodinamičke ravnoteže.

Pri navedenom stanju, brzina otapanja soli jednaka je brzini njezine rekristalizacije, a primarno ovisi o temperaturi, vrsti otapala, aditivima, pH otopine te prisutnim nečistoćama:



Izraz za konstantu ravnoteže otapanja soli glasi:

$$K = \frac{\alpha(M^{a+})^m \cdot \alpha(X^{b-})^n}{\alpha(M_n X_n)} \quad (9)$$

Budući da su otopine slabo topljivih soli jako razrijeđene, njihove aktivitete u izrazu (9) možemo zamijeniti koncentracijama određene vrste u otopini. Poznato je da je aktivitet čiste čvrste tvari jednak jedinici iz čega proizlazi izraz za koncentracijsku ravnotežu otapanja slabo topljivih soli u vodi:

$$K_{sp} = [M^{a+}]^m [X^{b-}]^n \quad (10)$$

gdje je:

$K_{sp}$  – konstanta produkta topljivosti ili ravnotežna konstanta otapanja soli [var.].

Topljivost se može izraziti kao omjer sljedećih varijabli<sup>20</sup>:

- mase otopljene tvari i jediničnog volumena otapala [ $\text{kg m}^{-3}$  ili  $\text{g dm}^{-3}$ ],
- mase otopljene tvari i jediničnog volumena otopine [ $\text{kg m}^{-3}$  ili  $\text{g dm}^{-3}$ ],

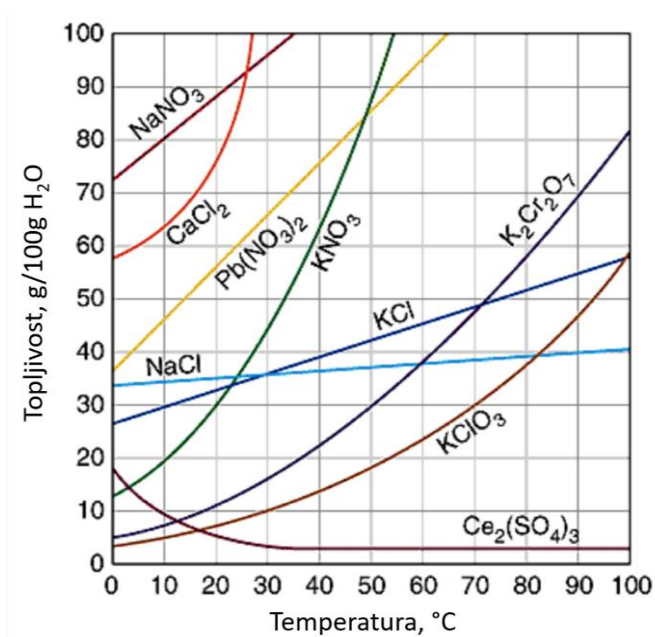
- mase otopljene tvari i jedinične mase otapala [ $\text{kg kg}^{-1}$ ],
- mase otopljene tvari i jedinične mase otopine [ $\text{kg kg}^{-1}$ ].

Također, može se izraziti i masenim, odnosno molarnim udjelima.

Topljivost neke soli u određenom otapalu koristan je podatak za provedbu procesa kristalizacije. Uporabom dijagrama topljivosti koji je prikazan na slici 9., može se odrediti kakvo će biti iskorištenje na produktu primjenom određenog postupka kristalizacije. Budući da porast temperature povećava topljivost pri čemu može doći do promjene stabilne kristalne forme što se očituje u diskontinuiranom obliku krivulje topljivosti, pažljivom regulacijom temperature tvar može kristalizirati u željenoj formi<sup>20</sup>.

Na topljivost utječu sljedeći parametri:

- temperatura,
- vrsta otapala,
- dodane tvari (aditivi),
- pH otopine te
- prisutne nečistoće.



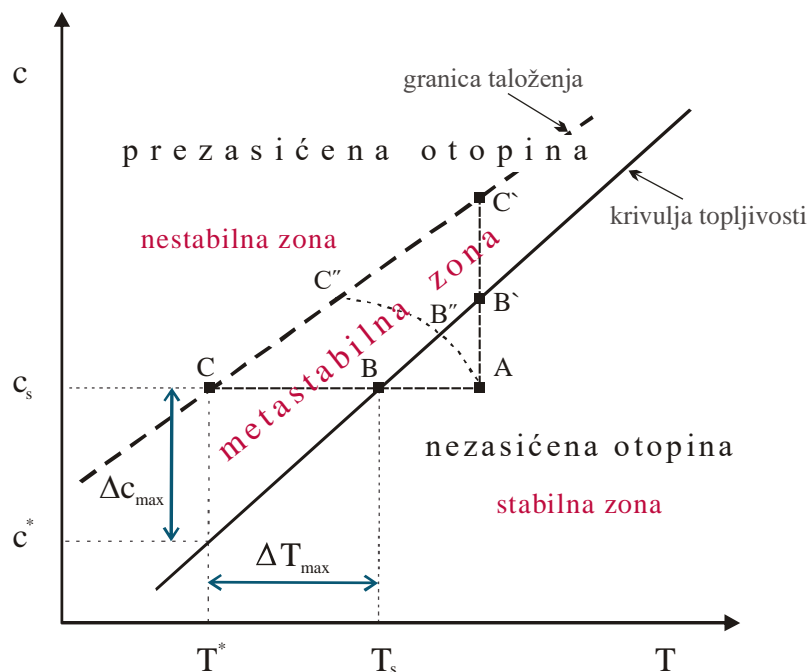
Slika 9. Dijagram topljivosti za neke anorganske soli<sup>21</sup>.



### 1.2.2. Metastabilna zona

Topljivost soli u određenom otapalu ovisi o temperaturi te se uglavnom povećava s povećanjem temperature otapala. Ukoliko je temperaturni koeficijent topljivosti neke soli pozitivan, tada je hlađenje najprikladniji način za postizanje prezasićenosti te otopine pri provedbi procesa kristalizacije.

Prezasićenost predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije i jednaka je razlici koncentracije otopine i ravnotežne koncentracije pri određenoj temperaturi. Budući da prezasićena otopina nije u ravnotežnom stanju, a kako bi se u to stanje vratila, dolazi do formiranja klastera koji nakon kritične veličine prelaze u nukleuse te konačno u kristale. Općenito se prezasićene otopine dijele na nestabilne i metastabilne. Nestabilne su one u kojima se spontano zbiva nukleacija, za razliku od metastabilnih u kojima neće doći do spontane nukleacije. Nestabilna i metastabilna područja moguće je razjasniti uporabom faznog dijagrama prikazanog na slici 10., koji se odnosi na sustav čvrsto/kapljevito i to za sol čija topljivost raste porastom temperature.



Slika 10. Fazni dijagram čvrsto/kapljevito<sup>12</sup>.

Područje desno od krivulje topljivosti predstavlja stabilnu zonu, odnosno nezasićenu otopinu (A). Zbog nezasićenosti otopine u tom području nisu zadovoljeni uvjeti za nastajanje kristala, a ukoliko su kristali i prisutni doći će do njihovog otapanja. Hlađenjem

po liniji ABC prvo se dolazi do krivulje topljivosti (B) gdje je otopina u ravnoteži s čvrstom fazom. Daljnjim hlađenjem ulazi se u područje metastabilne zone, tj. područje između krivulje topljivosti (B) i granice taloženja (C) gdje je koncentracija otopljene soli veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi. U metastabilnoj zoni nukleacija je malo vjerojatna, a do nje će spontano doći tek kada se dosegne granica taloženja (C) te se postignu temperaturni i koncentracijski uvjeti koje ona definira.

Područje lijevo od granice taloženja naziva se nestabilnom zonom i u njoj dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije. Kraj procesa kristalizacije obilježen je prestankom stvaranja novih kristala<sup>22</sup>.

Opisani način postizanja prezasićenosti hlađenjem, prikazan je linijom ABC dok je prezasićenost postignuta isparavanjem otapala, prikazana linijom AB'C'. Najčešći način provođenja kristalizacije u praksi je upravo kombinacija ovih dvaju postupaka, prikazana linijom AB"C".

Jedan od značajnijih parametara za provedbu procesa kristalizacije je područje metastabilnosti otopine, odnosno širina metastabilne zone. Ova veličina, osim što određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije također utječe i na rast odnosno raspodjelu veličina dobivenih kristala<sup>23</sup>.

Širina metastabilne zone može biti definirana razlikom temperatura,  $\Delta T_{max}$ , i tada predstavlja maksimalno postignuto pothlađenje ili razlikom koncentracije,  $\Delta c_{max}$ , kada označava apsolutnu prezasićenost.

Maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{max}$ , predočeno je izrazom:

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \quad (11)$$

gdje je:

$T_s$  – temperatura na krivulji topljivosti, tj. temperatura zasićenja otopine [°C],

$T^*$  – temperatura na granici taloženja, tj. temperaturu nukleacije, odnosno temperatura na kojoj se u sustavu pojavljuju prvi vidljivi nukleusi [°C].

S termodinamičkog gledišta, pokretačku silu procesa kristalizacije predstavlja razlika kemijskih potencijala kristalizirajuće tvari u kristalu,  $\mu_1$ , i u prezasićenoj otopini,  $\mu_2$ , a može se opisati sljedećim izrazom:

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (12)$$

ako je:

- $\Delta\mu < 0$ , otopina je prezasićena i samo u takvoj otopini je moguća spontana nukleacija i/ili rast kristala,
- $\Delta\mu = 0$ , otopina je zasićena,
- $\Delta\mu > 0$ , otopina je nezasićena pa u tom slučaju proces kristalizacije nije moguć.

S obzirom na to da je kemijski potencijal u korelaciji s aktivitetima otopljene tvari, a kojoj je pak koncentracija otopljene tvari proporcionalna, prezasićenost je moguće izraziti razlikom koncentracija. Prema tome se i širina metastabilne zone može izraziti preko koncentracije pa se tada naziva apsolutna prezasićenost,  $\Delta c_{max}$ :

$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \quad (13)$$

gdje je:

$c_s$  – koncentracija otopine zasićene pri temperaturi  $T_s$  [ $\text{kmol m}^{-3}$ ]

$c^*$  – ravnotežna topljivost, tj. koncentracija koju bi matična otopina imala da je zasićena pri temperaturi nukleacije  $T^*$  [ $\text{kmol m}^{-3}$ ].

Širina metastabilne zone može biti izražena i pomoću stupnja prezasićenosti koji predstavlja omjer koncentracije otopine zasićene pri  $T_s$  i ravnotežne koncentracije:

$$S = \frac{c_s}{c^*} \quad (14)$$

ili kao relativna prezasićenost otopine,  $\sigma$ , koja je definirana omjerom apsolutne prezasićenosti i njoj pripadajuće ravnotežne topljivosti:

$$\sigma = \frac{c - c^*}{c^*} = S - 1 \quad (15)$$

Širina metastabilne zone smatra se karakterističnim svojstvom svakog sustava te na nju utječu brojni čimbenici, od kojih su najvažniji: temperatura, toplinsko tretiranje otopine, prisutnost nečistoća i topljivih dodataka otopini, mehanički utjecaji (bilo koji oblik mehaničke energije koji djeluje na otopinu) te brzina hlađenja.

### 1.2.3. Nukleacija

Nukleacija predstavlja prvu fazu izdvajanja čvrste faze iz prezasićene otopine. Da bi se stvorila populacija kristala iz kapljevine, prezasićenost se može postići povećanjem koncentracije otopljene tvari, smanjenjem temperature ili povećanjem tlaka kapljevine u odnosu na ravnotežnu vrijednost. Kada se u procesu kristalizacije postigne prezasićenost, molekule se povezuju u nakupine ili klastere koji rastom prelaze u nukleuse. Lokalna prezasićenost određuje brzinu nastajanja nukleusa, kao i rasta kristala, a time utječe i na konačnu raspodjelu te morfologiju produkta<sup>17</sup>.

Nukleacija općenito može biti primarna i sekundarna. Primarna nukleacija se dodatno dijeli na homogenu kod koje se nukleusi stvaraju u ultračistoj otopini i heterogenu koja nastaje uz prisustvo stranih čestica koje iniciraju nukleaciju<sup>24</sup>. Do sekundarne nukleacije može doći na dva načina: uvođenjem kristala, odnosno cjepiva u prezasićenu otopinu ili nastajanjem sekundarnog nukleusa uslijed loma ili habanja kristala do kojeg dolazi pri sudaru kristala s dijelovima kristalizatora te trenja koje se javlja pri optjecanju. Osnovni mehanizmi nukleacije prikazani su na slici 11.

Klasična teorija nukleacije podrazumijeva nastajanje nanoskopskih nakupina molekula u prezasićenoj otopini koje se ponašaju kao zasebna faza. Zbog njihove sferičnosti dolazi do promjene slobodne Gibbsove energije koja je određena razlikom kemijskih potencijala između faza, molekularnim volumenom u klasteru i površinskom napetošću zbog granica faza.

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

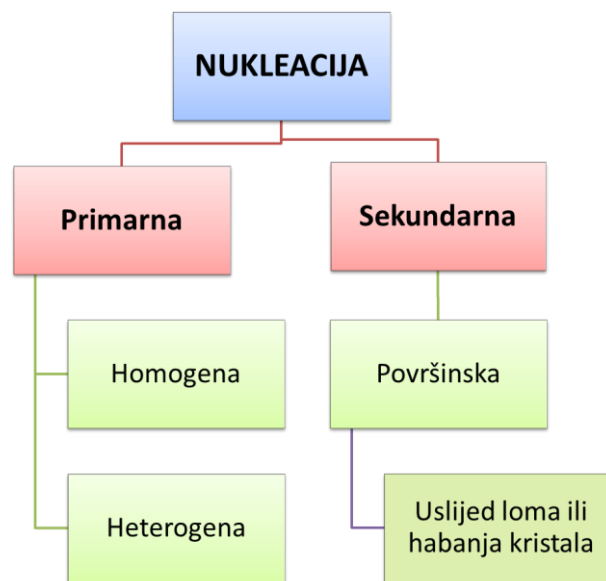
gdje je:

$\Delta G_c$  – promjena slobodne Gibbsove energije potrebne za nastajanje nukleusa kritične veličine [J],

$\gamma_m$  – međufazna površinska napetost [ $\text{J m}^{-2}$ ],

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

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



*Slika 11.* Osnovni mehanizmi nukleacije.

Do primarne nukleacije može doći samo ako se prevlada ova energetska barijera, a vrijeme koje je potrebno za to poznato je kao vrijeme indukcije. Povećanje prezasićenosti povećava razliku kemijskih potencijala između faza i tako smanjuje energetska barijeru. Rezultat toga je smanjenje indukcijskog vremena s povećanjem stupnja prezasićenosti<sup>25</sup>. Prema tome, brzina primarne nukleacije izračunava se pomoću sljedećeg izraza:

$$N_{prim} = \frac{dN}{dt} = k_n(c - c^*)^n \quad (17)$$

gdje je:

$N_{prim}$  – broj nukleusa formiranih u jedinici volumena i jedinici vremena [ $\text{br. m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]

$N$  – broj nukleusa u jedinici volumena [/],

$k_n$  – konstanta nukleacije [ $\text{h}^{-1}$ ]

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

$c^*$  – ravnotežna topljivost [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],

$t$  – vrijeme [s],

$n$  – red nukleacije [/].

EkspONENT  $n$  može postići vrijednost 10, a najčešće je između 3 i 4.

### 1.2.3.1. Homogena primarna nukleacija

Homogena nukleacija karakteristična je za ultračiste otopine. Pokretačka sila za ovu vrstu nukleacije može se izraziti razlikom Gibbsove energije,  $\Delta G_{UK}$ , između kapljevite i čvrste faze promatranog sustava.

$$\Delta G_{UK} = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (18)$$

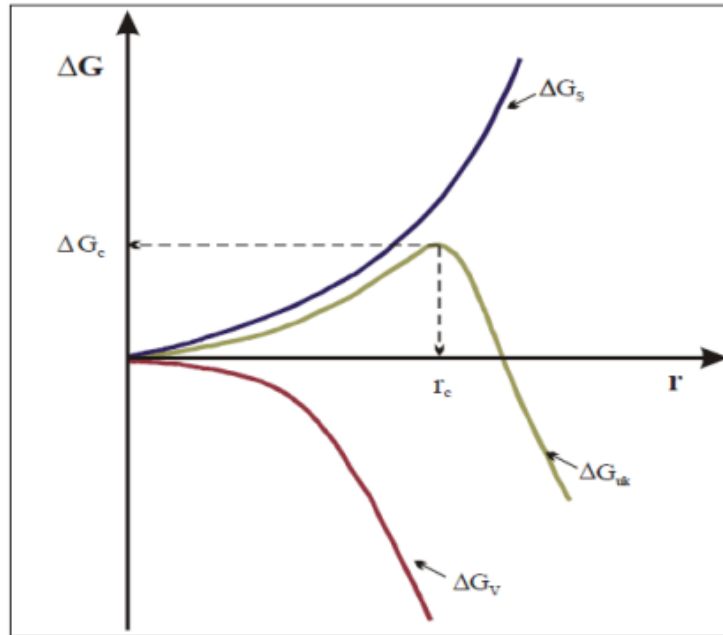
gdje je:

$\Delta G_S$  – slobodna energija površine [J],

$\Delta G_V$  – slobodna energija volumena [J].

U navedenom izrazu (18),  $\Delta G_S$  je negativan jer je za nastajanje nukleusa određene površine potrebno uoštiti energiju, a  $\Delta G_V$  je pozitivan jer dolazi do oslobađanja određene količine energije pri prijelazu iona iz kapljevite u čvrstu fazu. Na temelju ukupne promjene slobodne Gibbsove energije, koja je prikazana na slici 12., može se opisati nastanak nukleusa<sup>26</sup>.

Gibbsova slobodna energija pokazuje maksimum u određenoj kritičnoj veličini klastera, tj. nukleusa. Svi klasteri koji su manji od kritičnog promjera,  $r_c$ , s vremenom će se raspasti, a svi klasteri, tj. nukleusi koji su veći od kritičnog promjera će spontano narasti jer će se slobodna Gibbsova energija,  $\Delta G_{UK}$ , smanjivati nakon vezivanja novih vrsta.



*Slika 12.* Promjena slobodne energije nastajanja i rasta nukleusa kao funkcija njegovog polumjera<sup>12</sup>.

### 1.2.3.2. Heterogena primarna nukleacija

S obzirom na to da do homogene nukleacije može doći samo u vrlo čistim otopinama, taj mehanizam nukleacije nije osobito čest u praksi. Zapravo, češće se nukleacija odvija heterogenim mehanizmom do kojeg dolazi kada su u otopinama prisutne strane čestice koje predstavljaju nukleacijske centre. S obzirom na postojanje granice faza čvrsto/kapljevito u heterogenoj nukleaciji, dolazi do smanjenja slobodne Gibbsove energije, tj. energije aktivacije, što rezultira ranijim nastajanjem i rastom nukleusa. Zbog toga se heterogena kristalizacija javlja pri nižoj prezasićenosti i odgovorna je za nastanak većine primarnih nukleusa u procesima kristalizacije<sup>27</sup>. Utvrđeno je da smanjenje slobodne energije pri ovom mehanizmu nukleacije ovisi o kutu kvašenja čvrste faze pa vrijedi:

$$\Delta G_{het} = f_{het} \cdot \Delta G_{hom} \quad (19)$$

gdje je:

$f_{het}$  –korekcijski faktor [/].

Navedeni faktor opisuje smanjenje međufazne energije pri izdvajanju nukleusa na površini strane čestice, a definiran je kao:

$$f_{het} = \frac{(2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (20)$$

pri čemu  $\theta$  predstavlja kut kvašenja strane čestice (0-180°).

### 1.2.3.3. Sekundarna nukleacija

Sekundarna nukleacija je proces stvaranja novih kristala u prisutnosti postojećih kristala. Ovaj tip nukleacije uglavnom je uzrokovan atricijom većih kristala i nije izravno posljedica stupnja prezasićenosti zbog čega se smatra dominantnim oblikom nukleacije pri niskom prezasićenju<sup>25</sup>. Moguća su dva mehanizma sekundarne nukleacije:

- površinska nukleacija do koje dolazi zbog prisustva kristala uz površinu u prezasićenim otopinama te
- nukleacija zbog loma ili habanja kristala gdje nastale krhotine (fragmenti) postaju centri sekundarne nukleacije.

Broj nastalih sekundarnih nukleusa utječe na veličinu konačnih kristala. Manji broj nastalih nukleusa tako rezultira većim kristalima, dok veći broj nukleusa uzrokuje nastajanje kristala manjih dimenzija. Također, na stvaranje velikog broja nukleusa utječe brzo hlađenje, energično miješanje, visoka temperatura i mala molekulska masa otopljene tvari<sup>28</sup>.

Izrazom (21) opisana je brzina sekundarne nukleacije:

$$N_{sek} = k_b \cdot m_c^j \cdot N^k \cdot \Delta c^n \quad (21)$$

gdje je:

$N_{sek}$  – broj nukleusa formiranih u jedinici volumena i jedinici vremena [br.  $m^{-3} s^{-1}$ ],

$m_c$  – masena koncentracija suspendiranih kristala [ $kg m^{-3}$ ],

$k_b$  – konstanta proporcionalnosti [var.],



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

$n$  – red sekundarne nukleacije (vrijednosti između 1 i 2,5) [/],

$\Delta c$  – prezasićenost [ $\text{kmol m}^{-3}$ ].

#### 1.2.4. Rast kristala

Teorije rasta kristala temelje se na razumijevanju površine kristala. Struktura rastuće površine na atomskoj ili molekularnoj razini pod utjecajem je nekoliko čimbenika; prije svega energije vezanja između atoma, iona i molekula u površinskom sloju, ali i otapala, temperature te pokretačke sile.

Rast kristala odvija se adsorpcijom otopljenih molekula na njihovoj površini u prezasićenoj otopini. Brzina rasta kristala ovisi o temperaturi, tlaku, svojstvima kristalizirane tvari, svojstvima otopine, stupnju prezasićenosti te prisutnosti pomoćnih komponenti. Također, brzina rasta kristala povećava se s povećanjem relativne brzine između čvrste i tekuće faze budući da je otpor prijenosu tvari i topline najveći uz površinu kristala.

Berthouda i Valetton<sup>17</sup> opisuju difuzijsko - integracijsku teoriju rasta kristala. Ova teorija pretpostavlja da se rast kristala zbiva kroz dvije sljedbene faze. U prvoj fazi dolazi do prijenosa (prijelaza) molekula ili iona otopljene tvari iz mase otopine do površine rastućeg kristala, a u drugoj se molekule ili ioni ugrađuju u kristalnu rešetku.

Brzina rasta kristala opisana je izrazom (22):

$$\frac{dm}{dt} = K_G \cdot A_C \cdot (c - c^*)^g \quad (22)$$

gdje je:

$K_G$  – koeficijent ukupnog rasta kristala [ $\text{m s}^{-1}$ ],

$g$  – red ukupnog rasta kristala čija vrijednost za većinu anorganskih soli iznosi od 1 do 2. Ova vrijednost ukazuje na mehanizam rasta kristala koji može biti kontroliran prijelazom tvari iz mase otopine do površine rastućeg kristala ( $g=1$ ) ili ugradnjom iona u kristalnu rešetku ( $g=2$ ).

Također, brzinu je moguće izraziti i masenim fluksom,  $R_G$ , koji je najčešće korišten izraz u inženjerskim strukama:

$$R_G = \frac{1}{A_c} \frac{dm_c}{dt} = K_G (c - c^*)^g \quad (23)$$

gdje je:

$m_c$  – masa izdvojene tvari [g],

$A$  – površina kristala [ $m^2$ ],

$g$  – red ukupnog rasta kristala (0-2,5) [/].

Ponekad se koristi i izraz za brzinu linearnog rasta kristala,  $G_L$  [ $m s^{-1}$ ]:

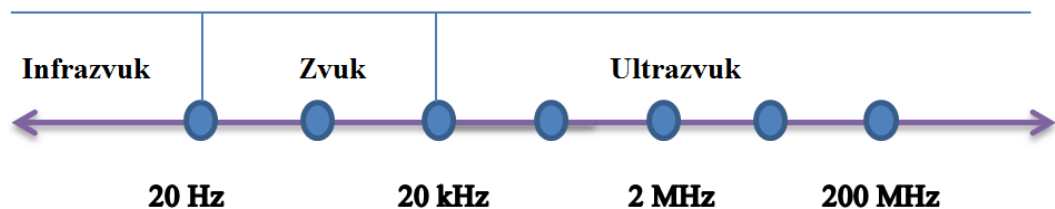
$$G_L = \frac{dL}{dt} \quad (24)$$

gdje je:

$L$  – karakteristična dimenzija rastućeg kristala, npr. duljina [m].

### 1.3. Ultrazvuk

Općenito, zvuk je val određene frekvencije. Ovisno o tome kroz koji medij se širi, razlikuju se longitudinalni i transverzalni valovi zvuka. Za kapljevite i plinovite medije karakteristični su longitudinalni valovi koji se šire u istom pravcu u kojem se gibaju i čestice medija pri titranju. Za razliku od tekućina, kod čvrstih tijela valovi zvuka mogu biti transverzalni, a čestice medija titraju okomito na pravac širenja vala. Frekvencija zvuka kreće se u rasponu od 16 Hz do 20 kHz, što predstavlja područje unutar spektra čujnosti ljudskog uha<sup>29</sup> i vidljivo je na slici 13.



Slika 13. Frekvencijska područja zvuka.

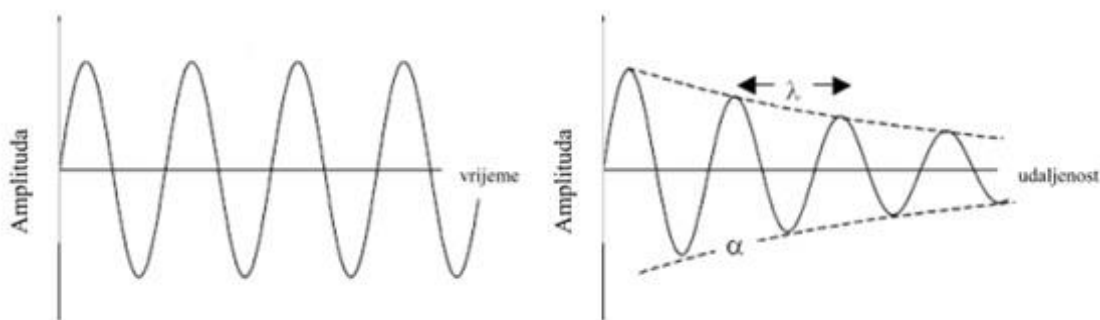
Ultrazvuk je najčešće longitudinalni val frekvencije iznad 20 kHz i ubraja se u područje izvan spektra čujnosti ljudskog uha. Definiran je amplitudom,  $A$ , frekvencijom,  $f$ , valnom duljinom,  $\lambda$ , te koeficijentom prigušenja,  $\alpha$ . Koeficijent prigušenja pritom predstavlja mjeru smanjenja amplitude ultrazvučnog vala do koje dolazi pri prolasku ultrazvučnog vala kroz neki materijal i to uslijed raspršenja i adsorpcije, kao što je prikazano na slici 14. Može ga se definirati sljedećim izrazom<sup>30</sup>:

$$A = A_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (25)$$

gdje je:

$A_0$  – početna amplituda ultrazvučnog vala [m],

$x$  – prijeđena udaljenost [m].



**Slika 14.** Prigušenje ultrazvuka pri prolazu kroz neki materijal<sup>31</sup>.

Osim što ultrazvuk ima višu frekvenciju titranja, temeljno svojstvo po kojem se razlikuje od zvuka je njegovo gotovo pravocrtno gibanje. Pored toga, pri jednakim vrijednostima amplituda, energija ultrazvučnog vala visoke frekvencije je znatno veća od energije zvuka. Upravo zbog toga, ultrazvuk može proizvesti mehaničke, kemijske i toplinske efekte koji omogućavaju njegovu primjenu u različitim područjima<sup>29, 32</sup>.

S obzirom na intenzitet djelovanja razlikuju se dvije vrste ultrazvuka:

- **ultrazvuk niskog intenziteta** ili dijagnostički ultrazvuk (*eng.* low intensity ultrasound) ima intenzitet manji od  $1 \text{ W cm}^{-2}$  i djeluje u frekventijskom rasponu iznad 2 MHz. Smatra se neinvazivnim jer ne uzrokuje ni fizičke ni kemijske promjene u svojstvima medija na koji djeluje. Osim u dijagnostičke svrhe, koristi se i kao analitička tehnika za kontrolu obrade hrane, za mjerenje viskoznosti i brzine protjecanja, za određivanje razine kapljevine u bačvama ili tankovima i slično;
- **ultrazvuk visokog intenziteta** (*eng.* high intensity ultrasound) u rasponu frekvencija od 20 do 100 kHz uz prošireno područje do 2 MHz te visokih intenziteta ( $1 \text{ do } 1000 \text{ W cm}^{-2}$ ) može uzrokovati fizičke promjene, kao i kemijske reakcije u materijalima na kojima je primijenjen. Koristi se uglavnom za čišćenje, otplinjavanje tekućina, homogenizaciju tekućina, sušenje, ekstrakciju, kao i za proces kristalizacije<sup>29,30</sup>.

Primjena ultrazvuka ranije je bila uglavnom ograničena na čišćenje i emulgiranje. Razvitkom tehnologije ultrazvučni sustavi su pronašli svoju primjenu u medicini te u izrazito širokom spektru industrija. Osim pri proizvodnji hrane<sup>32</sup>, ultrazvuk se danas

koristi i pri provedbi kristalizacije, sušenja, ekstrakcije, filtracije, zamrzavanja, homogenizacije i destilacije. Također, koristi se i za otplinjavanje tekućina, omekšavanje mesa, ispitivanje homogenosti materijala, mjerenje dubine mora, uništavanje bakterija, bušenje i slično<sup>30</sup>.

### 1.3.1. Ultrazvučni pretvarači

Ultrazvučni valovi mogu se proizvesti pomoću generatora visoke frekvencije, odnosno ultrazvučnih pretvarača koji električnu i mehaničku energiju pretvaraju u ultrazvučne valove. Najčešće korišteni su piezoelektrični i magnetostrikcijski pretvarači<sup>33</sup>.

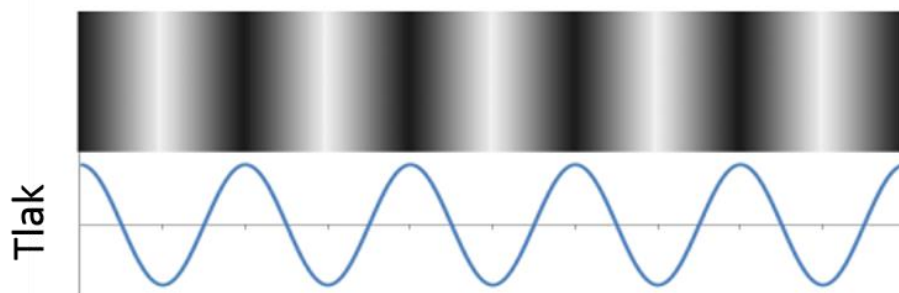
Piezoelektrične pretvarače karakterizira pojava električnog naboja na površini kristala koji je elastično deformiran pod utjecajem vanjske mehaničke sile. Ova pojava naziva se piezoelektrični efekt i pomoću nje se može generirati ultrazvuk. Piezoelektrični pretvarači koriste određeni kristal (npr. kremen, topaz, turmalin) i keramičke mase (npr. barij titanat, olovo-metaniobat) koje se šire i skupljaju u promjenjivom električnom polju. Uslijed privlačenja polariziranih molekula dolazi do vibracija koje se pojačavaju pomoću pojačala te se potom sondom, kao ultrazvučni valovi, emitiraju u medij.

Princip rada magnetostrikcijskih pretvarača temelji se na pojavi magnetostrikcije, pri kojoj feromagnetski materijali pod utjecajem magnetskog polja mijenjaju svoje dimenzije, a šipka koja je načinjena od feromagnetičnog materijala (najčešće nikla i nekih njegovih slitina) na svojim krajevima generira ultrazvuk<sup>29</sup>.

Uspoređujući ova dva najčešće korištena pretvarača, piezoelektrični su 95% učinkovitiji zbog čega mogu djelovati u cijelom zvučnom području. Mali su, lagani, jeftini te osiguravaju bolju elektromagnetsku pretvorbu. Nedostaci ovakvih pretvarača su manja trajnost budući da se piezoelektrični materijal s vremenom troši, a stvorena vibracijska energija s vremenom postaje sve slabija<sup>33</sup>.

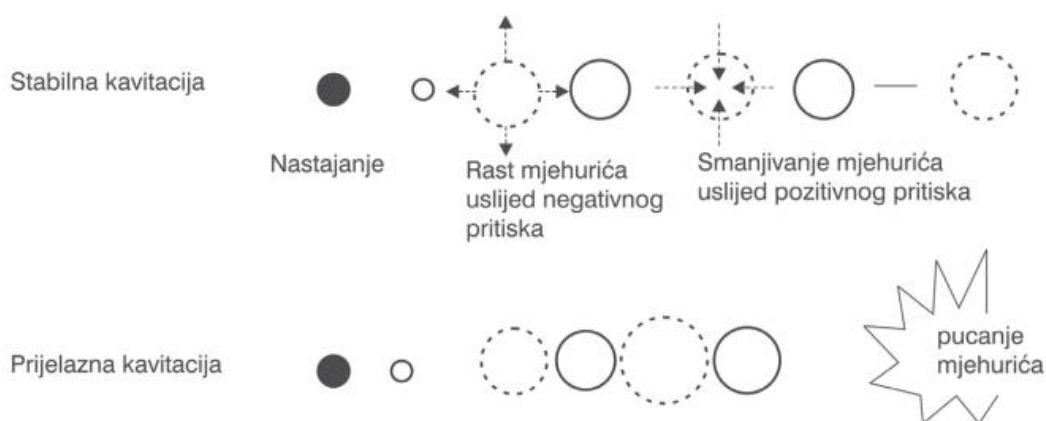
### 1.3.2. Ultrazvučna kavitacija

Ultrazvuk se kroz tekući medij širi kao longitudinalni val s izmjeničnim područjima visokog tlaka, tj. kompresije (*eng.* compression) i niskog tlaka, tj. ekspanzije (*eng.* rarefaction) kao što je prikazano na slici 15. Kada je razlika tih tlakova dovoljno velika, dolazi do akustičnog makro strujanja u mediju (*eng.* acoustic macro streaming).



**Slika 15.** Izmjenični ciklusi visokog (kompresije) i niskog tlaka (ekspanzije)<sup>25</sup>.

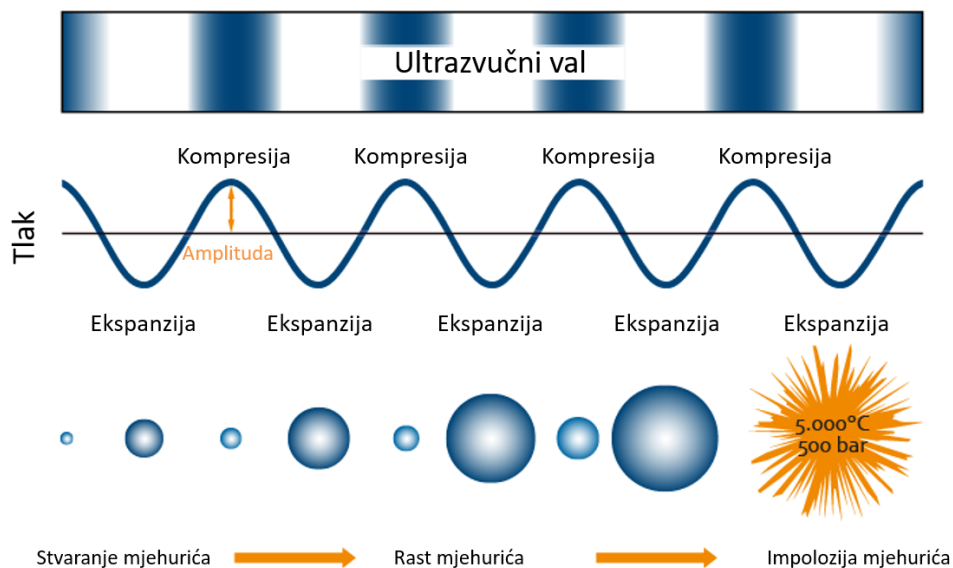
Pri djelovanju ultrazvučnih valova visokog inteziteta, tijekom faze ekspanzije tlak pada ispod vrijednosti tlaka pare te dolazi do formacije vrlo malih šupljina, odnosno mjehurića (*eng.* cavities) ispunjenih vodenom parom ili plinom. S obzirom na stabilnost mjehurića razlikuju se stabilna i prijelazna kavitacija (slika 16.).



**Slika 16.** Stabilna i prijelazna kavitacija<sup>32</sup>.

Uslijed oscilacije tlaka u mediju, nastali mjehurići uvijek malo više narastu tijekom ekspanzije nego što se smanje tijekom kompresije. Kada rastući mjehurići dosegnu određenu rezonantnu veličinu koja ovisi o primijenjenoj frekvenciji i mediju koji se tretira ultrazvukom, oni učinkovito apsorbiraju energiju iz ultrazvučnih valova tijekom jednog kompresijskog/ekspanzijskog ciklusa. Ovakvi mjehurići koji mogu perzistirati tijekom mnogo ciklusa visokog i niskog tlaka nazivaju se stabilnim mjehurićima, dok se strujanje koje njihova oscilacija u veličini izaziva, naziva akustičnim mikrostrujanjem (*eng.* acoustic micro streaming).

Drugi tip mjehurića tzv. prijelazni mjehurići naglo narastu unutar nekoliko ciklusa visokog i niskog tlaka te kad više ne mogu apsorbirati energiju, silovito pucaju tijekom faze kompresije. Raspad tj. implozija prijelaznih mjehurića rezultira stvaranjem intenzivnih valova koji mogu značajno promijeniti fizikalno-kemijska svojstva materijala. Ovaj proces naziva se akustična, odnosno ultrazvučna kavitacija, a uključuje stvaranje, rast i raspad mjehurića u kapljevine koji su rezultat fluktuacije tlaka (slika 17.)<sup>34</sup>.



**Slika 17.** Prikaz nastajanja mjehurića i pojave kavitacije<sup>35</sup>.

Navedenu pojavu karakteriziraju lokalni ekstremni uvjeti, pa se tako u trenutku pucanja mjehurića oslobađa tlak od 2000 atm i temperature od 5000 °C. Važno je naglasiti da se upravo na ultrazvučnoj kavitaciji temelji djelovanje ultrazvuka na proces kristalizacije<sup>36</sup>. Frekvencija ultrazvuka predstavlja najvažniji čimbenik prilikom pojave kavitacije. Frekvencije veće od 1 MHz rezultiraju malim šansama za pojavu kavitacije, dok one veće od 2,5 MHz ne uzrokuju njenu pojavu. Kavitacija također ovisi i o svojstvima proizvoda poput gustoće, viskoznosti medija, prisutnosti otopljenih plinova, površinskoj napetosti medija i slično. Nadalje, intenzitet kavitacije koja se događa u tekućem mediju ovisi uvelike i o koligativnim svojstvima tog medija, kao što su tlak pare, površinska napetost, viskozitet i gustoća itd. Za svaku tekućinu karakteristična je određena temperatura pri kojoj je kavitacija najaktivnija, a raspon temperatura prilično je ograničen. Energija potrebna za formiranje mjehurića u tekućem mediju proporcionalna je površinskoj

napetosti i tlaku pare. Dakle, veća površinska napetost kapljevine podrazumijeva veću energiju potrebnu za stvaranje kavitacijskih mjehurića, a posljedično i veću energiju udarnog vala u trenutku pucanja mjehurića<sup>30</sup>.

### 1.3.3. Sonokristalizacija

Primjena ultrazvučne energije za kontrolu procesa kristalizacije, tj. kontrolu nukleacije i rasta kristala naziva se sonokristalizacija. O sonokristalizaciji su prvi izvijestili Richards i Loomis<sup>37</sup> u radu objavljenom 1927. godine. U tom su izvješću autori istraživali ultrazvučne učinke na proces kristalizacije među različitim fizičkim i kemijskim utjecajima. Iako je već 1927. prvi put primijenjena, tek posljednjih 20-ak godina pronalazi značajnu primjenu.

S obzirom na to da mehanizam djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije još uvijek nije dovoljno istražen, predloženo je nekoliko mogućih teorija koje ga objašnjavaju, a koje se temelje na ranije opisanoj ultrazvučnoj kavitaciji.

Prva je teorija "žarišta" (*eng.* hot spot theory), prema kojoj se nukleacija odvija u tzv. vrućim zonama koje nastaju ili zbog koncentriranja kinetičke energije u mjehuriću koji implodira ili pak zbog naglog hlađenja koje slijedi nakon implozije. Temperature koje su zabilježene u vrućim zonama iznose više od 5000 K u plinskoj fazi te 2000 K u kapljevitost fazi, dok su brzine hlađenja reda veličine  $10^9$  K/s<sup>38</sup>.

Druga teorija pretpostavlja da tlačni udarni val uzrokovan raspadom mjehurića uzrokuje lokalno povišenje tlaka. Za tvari kojima se topljivost snižava s tlakom, ovaj efekt povećava lokalnu prezasićenost i može uzrokovati pojavu nukleacije<sup>25</sup>.

Nadalje, teorije povezane s efektom udarnog vala pretpostavljaju da je nukleacija inducirana odvajanjem otapala i otopljene tvari u blizini granice mjehurića. Pretpostavlja se da je ova pojava uzrokovana visokim tlakom koji se javlja u posljednjoj fazi pucanja mjehurića<sup>39</sup>.

Opisane su samo neke od predloženih teorija. Ostalima su u fokusu isparavanje na površini rastućeg mjehurića te električni naboji na granici faza.

Ultrazvučno djelovanje na proces kristalizacije ima značajno djelovanje. Ultrazvuk može potaknuti primarnu nukleaciju smanjenjem energije aktivacije, dok sekundarnoj nukleaciji može povećati brzinu utječući na broj sekundarnih nukleusa. Naime, pod



ultrazvučnim djelovanjem, kristali nastali uslijed primarne nukleacije, sudarajući se međusobno ili u interakciji s udarnim valovima, mogu se fragmentirati i postati mjesta sekundarne nukleacije. Također, ukoliko se intenzitet ultrazvuka poveća, veličina primarno stvorenih kristala će se smanjiti. Nadalje, veći intenzitet ultrazvuka pridonosi višem stupnju izmješanosti i turbulencije, što uzrokuje bržu difuziju otopljenih tvari, a zbog ubrzanje difuzije otopljene tvari, vrijeme indukcije i širina metastabilne zone su smanjeni. Produljeno vrijeme sonifikacije poboljšava miješanje i sprječava aglomeraciju kristala, do koje može doći u fazi nukleacije zbog velikog omjera površine i volumena. Navedena pojava rezultira visokom površinskom napetošću koju jezgre nukleusa nastoje smanjiti prijanjanjem jedna uz drugu. Površinska napetost se smanjuje kako kristali rastu budući da na taj način postaju stabilniji, pa je pojava aglomeracije sprječena. Vrijeme sonifikacije utječe i na veličinu, ali i na oblik kristala. Prema tome duže vrijeme sonifikacije rezultirati manjim kristalima ujednačenijeg oblika, dok će kraće vrijeme sonifikacije rezultirati kristalima različitih dimenzija i nepravilnijeg oblika<sup>40</sup>.

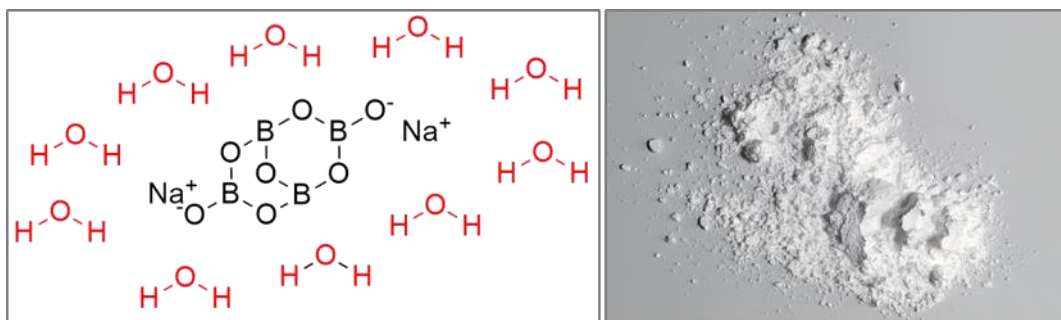
Dakle, glavne prednosti ultrazvučne kristalizacije u odnosu na konvencionalnu kristalizaciju su<sup>41-44</sup>:

- značajno kraće vrijeme indukcije,
- poboljšano mikromiješanje zbog turbulencije uzrokovane ultrazvučnom kavitacijom,
- niža razina prezasićenosti i kontrola rasta kristala te
- smanjenje širine metastabilne zone.

Zbog navedenih učinaka, u usporedbi s konvencionalnom kristalizacijom, kristali koji nastaju općenito su uže raspodjele veličina čestica, a uz to se svi važniji parametri pri provedbi sonokristalizacije mogu precizno kontrolirati. Također, sonokristalizacija omogućuje ponovljivost i svi rezultati postignuti u malom mjerilu mogu biti potpuno skalirani.

#### 1.4. Dinatrijev tetraborat dekahidrat

Dinatrijev tetraborat dekahidrat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , predstavlja kompleksan spoj bora poznat pod komercijalnim nazivom boraks, a čija je struktura i kristalni oblik prikazan na slici 18.



Slika 18. Struktura i izgled kristala boraksa<sup>45,46</sup>.

Poznato je oko 150 minerala koji u svom sastavu sadrže bor, ali jedino boraks uz kolemanit i uleksit ima značajnu komercijalnu uporabu. Ovu sol je moguće pronaći u prirodi i to prvenstveno u koritima isparenih jezera - *playa jezera*. Ova jezera nastaju u bezvodnim područjima slijevanjem voda s obližnjih planina tijekom kišnih perioda. Budući da je tu koncentracija bora iznimno velika, dolazi do formiranja kristala boraksa ili drugih minerala bora. Sam naziv boraks potječe od arapske riječi "buraq", odnosno perzijske riječi "burah", što znači bijel<sup>47</sup>.

Dinatrijev tetraborat dekahidrat sastavni je dio mnogih proizvoda namijenjenih kako domaćinstvima tako i industrijskoj proizvodnji. Koristi se kao dodatak deterdžentima, insekticidima, herbicidima, dezinfekcijskim sredstvima, sredstvima za gašenje požara te za zaštitu drva. Svoju industrijsku primjenu boraks je pronašao kao disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše varenje, kao adhezivno sredstvo u proizvodnji papira itd.

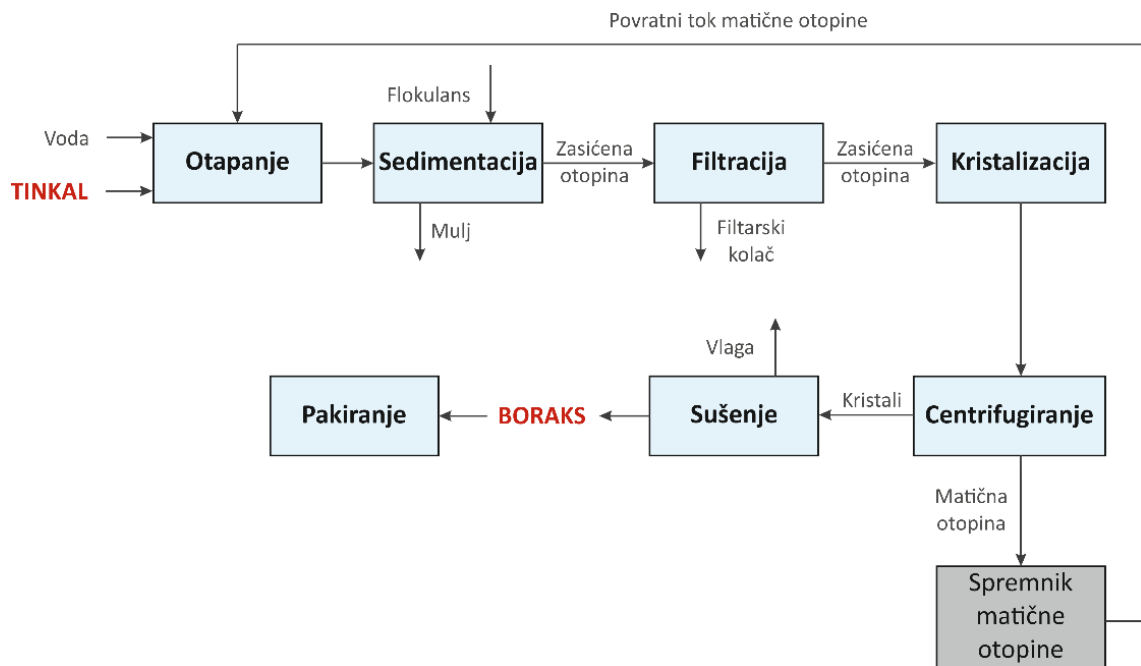
Njegove osnovne fizikalne karakteristike prikazane su u tablici 2.

**Tablica 2.** Osnovne fizikalne karakteristike boraksa.

| <b>OSNOVNE FIZIKALNE KARAKTERISTIKE BORAKSA</b> |                                    |
|---|------------------------------------|
| Oblik   | Kristaličan                        |
| Boja/sjaj                                       | Proziran do bijel                  |
| Prozirnost                                      | Potpuno proziran do zamućen        |
| Kristalni sustav                                | Monoklinski                        |
| Talište   | 75 °C                              |
| Vrelište  | 320 °C                             |
| pH otopine (20 °C)                              | 9,2                                |
| Gustoća   | 1700 kg m <sup>-3</sup>            |
| Ploha cijepanja                                 | Izvrсна u jednom smjeru            |
| Okus  | Slatko lužnati                     |
| Tvrdoća   | 2,0 – 2,5                          |
| Miris   | Bez mirisa                         |
| Topljivost<br>(0 °C/20 °C/40 °C)                | 19,9/49,8/127,8 kg m <sup>-3</sup> |

Posebnu ulogu boraks pronalazi u staklarskoj industriji. Naime, borati vrlo uspješno modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski i termički otpornijim. Navedena svojstva koriste se i u proizvodnji ultratankih LCD ekrana, vatrostalnog stakla i staklene vune. Upravo zbog te primjene važno je provoditi proces kristalizacije pri uvjetima koji će osigurati dobivanje kristala boraksa željene čistoće i veličine čestica uz što niže troškove. Zanimljivo je spomenuti da boraks ima jako veliku uporabu i u kemijskim i biokemijskim laboratorijima gdje se koristi za dobivanje puferskih otopina (gel elektroforeza). Nadalje, smjesa boraksa i amonijevog klorida koristi se u proizvodnji željeza i čelika, a boraks se upotrebljava i kao dodatak hrani pod oznakom E285, koji je u SAD-u zabranjen. Inače, SAD je danas najveći proizvođač borata, zahvaljujući prvenstveno svojim velikim prirodnim nalazištima u Kaliforniji (Trona, Boron, Dolina smrti). Velika prirodna nalazišta borata, osim u SAD-u nalaze se u Andama, Turskoj i Tibetu.

Za komercijalnu primjenu boraks se uobičajeno dobiva postupkom šaržne prekrystalizacije rude tinkala, prikazane na slici 19. ili kontinuiranim postupkom kristalizacije u vakuum kristalizatorima iz rude kernita. Kristalizira obično u velikim monoklinskim prozirnim kristalima koji mogu biti bezbojni ili svijetloplavi te zelenkasti. Pri temperaturi od 80 °C gubi osam molekula vode, a pri 350 °C gubi svu vodu. Vodena otopina dinatrijevog tetraborat dekahidrata reagira lužnato.

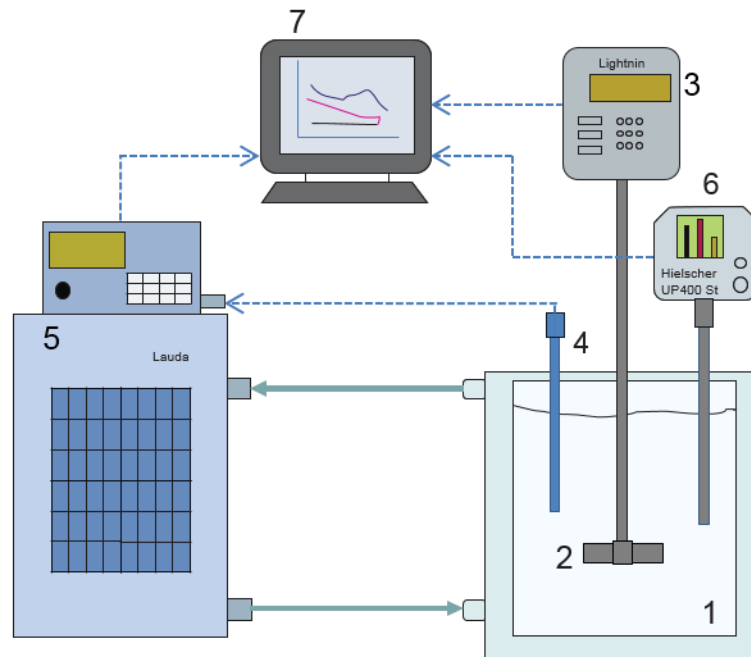


*Slika 19.* Skica procesa proizvodnje boraksa<sup>16</sup>.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Utjecaj istovremene primjene mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja ispitan je korištenjem aparature prikazane na slici 20.

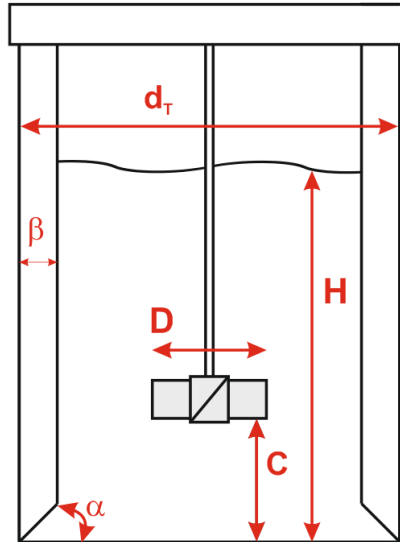


**Slika 20.** Aparatura za provedbu eksperimenta.

(1 – kristalizator, 2 – miješalo, 3 – miješalica, 4 – temperaturna sonda: Pt-100, 5 – termostat, 6 – ultrazvučni homogenizator s pripadajućom sonotrodom, 7 – računalo.)

Proces kristalizacije provodio se u staklenom kristalizatoru s plaštom promjera,  $d_T=0,15$  m u kojemu je volumen matične otopine iznosio  $2,65 \text{ dm}^3$ . Visina stupca otopine,  $H$ , bila je jednaka promjeru kristalizatora,  $d_T$ . Kristalizator ravnog dna sadržavao je četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $\beta=d_T/10$ ) postavljena pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenku kristalizatora. Dno razbijala virova izvedeno je pod kutom od  $45^\circ$  kako bi se izbjeglo stvaranje tzv. "mrtvih zona" u kojima se efekt miješanja znatno smanjuje. U ovom istraživanju, miješanje je provođeno pomoću turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješala (*eng.* straight blade turbine) koje je razvijalo radijalan tok kapljevine. Omjer promjera miješala i kristalizatora,  $D/d_T$ , iznosio je 0,43, dok je omjer

udaljenosti miješala od dna i visine stupca kapljevine,  $C/H$ , iznosio 0,33. Navedene geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora prikazane su na slici 21.



**Slika 21.** Geometrijske karakteristike kristalizatora.

Kontinuirano hlađenje matične otopine boraksa je omogućeno korištenjem termostata *Lauda Proline RP855 C X Edition*. Navedeni termostat je vodio temperaturu matične otopine prema zadanoj brzini hlađenja, pri čemu se upravljalo temperaturom rashladne vode koja je cirkulirala kroz plašt kristalizatora. Temperature kupelji i matične otopine su mjerene s točnošću od  $\pm 0,01$  °C.

Za ispitivanje utjecaja snage miješanja na proces kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata upotrijebljena je miješalica *Lightnin Labmaster LIU10F* koja je bila opremljena mjerilom zakretnog momenta, na temelju kojeg je određen utrošak snage miješanja.

Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na ispitivani proces proveden je u istom reaktoru gdje je uz miješalo korišten i ultrazvučni homogenizator *Hielscher UP400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz uz pripadajuću sonotrodu *H22L2D*.

## 2.2. Provedba ispitivanja

Sva ispitivanja u ovom radu su provedena u ranije opisanom kristalizatoru laboratorijskog mjerila. Kako bi se detaljno sagledao utjecaj istovremenog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije, granulometrijska svojstva dobivenih kristala te količinu privedene snage po jediničnoj masi matične otopine bilo je potrebno provesti određena mjerenja. Tijekom procesa su tako praćene *in-line* temperature kupelji i matične otopine, *online* je praćen zakretni moment na osovini miješala, dok je *off-line* mjeren potencijal natrijeve ion selektivne elektrode. Pri provedbi procesa je brzina vrtnje miješala bila konstantna, a odgovarala je minimalnoj brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune stupenzije,  $N_{IS}$ . Navedena brzina je prema Zwieteringovom kriteriju određena u preliminarnim ispitivanjima<sup>48</sup>. Primijenjene su četiri različite amplitude ultrazvuka, pri čemu se ultrazvukom na otopinu kontinuirano djelovalo tijekom cijelog procesa.

U tablici 3. prikazane su numeričke vrijednosti ispitivanih parametara.

**Tablica 3.** Osnovni procesni parametri.

| AMPLITUDA<br>ULTRAZVUKA<br>$A, \%$ | BRZINA VRTNJE<br>MIJEŠALA<br>$N, \text{o. min}^{-1}$ | REYNOLDSOVA<br>ZNAČAJKA<br>$Re, /$ |
|------------------------------------|--|------------------------------------|
| 0                                  | 350  | 27 123                             |
| 20                                 | 324  | 25 108                             |
| 25                                 | 284  | 22 008                             |
| 30                                 | 278  | 21 543                             |

### 2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa

Zasićena otopina boraksa pripremljena je pri temperaturi od 30 °C otapanjem kristala boraksa tehničke čistoće (99,9 %) proizvođača *Eti Maden Isletmeleri Turcka* u ultračistoj vodi ( $\kappa=0.054 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara njegovoj topljivosti pri danoj temperaturi kako bi se osiguralo zasićenje otopine. Brzina vrtnje pripremljene suspenzije iznosila je 350 o. min<sup>-1</sup> pri konstantnoj temperaturi, a

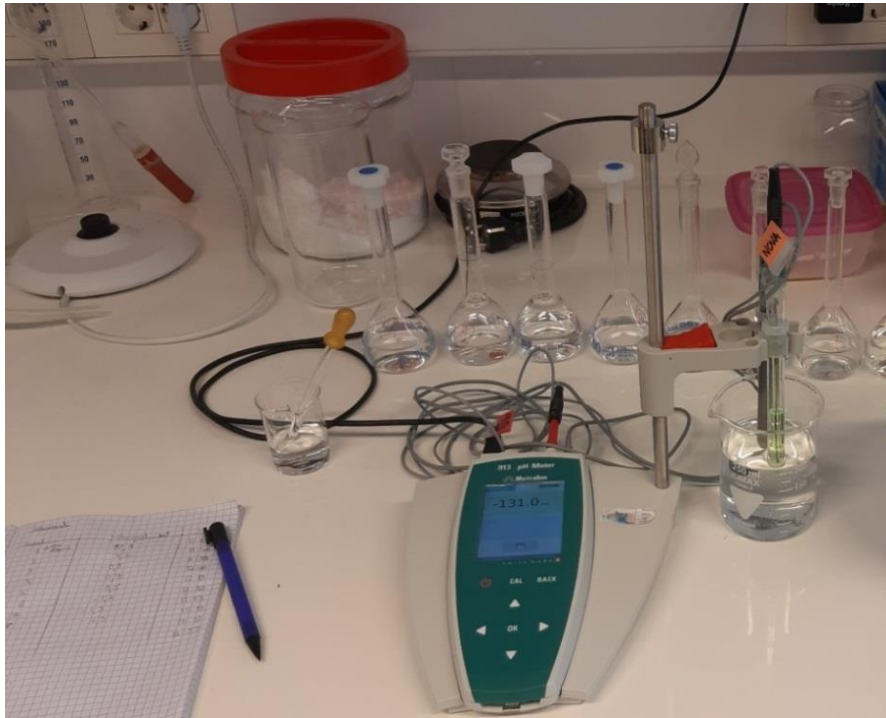


miješanje se odvijalo do postizanja konstantne vrijednosti vodljivosti suspenzije. Vodljivost je izmjerena konduktometrom *WMW LF 325-B*. Dobivena zasićena otopina potom je filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje, pri čemu je filtrat zagrijavan nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja kako bi se izbjeglo pothlađivanje otopine, odnosno moguća pojava nukleacije. Potom je filtrat, tj. matična otopina vraćena u kristalizator, gdje je po ustaljenju temperature zasićenja podvrgnuta kontroliranom hlađenju brzinom od  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ .

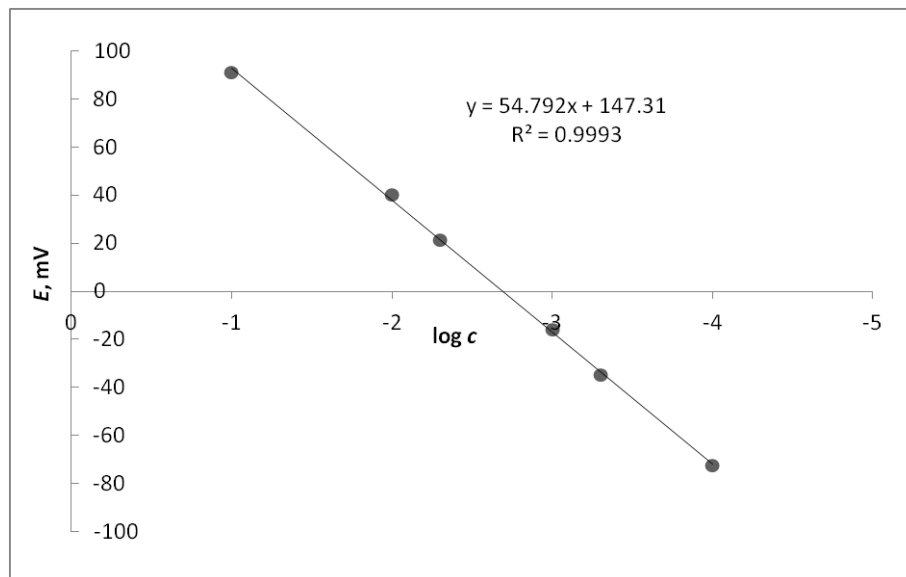
### **2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa**

Za praćenje promjene koncentracije otopine u kristalizatoru korištena je aparatura prikazana na slici 22. Mjerenje je provedeno *off-line*, uporabom natrij ion-selektivne elektrode (Na-ISE) priključene na milivoltmetar *Metrohm 913*. Korištena potencijometrijska metoda temeljena je na mjerenju razlike potencijala između Na-ISE i referentne Ag/AgCl elektrode, pri čemu se potencijal Na-ISE mijenja zbog promjene koncentracije natrijevih iona u otopini, dok je potencijal referentne elektrode konstantan. *Off-line* mjerenje podrazumijeva ručno određivanje vrijednosti potencijala matične otopine. Tijekom procesa uzimani su uzorci volumena 2 mL matične otopine, a potom su razrijeđeni te je svakom uzorku određen odgovarajući potencijal.

Budući da ion-selektivna elektroda ne daje direktne vrijednosti koncentracije, bilo je potrebno izraditi baždarnu krivulju koja prikazuje odnos izmjerenog potencijala i njemu odgovarajuće koncentracije. Na temelju izmjerenih vrijednosti potencijala otopine, a uz uporabu baždarne krivulje (slika 23.) određene su vrijednosti koncentracije matične otopine.



**Slika 22.** Aparatura za mjerenje koncentracije matične otopine u kristalizadoru.



**Slika 23.** Prikaz baždarne krivulje.

### 2.2.3. Određivanje širine metastabilne zone

Kako je ranije objašnjeno u poglavlju 1.2.2., širina metastabilne zone može biti izražena kao maksimalno pothlađenje ili kao apsolutna prezasićenost.

U ovom radu, širina metastabilne zone određena je općeprihvaćenom vizualnom metodom prema kojoj se prati stanje otopine od temperature zasićenja,  $T_s$ , do temperature pri kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi,  $T^*$ . Na temelju tih podataka, a koristeći izraz (11) određena je širina metastabilne zone, izražena kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{\max}$ .

### 2.2.4. Određivanje mehanizma i brzine nukleacije

Mehanizam kojim je započela nukleacija određen je prema Mersmannovom kriteriju<sup>49,50</sup> koji je prikazan na slici 24., a temelji se na vrijednosti koncentracije otopine i topljivosti soli pri temperaturi nukleacije.

Ovaj kriterij zapravo sagledava odnos bezdimenzijske širine metastabilne zone,  $\Delta c_{\max}/c_c$ , i bezdimenzijske topljivosti,  $c^*/c_c$ . Poznavanje mehanizma nukleacije omogućilo je određivanje brzine nukleacije.

Ukupna brzina nukleacije,  $N_n$ , zapravo predstavlja sumu pojedinih brzina nukleacije koje odgovaraju različitim mehanizmima:

$$N_n = N_{prim} + N_{sek} = N_{hom} + N_{het} + N_{lom} + N_{pov} \quad (26)$$

gdje je:

$N_{prim}$  – brzina primarne nukleacije [br.  $m^{-3} s^{-1}$ ],

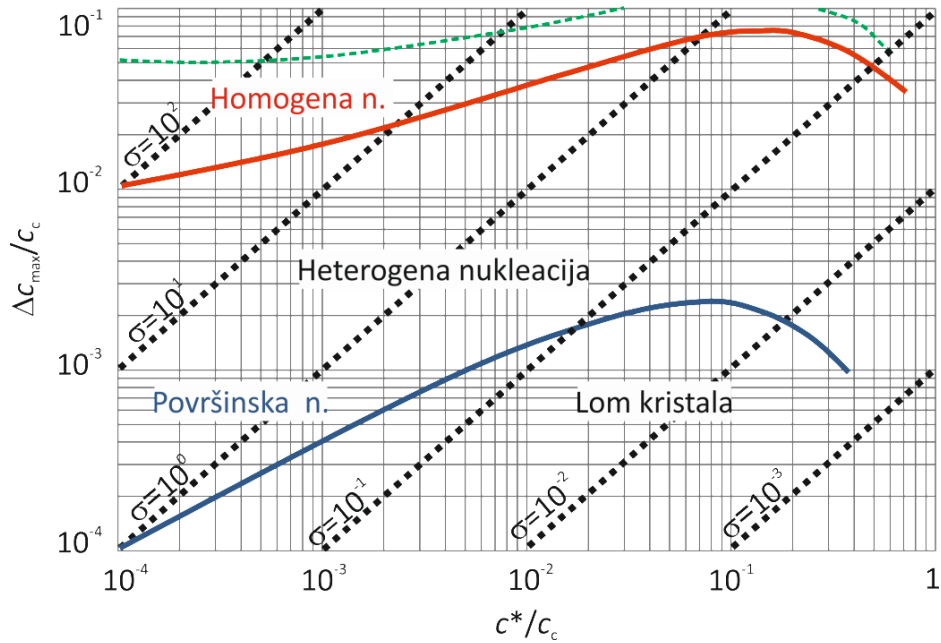
$N_{sek}$  – brzina sekundarne nukleacije [br.  $m^{-3} s^{-1}$ ],

$N_{hom}$  – brzina homogene nukleacije [br.  $m^{-3} s^{-1}$ ],

$N_{het}$  – brzina heterogene nukleacije [br.  $m^{-3} s^{-1}$ ],

$N_{lom}$  – brzina nukleacije uslijed loma kristala [br.  $m^{-3} s^{-1}$ ],

$N_{pov}$  – brzina površinske nukleacije [br.  $m^{-3} s^{-1}$ ].



**Slika 24.** Mersmannov nukleacijski kriterij.

Ukoliko se pri ispitivanju provodi necijepljena kristalizacija, kao što je ovdje bio slučaj, u sustavu se odvija primarna nukleacija pri čemu je samo jedan mehanizam nukleacije dominantan pa izraz (26) poprima sljedeći oblik:

$$N_n = N_{prim} = N_{hom} + N_{het} \quad (27)$$

Izraze za homogenu i heterogenu brzinu nukleacije su predložili Mersmann i suradnici<sup>51</sup> te vrijedi:

$$N_{hom} = 0.965 \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5} \left( \frac{\Delta c_{max}}{c_c} \right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{\ln \frac{c_c}{c^*}} \cdot \exp \left( -1.19 \cdot \frac{\left[ \ln \frac{c_c}{c^*} \right]^3}{(v \cdot \ln S)^2} \right) \quad (28)$$

$$N_{het} = 0,965 \cdot \varphi_{het} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5} \left( \frac{\Delta c_{max}}{c_c} \right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{f \cdot \ln \frac{c_c}{c^*}} \cdot \exp \left( -1.19 \cdot f \cdot \frac{\left[ \ln \frac{c_c}{c^*} \right]^3}{(v \cdot \ln S)^2} \right) \quad (29)$$

gdje je:

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

$d_m$  – promjer molekule [m],

$S$  – stupanj prezasićenosti [/],

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

$\varphi_{\text{het}}$  – faktor heterogenosti [/],

$f$  – korekcijski faktor [/],

$\nu$  – broj iona [].

Koeficijent difuzivnosti u izrazima (28) i (29) je moguće izračunati prema Stokes-Einstein-Sutherlandovoj jednadžbi:

$$D_{AB} = \frac{kT}{b \cdot \pi \cdot R_A \cdot \eta_B} \quad (30)$$

gdje je:

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

$R_A$  – polumjer molekule boraksa [m],

$\eta_B$  – dinamička viskoznost medija [Pa s],

dok je promjer molekule boraksa moguće odrediti prema:

$$d_m = \left( \frac{1}{c_c \cdot N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (31)$$

gdje je:

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

$N_A$  – Avogadrova konstanta [ $\text{mol}^{-1}$ ].

### 2.2.5. Granulometrijska analiza dobivenih kristala boraksa

Nakon završetka procesa kristalizacije dobiveni kristali su odvojeni od matične otopine vakuum filtracijom preko filter papira (plava vrpca), a potom su isprani boraksom zasićenim acetonom kako bi se spriječila aglomeracija dobivenih kristala. Kristali su potom sušeni 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon sušenja provedena je granulometrijska analiza prosijavanjem pomoću mehaničke tresilice tipa *Retsch AS 200* i sita tipa *Fisher Scientific (BS410/ISO3310)* čiji je otvor očica bio u području od 45 do 300  $\mu\text{m}$ . Prosijavanje je vršeno u trajanju od 20 minuta pri amplitudi trešnje od 2,5 mm, na aparaturi koja je prikazana na slici 25. Prethodno spomenute analize provedene su s ciljem određivanja raspodjele veličina kristalnog produkta, a rezultati granulometrijske analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele,  $q_r(x)$ .

Funkcija gustoće raspodjele definirana je sljedećim izrazom:

$$q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx} \quad (32)$$

gdje je:

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

$dx$  – raspon veličina između dvaju sukcesivnih sita [m],

dok je izrazom (33) definirana kumulativna funkcija raspodjele:

$$Q_r(x) = \sum_{i=1}^n \frac{m(x_i)}{m_{uk}} \quad (33)$$

gdje je:

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

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

Indeks  $r$  u izrazima (32) i (33) predstavlja tip raspodjele, a može biti maseni, volumni ili brojčani. U ovome radu izražen je kao maseni te  $r$  iznosi 3.



*Slika 25.* Aparatura za provedbu granulometrijske analize prosijavanjem.

### 2.2.6. Određivanje utroška snage

Tijekom ovog ispitivanja određen je i utrošak snage,  $P$ , koji značajno ovisi o geometrijskim karakteristikama sustava, posebno miješala.

Snaga miješanja određivana je na prethodno opisanoj aparaturi (slika 20.) gdje se određivao zakretni moment na osovini miješala,  $\tau$ . Iz vrijednosti zakretnog momenta i brzine vrtnje miješala,  $N$ , izračunata je utrošena snaga miješanja prema sljedećem izrazu:

$$\frac{P}{m} = N \cdot \tau \cdot 2\pi \quad (34)$$

gdje je:

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

$m$  – masa suspenzije [kg],

$\tau$  – zakretni moment [N m].

Pri ultrazvučnom djelovanju utrošak snage određen je kalorimetrijskim mjerenjima.

Proračun snage privedene sustavu uslijed ultrazvučnog djelovanja svodi se na računanje promjene osjetne topline sustava prema izrazu:

$$P = \frac{Q}{t} = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_{kon} - T_{poč})}{t} \quad (35)$$

gdje je:

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

$m$  – masa suspenzije [kg],

$T_k$  – konačna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C],

$T_p$  – početna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C].

Prilikom ispitivanja mjerila se konačna temperatura otopine nakon što se 1 sat na nju primijenjivalo djelovanje ultrazvuka.

Ukupni utrošak snage je izračunat zbrajanjem dvaju navedenih utrošaka te je izražen po masi suspenzije,  $P/m$ .

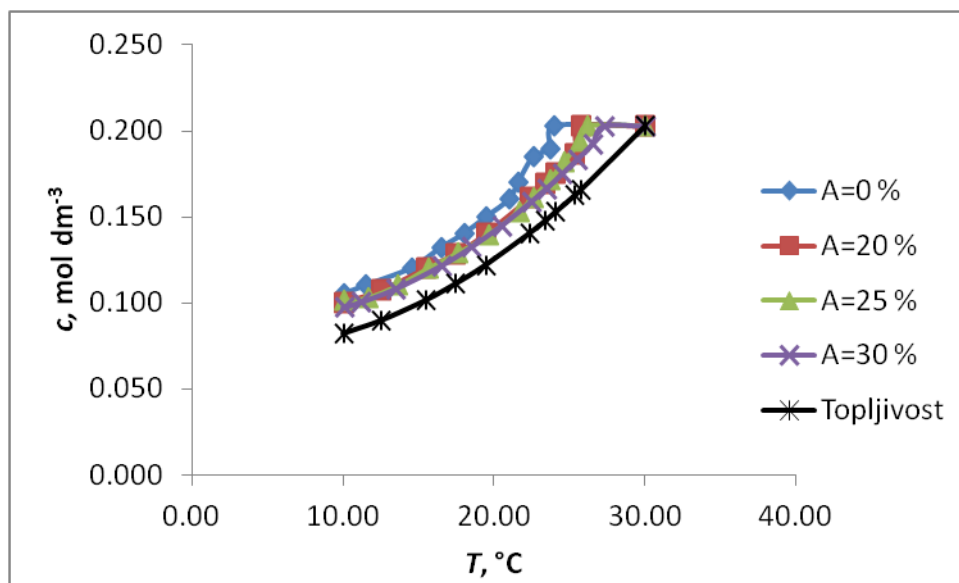


### **3. REZULTATI**

### 3.1. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine tijekom procesa kristalizacije

Tijekom procesa šaržne kristalizacije boraksa postupkom kontroliranog hlađenja, koncentracija matične otopine je određivana *off-line* potenciometrijskom metodom prema postupku objašnjenom u poglavlju 2.2.2.

Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije tijekom procesa kristalizacije prikazan je na slici 26.

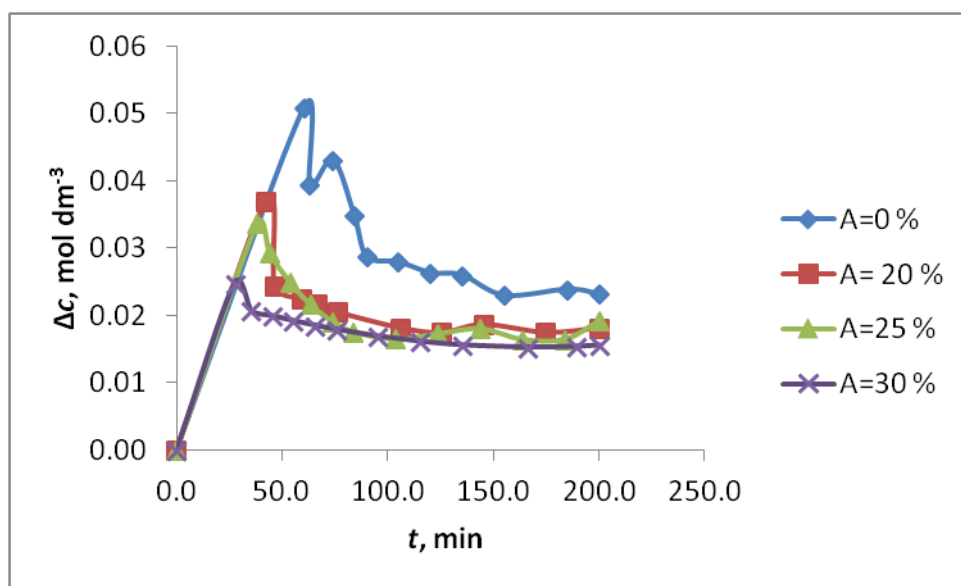


**Slika 26.** Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije matične otopine tijekom procesa kristalizacije.

### 3.2. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije

Na temelju podataka o koncentraciji i topljivosti soli, određena je vrijednost apsolutne prezasićenosti koja kod šaržne kristalizacije predstavlja pokretačku silu procesa.

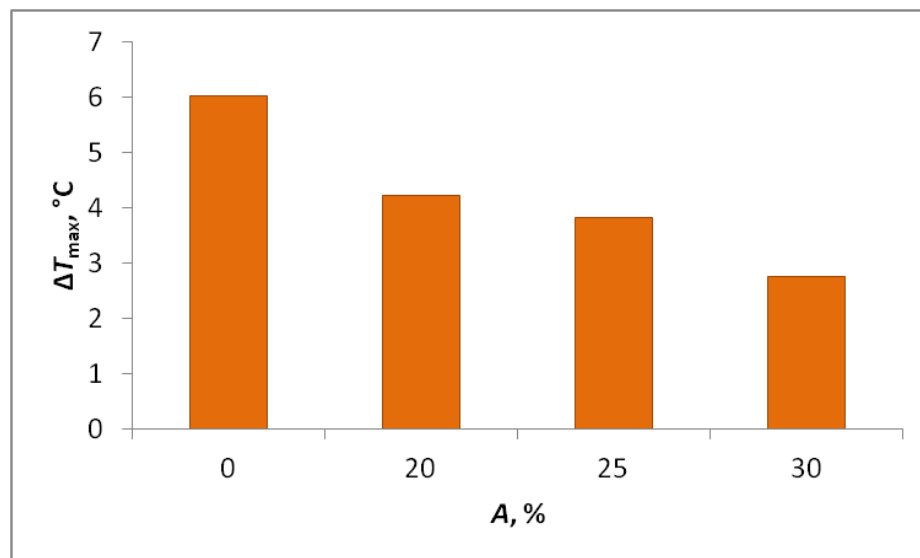
Promjena apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesnog vremena za sve ispitivane uvjete provedbe procesa prikazana je na slici 27. u obliku  $\Delta c$ - $t$  dijagrama.



**Slika 27.** Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije.

### 3.3. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone

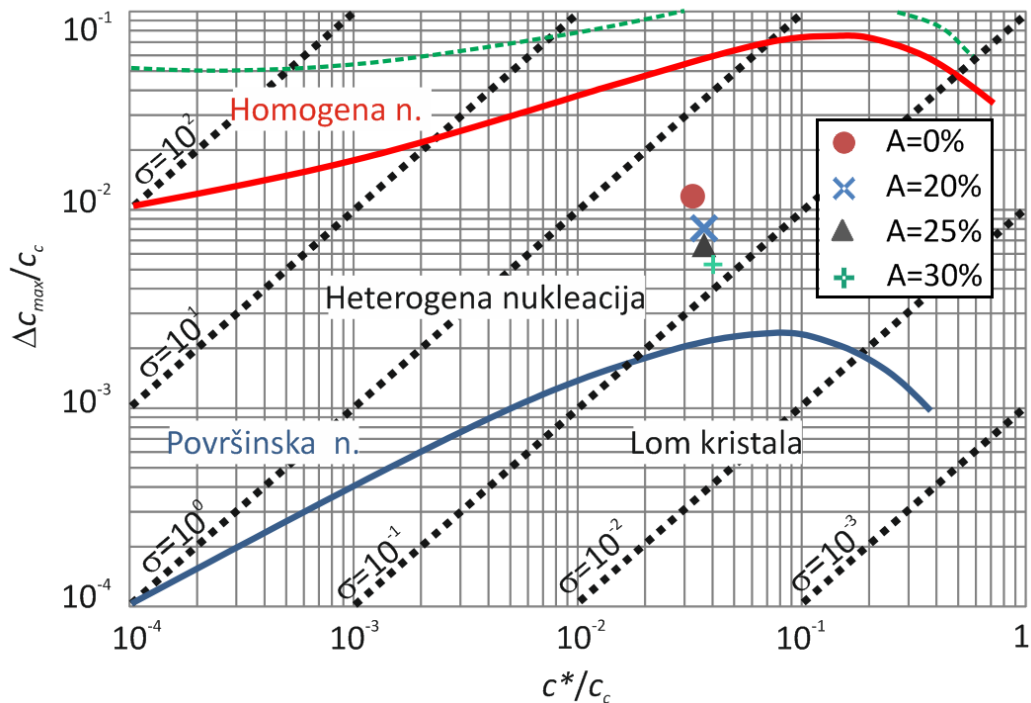
Širina metastabilne zone određena je općeprihvaćenom vizualnom metodom i prikazana je kao maksimalno postignuto pothlađenje,  $\Delta T_{\max}$ . Postupak određivanja detaljnije je objašnjen u poglavlju 2.2.3. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 28.



*Slika 28.* Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone.

### 3.4. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na mehanizam kojim je započela nukleacija

Određivanje dominantnog mehanizma kojim je započela nukleacija temeljila se na Mersmannovom nukleacijskom kriteriju. Ovaj kriterij sagledava odnos bezdimenzijske širine metastabilne zone,  $\Delta c_{\max}/c_c$ , i bezdimenzijske topljivosti,  $c^*/c_c$ . Na slici 29. prikazan je Mersmannov nukleacijski kriteriji s naznačenim područjima koji govore o mehanizmu kojim je započela nukleacija dinatrijevog tetraborata dekahidrata.



*Slika 29.* Određivanje dominantnog nukleacijskog mehanizma pri različitim amplitudama ultrazvuka.

### 3.5. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na brzinu nukleacije

S obzirom na to da je prethodno pomoću Mersmannova kriterija određen nukleacijski mehanizam, korištenjem izraza (29) omogućeno je određivanje vrijednosti brzine nukleacije pri svim ispitivanim parametrima.

U prethodno spomenutom izrazu koeficijent difuzivnosti,  $D_{AB}$ , izračunat je uporabom Einsteinovog izraza (30), dok je promjer molekule boraksa izračunat prema izrazu (31).

Vrijednost faktora heterogenosti za ispitivani sustav,  $\varphi_{het}$ , iznosio je  $10^{-11}$ , dok je vrijednost korekcijskog faktora,  $f_{het}$ , bila 0,1.

Dobiveni rezultati predočeni su u tablici 4.

**Tablica 4.** Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na brzinu nukleacije.

| $N$ ,<br>o. min <sup>-1</sup> | $A$ ,<br>% | $T_{nukleacije}$ ,<br>°C | $D_{AB}$ ,<br>m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | $N_{het}$ ,<br>br. m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> |
|-------------------------------|------------|--------------------------|--|--|
| 350                           | 0          | 23,97                    | $6,66 \cdot 10^{-10}$                        | $1,25 \cdot 10^{18}$                               |
| 324                           | 20         | 25,77                    | $6,98 \cdot 10^{-10}$                        | $2,48 \cdot 10^{15}$                               |
| 284                           | 25         | 26,17                    | $7,05 \cdot 10^{-10}$                        | $1,92 \cdot 10^{14}$                               |
| 278                           | 30         | 27,25                    | $7,25 \cdot 10^{-10}$                        | $5,27 \cdot 10^8$                                  |

### 3.6. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na raspodjelu veličina čestica

Konačni produkt kristalizacije podvrgnut je granulometrijskoj analizi kako bi se sagledao utjecaj procesa miješanja i ultrazvučnog djelovanja na konačnu raspodjelu veličina kristala. Granulometrijska analiza provedena je postupkom prosijavanja i detaljno je opisana u poglavlju 2.2.5.

Rezultati granulometrijske analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele,  $q_3(x)$ , a prikazani su na slikama od 30 do 33.

Srednji maseni promjer,  $x_{sr}$ , izračunat je pomoću sljedećeg izraza:

$$x_{3,SR} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \Delta Q_3(x_i) \quad (36)$$

gdje je:

$x_i$  – otvor sita  $i$  [ $\mu\text{m}$ ],

dok je standardna devijacija,  $\sigma_d$ , izračunata temeljem izraza:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n (x_{i,SR} - x_{3,SR})^2 \cdot \omega(x_i) \quad (37)$$

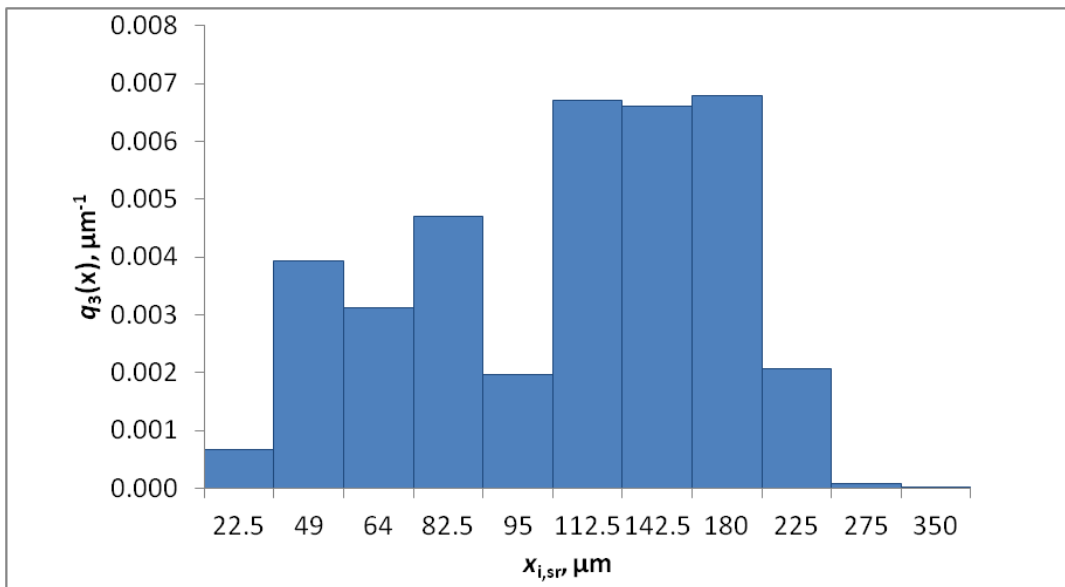
gdje je:

$x_{i,SR}$  – srednja veličina frakcije prosijane kroz sito  $i$ , a zadržane na situ  $i-1$  [ $\mu\text{m}$ ],

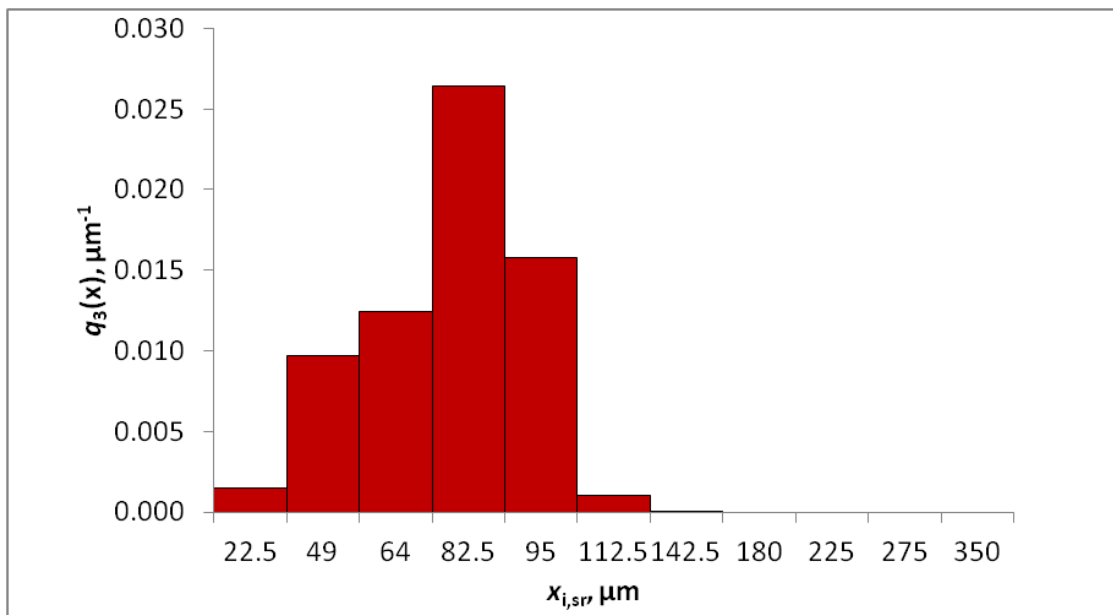
$x_{3,SR}$  – srednji aritmetički maseni promjer [ $\mu\text{m}$ ],

$\omega(x_i)$  – maseni udio prosijan kroz sito  $i$ , a zadržan na situ  $i-1$  [ / ].

Izračunate vrijednosti srednjeg masenog promjera te pripadajuće standardne devijacije su navedene u tablici 5.

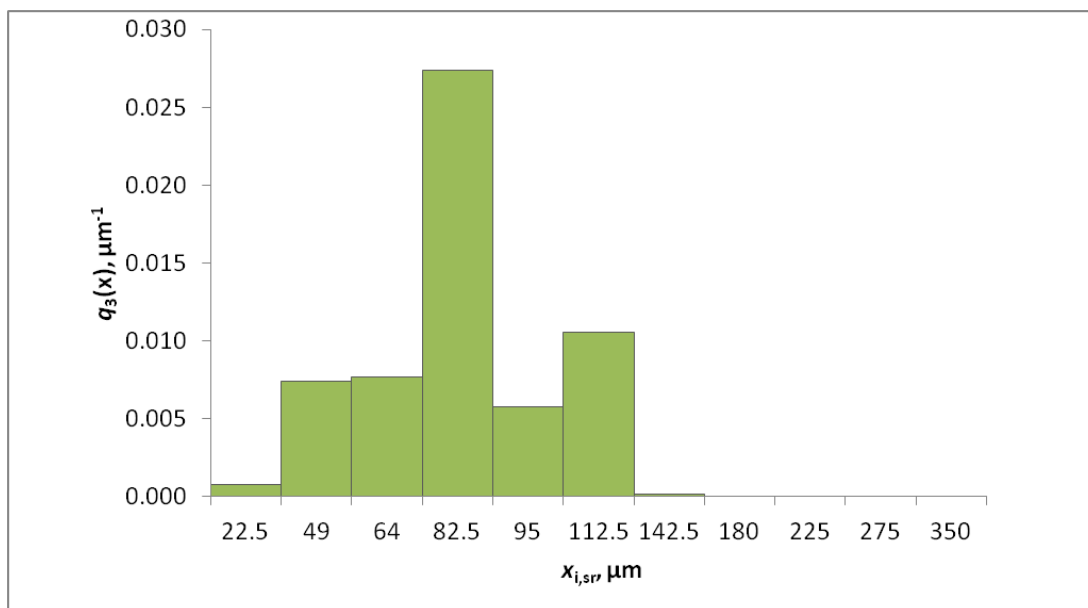


**Slika 30.** Funkcija gustoće raspodjele veličina čestica pri amplitudi ultrazvuka od 0 %.

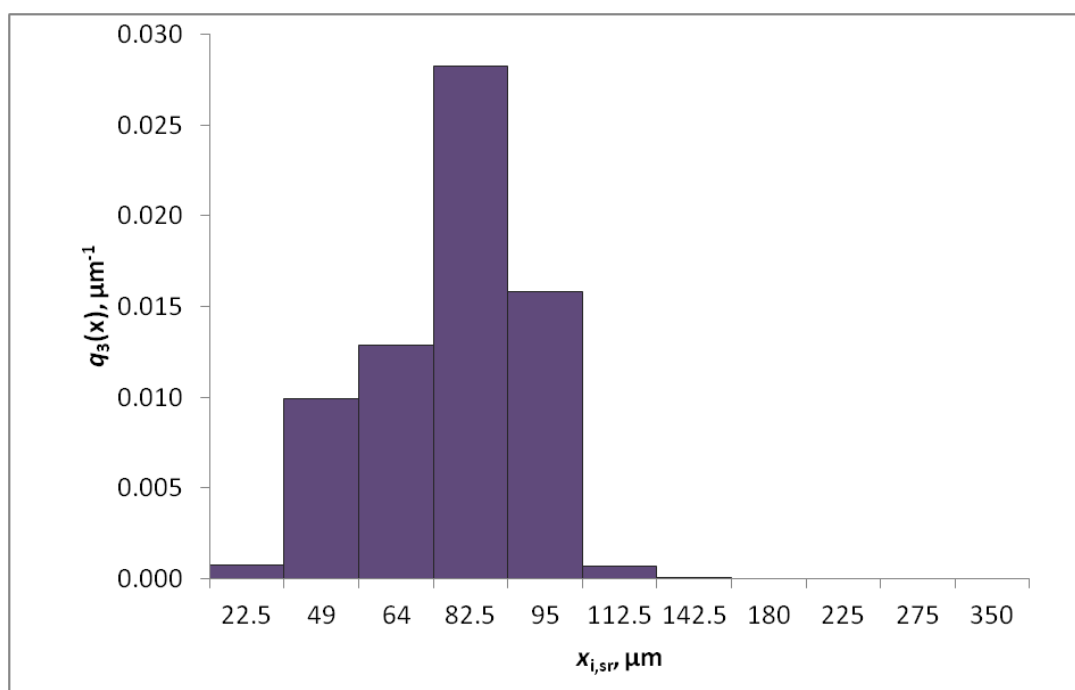


**Slika 31.** Funkcija gustoće raspodjele veličina čestica pri amplitudi ultrazvuka od 20 %.





*Slika 32.* Funkcija gustoće raspodjele veličina čestica pri amplitudi ultrazvuka od 25 %.



*Slika 33.* Funkcija gustoće raspodjele veličina čestica pri amplitudi ultrazvuka od 30 %.

**Tablica 5.** Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na karakteristike konačnog kristalizacijskog produkta.

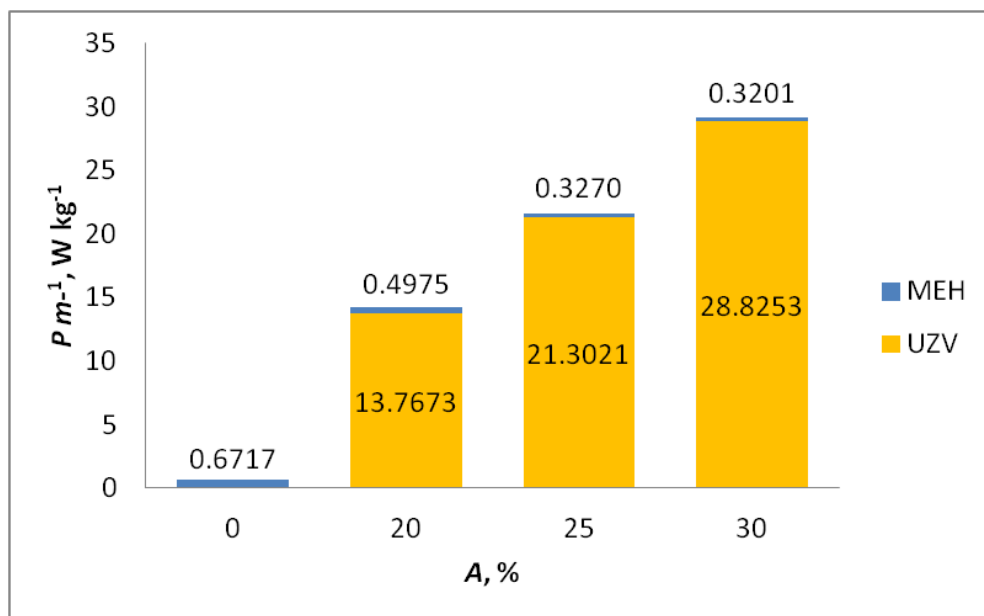
| <b><math>N</math>,<br/>okr. min<sup>-1</sup></b> | <b><math>A</math>,<br/>%</b> | <b><math>x_{3,sr}</math>,<br/><math>\mu\text{m}</math></b> | <b><math>\sigma</math>,<br/><math>\mu\text{m}</math></b> |
|--|------------------------------|--|--|
| 350  | 0                            | 140,01   | 53,08  |
| 324  | 20                           | 73,59  | 19,95  |
| 284  | 25                           | 84,18  | 22,55  |
| 278  | 30                           | 75,19  | 17,63  |

### 3.7. Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage

S obzirom na to da se proces šaržne kristalizacije provodio uz istovremenu primjenu ultrazvuka i mehaničkog miješanja, bilo je potrebno odrediti utrošenu snagu za svako od ta dva djelovanja. Postupak određivanja te veličine opisan je u poglavlju 2.2.6.

Utrošak snage pri mehaničkom miješanju je određen korištenjem izraza (34), dok je snaga privedena uslijed djelovanja ultrazvuka izračunata temeljem izraza (35). Oba utroška su izražena omjerom  $P/m$  koji predstavlja privedenu snagu po jediničnoj masi suspenzije koja se miješa.

Utjecaj primijenjene amplitude ultrazvuka na ukupnu vrijednost utroška snage prikazan je na slici 34.



**Slika 34.** Utjecaj brzine vrtnje miješala (MEH) i amplitude ultrazvuka (UZV) na utrošak snage pri stanju potpune suspenzije.

#### **4. RASPRAVA**

Kristalizacija predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije, a provodi se s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Kristalizacija je ujedno i jedan od najjeftinijih separacijskih procesa jer omogućuje dobivanje produkta željenih karakteristika praktički u jednom koraku, ali samo ukoliko se proces vodi pri dobro podešenim uvjetima. Jasno, sam proces provedbe kristalizacije ovisi i o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira, ali s obzirom na to da kristalizacija počiva na zakonitostima prijenosa tvari i energije, proces će isto tako ovisiti i o uvjetima provedbe procesa te o geometrijskim karakteristikama kristalizatora.

Kako bi proces kristalizacije uopće započeo, potrebno je osigurati prezasićenost matične otopine koja je pokretačka sila procesa. S obzirom na to da sustav u tom stanju prezasićenosti nije u ravnoteži, u nastojanju da se ravnotežno stanje ponovno postigne, doći će do izdvajanja čvrste faze. Dakle, izdvajanje čvrste faze, odnosno, proces stvaranja kristala odvija se u nekoliko ključnih faza i to: postizanje prezasićenosti otopine, nukleacija i rast kristala. Prezasićenost se može postizati na nekoliko različitih načina, a odabir odgovarajućeg će se uglavnom temeljiti na vrsti kristalizirajuće soli. Drugi korak, koji je ujedno i predmet ovog istraživanja je nukleacija. Ona općenito može biti primarna ili sekundarna. Primarna se još dijeli na homogenu i heterogenu. Kod homogene, nukleacija započinje u ultračistim uvjetima stvaranjem embrija, dok kod heterogene nukleaciju induciraju nečistoće prisutne u sustavu. Međutim, u sustavu može doći i do sekundarne nukleacije i to cijepljenjem (kada se u sustav namjerno uvode kristali) ili kada uslijed sudara kristal/kristal ili kristal/dijelovi kristalizatora dolazi fragmentacije ranije nastalih kristala. Važno je naglasiti da mehanizam i brzina kojom se nukleacija odvija, značajno utječu na granulometrijska svojstva konačnog produkta.

Upravo je kinetika nukleacije u fokusu ovoga rada. Sol koja je kristalizirana, dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) je sastavni dio mnogih proizvoda namijenjenih kako domaćinstvu tako i industrijskoj proizvodnji. Koristi se kao dodatak deterdžentima, insekticidima, dezinfekcijskim sredstvima, sredstvima za gašenje požara te za zaštitu drva. Svoju industrijsku primjenu boraks je pronašao kao disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše varenje, kao adhezivno sredstvo u proizvodnji papira i slično. Za komercijalnu uporabu boraks se najčešće proizvodi šaržnom prekristalizacijom prirodne rude tinkala.

Prilikom sagledavanja utjecaja procesnih uvjeta na kinetiku nukleacije najčešće se koristi šaržni kristalizator laboratorijskog mjerila budući da omogućuje ispitivanje utjecaja velikog broja procesnih varijabli u relativno kratkom vremenu. S obzirom na to da se šaržna kristalizacija nakon početka nukleacije odigrava u suspenziji, njezina učinkovitost u velikoj mjeri ovisi i o miješanju. Upravo način provedbe miješanja, tj. suspendiranja može značajno utjecati na kinetiku nukleacije kao i na granulometrijska svojstva dobivenih kristala. Naime, suspendiranje čvrstih čestica u kapljevitoy fazi sastavni je dio mnogih procesa u kemijskoj industriji. Primjenjuje se u slučajevima kada se želi postići ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u korištenom reaktorskom sustavu te ubrzati postupak otapanja ili nastajanja određenog produkta. Ovisno o stanju suspendiranih čestica razlikuje se stanje potpune, nepotpune, intermedijalne te homogene suspenzije.

U posljednjih dvadesetak godina značajnije se istražuje uloga djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije. Iako još uvijek nije točno otkriven sam mehanizam djelovanja, poznato je da se naslanja na pojavu ultrazvučne kavitacije do koje dolazi u masi kapljevine na koju se ultrazvuk primjenjuje. Dosadašnja istraživanja su pokazala da sonifikacija može utjecati na vrijeme indukcije, širinu metastabilne zone, mehanizam i brzinu nukleacije odnosno na metastabilnu zonu, ali i na kinetiku rasta kristala.

Stoga iz prethodno navedenog proizlazi da je, u cilju dobivanja produkta željenih karakteristika, nužno ispitati utjecaj ultrazvučnog djelovanja na kinetiku šaržne kristalizacije boraksa pri čemu se matična otopina istovremeno i miješa. Miješanjem se pritom osigurava stanje potpune suspenzije u kojem su uvjeti za prijenos tvari do kojeg dolazi pri kristalizaciji – optimalni.

U okviru ovog rada provodila se šaržna kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja u kristalizatoru s istovremenim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem. Matična otopina, pripremljena pri 30 °C, hladila se brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup> do konačne temperature koja je iznosila 10 °C. U ovom ispitivanju se miješanje provodilo pri onim brzinama vrtnje pri kojima je bilo ostvareno stanje potpune suspenzije,  $N_{JS}$ . Brzine su određene u ranije provedenim ispitivanjima prema Zwieteringovom kriteriju<sup>48</sup>. Amplitude ultrazvuka koje su primijenjene iznosile su  $A=0$ , 20, 25 i 30 %. Navedeni procesni uvjeti su omogućili sagledavanje utjecaja istovremenog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije i prezasićenosti tijekom procesnog vremena, širinu metastabilne zone, mehanizam i brzinu nukleacije, srednji

maseni promjer kristalnog produkta kao i na privedenu snagu po jediničnoj masi suspenzije.

Ispitivanja su provedena uporabom aparature laboratorijskog mjerila prikazanoj na slici 20. Osnovni dio aparature je šaržni kristalizator volumena  $2,65 \text{ dm}^3$ , standardnih geometrijskih karakteristika prikazanih na slici 21. Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa ispitan je uporabom ultrazvučnog homogenizatora *Hielscher UP400St* sa sonotrodom valjkastog oblika. Miješanje se provodilo uporabom radijalnog turbinskog miješala, spojenog na osovinu miješalice *Lightnin LabMaster*. Detaljan opis postupka pripreme zasićene otopine, određivanja koncentracije i širine metastabilne zone, raspodjele veličina kristala te utrošene snage po jedinici mase suspenzije opisan je u poglavlju 2.2. Vrijednosti osnovnih procesnih parametara navedene su u tablici 3.

U prvom dijelu rada sagledao se utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu koncentracije tijekom procesa kristalizacije. Koncentracija je određena *off-line* potenciometrijskom metodom koja se temeljila na mjerenju razlike potencijala između natrij ion-selektivne elektrode, Na-ISE, i referentne Ag/AgCl elektrode pri čemu se potencijal Na-ISE elektrode mijenjao zbog promjene koncentracije natrijevih iona u otopini.

Iz rezultata prikazanih na slici 26. uočava se istovjetan trend promjene koncentracije otopine s vremenom za sva četiri slučaja. Naime, koncentracija ostaje konstantna do trenutka kada počne opadati. Konstantna vrijednost ukazuje na to da se u otopini nisu dogodile značajnije koncentracijske promjene koje bi bile uzrokovane nukleacijom ili rastom kristala budući da takve pojave zahtijevaju potrošnju prezasićenosti otopine. Također, iz navedenog dijagrama vidljivo je da povećanje amplitude ultrazvuka rezultira ranijim padom koncentracije matične otopine.

Kako je ranije rečeno, prezasićenost matične otopine predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije. U ovom radu izražena je kao apsolutna prezasićenost te je izračunata temeljem izraza (11). Utjecaj istovremenog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu prezasićenosti otopine određen je prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.3. Rezultati tog ispitivanja prikazani su na slici 27. Iz slike je vidljivo da prezasićenost,  $\Delta c$ , linearno raste, zatim u određenom trenutku doseže maksimum nakon čega naglo opada. U svim slučajevima linearan rast je bio identičan što ukazuje na to da amplituda ultrazvuka nema utjecaja na porast prezasićenosti, već je ona isključivo posljedica brzine hlađenja i topljivosti soli<sup>52</sup>. Također, uočljivo je da maksimum prezasićenosti opada s

porastom amplitude, kao i pad prezasićenosti koji ga slijedi. Upravo taj pad prezasićenosti predstavlja potrošnju soli nakon nukleacije, a koja je posljedica rasta kristala, ali i sekundarne nukleacije do koje može doći tijekom procesa. Maksimum krivulje pak ukazuje na to da nukleacija pri višim amplitudama ultrazvuka započinje pri nižim vrijednostima apsolutne prezasićenosti. On ujedno svjedoči i o širini metastabilne zone.

Širina metastabilne zone je jedan od važnijih parametara koji definira kinetiku nukleacije, a predstavlja raspon vrijednosti prezasićenosti matične otopine pri kojem vjerojatno neće doći do spontanog početka nukleacije. Širinu metastabilne zone je općenito moguće izraziti kao maksimalno postignutu prezasićenost (13) ili kao maksimalno postignuto pothlađenje (11).

U ovom radu je širina metastabilne zone izražena kao maksimalno postignuto pothlađenje. Njeno određivanje se temelji na općeprihvaćenoj vizualnoj metodi opisanoj u poglavlju 2.2.3. Širina metastabilne zone je određena pri stanju potpune suspenzije za četiri različite amplitude ultrazvuka,  $A=0, 20, 25, 30 \%$ . Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na širinu metastabilne zone prikazan je na slici 28. Iz slike je vidljivo da se širina metastabilne zone smanjuje s porastom amplitude ultrazvuka, što je primjećeno i u nekim ranijim istraživanjima<sup>41,53</sup>. Općenito, nukleacija predstavlja jedan od energetski najzahtjevnijih koraka kristalizacijskog procesa, što je slikovito prikazano na slici 12. Naime, nukleus kritične veličine se stvara kada ukupna promjena slobodne Gibbsove energije dosegne maksimalnu vrijednost, a koja ujedno predstavlja energiju aktivacije potrebnu za nastajanje čvrste faze u sustavu. Ta energetska barijera će biti niža što je međufazna površina u sustavu veća. Upravo zbog te činjenice je razina energije aktivacije pri heterogenoj nukleaciji niža od one pri homogenoj - jer površina prisutnih nečistoća katalitički djeluje na početak nukleacije. Ukoliko se na matičnu otopinu djeluje ultrazvukom, zbog pojave ultrazvučne kavitacije, međufazna površina će se dodatno povećati. Naime, poznato je da se ultrazvučni val kroz otopinu širi kao longitudinalni val s izmjeničnim područjima visokog i niskog tlaka, tj. kompresije i ekspanzije. Pri ciklusu ekspanzije, kada tlak padne ispod tlaka pare, dolazi do formacije mjehurića ispunjenih vodenom parom ili plinom. U skladu s prijašnjim istraživanjima<sup>54</sup>, u ovom istraživanju je primjećeno da povećanje amplitude ultrazvuka rezultira suženjem metastabilne zone što se može objasniti opisanim povećanjem međufazne površine na granici plinovito/kapljevito, a koja katalitički djeluje na početak nukleacije.



Također, važno je spomenuti i da se mehanizam djelovanja ultrazvuka na početak nukleacije često objašnjava tzv. teorijom žarišta. Prema toj teoriji, početak nukleacije uslijed ultrazvučnog djelovanja može nastupiti zbog lokalnog povišenja temperature. Međutim, u ovom radu to povišenje temperature nije bilo zabilježeno. Moguće je da je korišteni termostat, zbog napredne metode vođenja koju koristi, kompenzirao lokalno povišenje temperature pa ono nije ni bilo očitano.

S obzirom na to da se kristalizacija provodila uz istovremenu primjenu miješanja i ultrazvučnog djelovanja, potrebno je pri objašnjavanju suženja metastabilne zone u obzir uzeti i hidrodinamičke uvjete koji su vladali u kristalizatoru. Općenito vrijedi da u sustavima s miješanjem, pri višem stupnju turbulencije dolazi do ranijeg početka nukleacije. Na temelju vrijednosti Reynoldsove značajke navedenih u tablici 3. očekivao bi se kasniji početak nukleacije jer je primijenom veće amplitude ultrazvuka,  $Re$  bio manji. Međutim, hidrodinamičke uvjete u ovakvim sustavima nije dovoljno promatrati samo na makro razini i to kroz Reynoldsovu značajku, već je potrebno analizirati i strujanje na mikro razini koje je odlučujuće za prijenosne pojave kontrolirane unutarnjim trenjem fluida. Veličina koja će ukazati na to do kojeg stupnja je neki sustav na mikro razini izmještan je promjer mikrovrtloga. On ovisi o viskoznosti kapljevine te o privedenoj snazi uslijed miješanja<sup>55,56</sup>:

$$\lambda = \left( \frac{\mu^3 V}{P \rho^2} \right)^{0.25} \quad (38)$$

gdje je:

$\mu$  – dinamička viskoznost kapljevine [Pa s],

$V$  – volumen kapljevine [m<sup>3</sup>],

$P$  – privedena snaga [W],

$\rho$  – gustoća kapljevine [kg m<sup>-3</sup>].

Prema izrazu (38) za sve ispitivane uvjete određene su veličine mikrovrtloga, a prikazane su u tablici 6.

**Tablica 6.** Ovisnost veličine mikrovrtiloga o osnovnim procesnim parametrima.

| <b>A,<br/>%</b> | <b>Re,<br/>/</b> | <b>N<sub>JS</sub>,<br/>o. s<sup>-1</sup></b> | <b>λ · 10<sup>3</sup>,<br/>m</b> |
|-----------------|------------------|--|----------------------------------|
| 0               | 27 123           | 5,83   | 1,06                             |
| 20              | 25 108           | 5,40   | 1,15                             |
| 25              | 22 008           | 4,73   | 1,27                             |
| 30              | 21 543           | 4,63   | 1,28                             |

Iz tablice je vidljivo da je pri povećanju amplitude ultrazvuka brzina vrtnje koja je osiguravala stanje potpune suspenzije bila manja, a samim tim je i promjer mikrovrtiloga bio veći. Veći mikrovrtilog ukazuje na niži stupanj izmješanosti. U ranije provedenim istraživanjima<sup>16</sup> analizirana je veza veličine mikrovrtiloga i širine metastabilne zone u sustavima s radijalnim turbinskim miješalima. Ti rezultati su pokazali kako smanjenje promjera mikrovrtiloga rezultira suženjem metastabilne zone, a što je potvrđeno i u ovom ispitivanju.

S obzirom na sve navedeno, moguće je zaključiti da je širina metastabilne zone očito posljedica sinergijskog djelovanja miješanja i ultrazvučnog djelovanja. Niži stupanj izmješanosti na mikro razini te povećanje međufazne površine s povećanjem amplitude ultrazvuka su prema tome doveli do suženja metastabilne zone.

Na temelju podataka o širini metastabilne zone, pomoću Mersmannova nukleacijskog kriterija određen je dominantni mehanizam kojim je započela nukleacija. Navedeni kriterij predstavlja predložak koji stavlja u odnos bezdimenzijsku širinu metastabilne zone ( $\Delta c_{\max}/c_c$ ) i bezdimenzijsku topljivost ( $c^*/c_c$ ). Rezultati su pokazali da se pri svim ispitivanim uvjetima radi o primarnoj heterogenoj nukleaciji, što je vidljivo na slici 29. Ovakav ishod je prilično razumljiv s obzirom na to da se u ovom ispitivanju nije odvijala cijepljena kristalizacija, a ultračisti uvjeti potrebni za odvijanje homogene nukleacije nisu bili mogući. Kao što je i ranije opisano, u ovakvom sustavu s ultrazvučnim djelovanjem nukleacija je, uz nečistoće, inducirana i mjehurićima koji povećavaju međufaznu površinu pa je njena pojava zabilježena pri nižem stupnju prezasićenosti.

Budući da se u ovom ispitivanju odvija primarna heterogena nukleacija, korišten je Mersmannov izraz (29), na temelju kojeg je izračunata njena brzina. Sagledavanjem dobivenih rezultata predočenih u tablici 4. jasno je uočljivo da se s povećanjem amplitude ultrazvuka brzina nukleacije smanjuje. Ovakvi rezultati su se mogli i očekivati s obzirom na to da je brzina nukleacije proporcionalna širini metastabilne zone.

U svrhu određivanja karakteristika konačnog kristalizacijskog produkta provedena je granulometrijska analiza prosijavanjem. Dobiveni rezultati su predočeni funkcijom gustoće raspodjele,  $q_3(x)$ .

Na temelju rezultata prikazanih na slici 30. uočeno je da u sustavu s mehaničkim miješanjem funkcija raspodjele ima višemodalni karakter, gdje viši maksimum koji se nalazi u grubljem veličinskom području predstavlja frakciju velikih kristala nastalih pravilnim rastom ili aglomeracijom. Drugi vrh prisutan u području finijih kristala ukazuje na postojanje sekundarne nukleacije čak i na kraju procesa kristalizacije. Općenito, sekundarna nukleacija u sustavima s miješanjem predstavlja vrlo čest slučaj, a može biti posljedica međusobnih sudara kristala, kao i sudara kristala s miješalom ili stijenkama posude zbog kojih dolazi do fragmentacije, tj. loma kristala. Ovakva pojava posebno je izražena u sustavima s radijalnim miješalima, što je slučaj u ovom ispitivanju.

U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem funkcija gustoće raspodjele ima monomodalni karakter, tj. ima samo jedan maksimum i to u području finih kristala. Također na temelju slika 31. do 33. primjećuje se da povećanje amplitude ultrazvuka ne uzrokuje značajnije promjene u raspodjeli veličina konačnog kristalnog produkta. Sagledavanjem vrijednosti srednjeg masenog promjera i standardne devijacije prikazanih u tablici 5. jasno je da se kristali dobiveni u sustavu s ultrazvučnim djelovanjem značajno ne mijenjaju s povećanjem amplitude ultrazvuka, ali su zato manji i imaju užu raspodjelu od onih dobivenih u sustavu s miješanjem.

Ovakvi rezultati su razumljivi s obzirom na to da ultrazvučno djelovanje uzrokuje pojavu kavitacije, tj. nastajanje mjehurića koji utječu na povećanje međufazne površine na granici kapljevitog/plinovitog i dodatno pospješuju pojavu sekundarne nukleacije, gdje se prezasićenost ne troši na rast primarno stvorenih kristala, već na nastajanje i rast sekundarnih nukleusa.

Konačno, da bi se sagledala energetska zahtjevnost provedenih ispitivanja određen je utrošak snage miješanja, ali i privedena snaga uslijed djelovanja ultrazvuka, pri čemu su

obje bile izražene po jediničnoj masi suspenzije,  $P/m$ . Utrošak snage je određen prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.6. Vrijednosti snage za ispitivane procesne uvjete miješanja i ultrazvučnog djelovanja prikazane su na slici 34. Na temelju dobivenih rezultata jasno je da se s povećanjem amplitude ultrazvuka povećava ukupna snaga. Također, vidljivo je i da je približno deseterostruko veći utrošak snage koji se odnosi na ultrazvuk nego na mehaničko miješanje. Očito, sonokristalizacija je ipak energetski zahtjevniji proces od klasične šaržne kristalizacije koja se provodi isključivo uz mehaničko miješanje.

## **5. ZAKLJUČCI**

Na temelju eksperimentalnih rezultata dobivenih pri ispitivanju utjecaja istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- U šaržnom kristalizadoru s istovremenim miješanjem ( $N=N_{JS}$ ) i ultrazvučnim djelovanjem na temelju rezultata vidljivih na  $c-T$  dijagramu uočava se da sve krivulje prate istovjetan trend promjene koncentracije s vremenom, ali da pri većim amplitudama ultrazvuka ranije dolazi do pada koncentracije matične otopine.
- Širina metastabilne zone se smanjuje s povećanjem amplitude ultrazvučnog djelovanja, što je posljedica smanjenja promjera mikrovrtloga te povećanja međufazne površine koja katalitički djeluje na formiranje kritičnog nukleusa.
- Primjenom Mersmannovog nukleacijskog kriterija utvrđeno je da je pri svim ispitivanim uvjetima nukleacija započela mehanizmom primarne heterogene nukleacije.
- Brzina primarne heterogene nukleacije pri stanju potpune suspenzije opada s porastom amplitude ultrazvučnog djelovanja.
- Povećanjem amplitude ultrazvuka konačni kristalizacijski produkt ima manji srednji maseni promjer. U sustavu s ultrazvučnim djelovanjem primjenjena amplituda ultrazvuka nema značajan utjecaj na promjenu srednjeg masenog promjera čestice i u takvim sustavima prevladava monomodalna raspodjela, za razliku od sustava bez ultrazvučnog djelovanja gdje su dobiveni kristali široke raspodjele veličina čestica.
- Sagleđavanjem utjecaja istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage uočeno je da privedena snaga po jediničnoj masi suspenzije raste s porastom amplitude ultrazvuka, pri čemu ukupnoj vrijednosti privedene snage deseterostruko više pridonosi djelovanje ultrazvuka od mehaničkog miješanja. Prema tome, sonokristalizacija je energetski zahtjevniji proces od klasične šaržne kristalizacije s miješanjem.
- S obzirom na rezultate istraživanja može se zaključiti da je efekt ultrazvuka na provedbu šaržne kristalizacije boraksa općenito pozitivan, ukoliko se istovremeno provodi uz miješanje pri stanju potpune suspenzije koje osigurava optimalne uvjete za prijenos tvari.

- Konačno, može se reći da sonokristalizacija predstavlja odličan izbor ukoliko se želi dobiti konačni kristalizacijski produkt uske raspodjele veličina čestica, kao i željenih karakteristika koje zahtijeva današnje tržište. Također, produkt sonokristalizacije omogućuje lakšu daljnju obradu i transport, što predstavlja dodatni pozitivan učinak djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije.
- Ukoliko karakteristike konačnog kristalizacijskog produkta nisu od važnosti, dovoljno je provoditi konvencionalnu kristalizaciju s mehaničkim miješanjem, budući da je iz rezultata vidljivo da ona zahtijeva deseterostruko manji utrošak snage.

## **6. LITERATURA**



- 
- <sup>1</sup> *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta* (ur.), *Handbook of Industrial Mixing*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, str. 1-1352.
- <sup>2</sup> *M. Zlokarnik*, *Stirring: Theory and Practice*, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 2002, str. 206-211.
- <sup>3</sup> *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, str. 381-431.
- <sup>4</sup> *R. J. McDonough*, *Mixing for the Process Industries*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, str. 19-36.
- <sup>5</sup> *G. B. Tatterson*, *Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes*, McGraw-Hill, New York Inc., 1994, str. 1-53.
- <sup>6</sup> *S. Nagata*, *Mixing – Principles and Applications*, Kodancho Ltd. and John Wiley and Sons, Tokyo and New York, 1975, str. 1-331.
- <sup>7</sup> *G. Matijašić*, *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, str. 70-105.
- <sup>8</sup> *M. Hraste*, *Mehaničko procesno inženjerstvo*, HINUS, Zagreb, 2003, str. 120-134.
- <sup>9</sup> URL: <https://www.dynamixinc.com/baffled-by-baffles> (18.6.2019.)
- <sup>10</sup> URL: <https://www.dynamixinc.com/mixing-101-the-basic-principles-of-mixing-and-impellers> (18. 6. 2019.)
- <sup>11</sup> *I. Tennekes, J. L. Lumley*, *A First Course in Turbulence*, The MIT Press, Cambridge, 1989, str. 1-24.
- <sup>12</sup> *M. Akrap*, *Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja*, doktorska disertacija, Split 2010.
- <sup>13</sup> *J. Y. Oldshue*, *Fluid Mixing Technology*, McGraw-Hill Publications Co., New York, 1983, str. 94-124.

- 
- <sup>14</sup> *M. W. Chudacek*, Relationships between Solids Suspension Criteria, Mechanism of Suspension, Tank Geometry, and Scale-up Parameters in Stirred Tanks, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **25** (1986) 391-401., DOI: <https://doi.org/10.1021/i100023a015>.
- <sup>15</sup> *N. Zwietering*, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 244-253, DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85031-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85031-9).
- <sup>16</sup> *A. Kačunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
- <sup>17</sup> *J. W. Mullin*, *Crystallization*, 4<sup>th</sup> ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1-478.
- <sup>18</sup> *W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott*, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 2001, str. 902-941.
- <sup>19</sup> *D. Skansi, I. Širola, S. Starčević*, Utjecaj načina provedbe kristalizacije na raspodjelu veličina kristalnog produkta, *Kem. Ind.* **44** (1995) 141-145.
- <sup>20</sup> *J. Ulrich, M. J. Jones*, *Heat and Mass Transfer Operations-Crystallization*, *Chemical Engineering and Chemical Process Technology*, Encyclopedia of Life Support System (EOSS), Oxford, 2006, str. 1-31.
- <sup>21</sup> URL: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/86f1fc06-2ff6-4615-ad1b-dbaa72f50497/kemija-2/m02/j02/index.html> (18. 7. 2019.)
- <sup>22</sup> *A. G. Jones*, *Crystallization Process Systems*, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58-141.
- <sup>23</sup> *A. Čelan, M. Čosić, I. Pehlec, N. Kuzmanić*, Influence of impeller diameter on crystal growth kinetics of borax decahydrate in mixed dual impeller batch cooling crystallizer, *Chem. Eng. Technol.* **42** (4) (2019) 788-796, DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800609>.
- <sup>24</sup> *J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt*, *Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates*, 2. izdanje, IChem, 2002, str. 12-172.
- <sup>25</sup> *J. van der Graaf*, *Sonocrystallization, Nucleation of ammonium sulfate and alfa-lactose monohydrate due to ultrasonic irradiation*, Master of Science Thesis, Delft University of Technology, 2011.

- 
- <sup>26</sup> A. S. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth & Heinemann, Oxford, 2. izdanje, 2001, str. 1-304.
- <sup>27</sup> K. Kezia et. al., The use of ultrasound to enhance crystallization of minerals from concentrated saline effluent, u: 22<sup>nd</sup> International Congress on Acoustics (Proceedings), Buenos Aires, 2016, str. 1-9.
- <sup>28</sup> N. S. Deora et. al., Ultrasound for Improved Crystallisation in Food Processing, Food Eng. Rev., **5** (1) (2013) 36-44., DOI: 10.1007/s12393-012-9061-0.
- <sup>29</sup> A. Vukoja, Ultrazvuk i primjena, završni rad, Osijek, 2017.
- <sup>30</sup> H. Drmić, A. Režek Jambrak, Ultrazvučna ekstrakcija bioaktivnih spojeva, Croat. J. Food Sci. Technol. **2** (2) (2010) 22-33.
- <sup>31</sup> A. Režek Jambrak, Utjecaj ultrazvuka na fizikalna i funkcionalna svojstva proteina sirutke, doktorska disertacija, Zagreb, 2008.
- <sup>32</sup> Z. Herceg et. al., Mogućnost primjene ultrazvuka visokog intenziteta u mljekarskoj industriji, Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka, **59** (1) (2009) 65-69.
- <sup>33</sup> V. Henč-Bartolič, Valovi i optika, Školska knjiga Zagreb, 2004. str. 1-500.
- <sup>34</sup> M. W. Kuijpers, D. van Eck, M. F. Kemmere, J.T. Keurentjes, Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide, Science **298** (2002) 1969-1971, DOI: 10.1126/science.1078022.
- <sup>35</sup> URL: [https://ultrawaves.de/pictures/cavitation/@\\_@images/fd461ec4-ff80-4a3a-ad60-9a85709addf7.png](https://ultrawaves.de/pictures/cavitation/@_@images/fd461ec4-ff80-4a3a-ad60-9a85709addf7.png) (10. 8. 2019.)
- <sup>36</sup> K. S. Suslick, The Chemical Effects of Ultrasound, Sci. Am. **2** (1989) 80-86.
- <sup>37</sup> T. W. Richards, A. L. Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves I. A. preliminary survey, J. Am. Chem. Soc. **49** (12) (1927) 3086- 3100.
- <sup>38</sup> K.S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. Ultrasonics **28** (5) (1990): 280-290, DOI: [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(90\)90033-K](https://doi.org/10.1016/0041-624X(90)90033-K).
- <sup>39</sup> R. Grossier, O. Louisnard, Y. Vargas, Mixture segregation by an inertial cavitation bubble, Ultrasonics sonochemistry **14** (4) (2007) 431-437, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.010>.

---

<sup>40</sup>URL:<https://www.hielscher.com/ultrasonic-crystallization-and-precipitation.htm> (5. 9. 2019.)

<sup>41</sup> *M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote*, Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization), *Ultrasonics Sonochemistry* **14** (2007) 717–724, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.004>.

<sup>42</sup> *Nishida, I.*, Precipitation of calcium carbonate by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* **11** (2004) 423–428., DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.09.003>

<sup>43</sup> *Kim, S., C. Wei, and S. Kiang*, Crystallization process development of an active pharmaceutical ingredient and particle engineering via the use of ultrasonics and temperature cycling, *Org. Process Res. Dev.* **7** (2003) 997–1001.

<sup>44</sup> *E. Kougoulos, I. Marzaiano, P.R. Miller*, Lactose particle engineering: Influence of ultrasound and anti-solvent on crystal habit and particle size, *J. Cryst. Growth*, **312** (23) (2010) 3509-3520, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.09.022>.

<sup>45</sup>URL: <https://cdn-prod.medicalnewstoday.com/content/images/articles/324/324167/white-powder-borax.jpg> (1. 9. 2019.)

<sup>46</sup>URL: [http://www.softschools.com/formulas/images/borax\\_formula\\_2.png](http://www.softschools.com/formulas/images/borax_formula_2.png) (1. 9. 2019.)

<sup>47</sup> URL: <http://www.galleries.com/minerals/carbonat/borax/borax.html>. (3. 9. 2019.)

<sup>48</sup> *K. Mateljak*, Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u kristalizatoru s SBT miješalom, završni rad, Split, 2019.

<sup>49</sup> *K. J. Kim, A. Mersmann*, Estimation of Metastable Zone Width in Different Nucleation Processes, *Chem. Eng. Sci.* **56** (7) (2001) 2315-2324., DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00450-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00450-4).

<sup>50</sup> *A. Mersmann, B. Braun, M. Löffelmann*, Prediction of Crystallization Coefficients of the Population Balance, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 4267-4275., DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00343-3).

<sup>51</sup> *A. Mersmann, K. Bartosch*, How to predict the metastable zone width, *J. Cryst. Growth*, **183** (1998) 240-250., DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00417-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00417-X).

---

<sup>52</sup> G. Yang *et al.*, A Model for Prediction of Supersaturation Level in Batch Cooling Crystallization, J. Chem. Eng. Japan **39** (4) (2006) 426-436, DOI: <https://doi.org/10.1252/jcej.39.426>.

<sup>53</sup> D. Bralić, Uporaba Na ion-selektivne elektrode pri kontinuiranom mjerenju koncentracije boraksa u procesu njegove šaržne kristalizacije hlađenjem, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2009, str. 24-37.

<sup>54</sup> N. Lyczko, F. Espitalier, O. Louisnard, J. Schwartzenruber, Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate, Chem. Eng. J. **86** (2002) 233-241., DOI: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00164-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00164-4).

<sup>55</sup>URL:

[http://www.turbulenceonline.com/Publications/Lecture\\_Notes/Turbulence\\_Lille/TB\\_16\\_January2013.pdf](http://www.turbulenceonline.com/Publications/Lecture_Notes/Turbulence_Lille/TB_16_January2013.pdf) (12. 9. 2019.)

<sup>56</sup> M.F. Edwards, M. R. Baker, Mixing of liquids in stirred tanks, u: N. Harnby, M.F. Edwards, A.W. Nienow (ur.), Mixing in the Proces Industries, Butterworth-Heinemann, 1992, str. 137-158.

## **7. PRILOZI**

## 7.1. Simboli

- $A$  – amplituda ultrazvuka [%],
- $A$  – površina kristala [ $\text{m}^2$ ],
- $A_0$  – početna amplituda ultrazvučnog vala [m],
- $B$  – brzina hlađenja otopine [ $^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ],
- $c$  – koncentracija otopine [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],
- $C$  – udaljenost miješala od dna kristalizatora [m],
- $c^*$  – ravnotežna topljivost [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],
- $c_c$  – množinska gustoća kristala [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],
- $c_p$  – specifični toplinski kapacitet [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ],
- $c_s$  – koncentracija zasićene otopine [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],
- $D$  – promjer miješala [m],
- $D_{AB}$  – koeficijent difuzivnosti [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ],
- $d_m$  – promjer molekule [m],
- $d_T$  – promjer kristalizatora [m],
- $dx$  – raspon veličina između dvaju sukcesivnih sita [m],
- $f$  – frekvencija ultrazvuka [/],
- $f$  – korekcijski faktor [/],
- $Fr_m$  – modificirana Froudeova značajka [/]
- $g$  – red ukupnog rasta kristala [/]
- $H$  – visina stupca kapljevine [m],
- $k_b$  – konstanta proporcionalnosti [var.],
- $k_G$  – ukupni koeficijent prijenosa tvari [ $\text{m s}^{-1}$ ],
- $k_n$  – konstanta nukleacije [ $\text{h}^{-1}$ ],
- $K$  – konstanta koja ovisi o geometrijskim karakteristikama sustava [var.],
- $K_{sp}$  – konstanta produkta topljivosti [var.],

- $K_G$  – koeficijent ukupnog rasta kristala [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $m$  – masa suspenzije [kg],  
 $m(x_i)$  – masa kristala na situ  $i$  finoće  $x$  [kg],  
 $m_c$  – masa izdvojene tvari [g],  
 $m_c$  – masena koncentracija suspendiranih kristala [ $\text{kg m}^{-3}$ ],  
 $m_{\text{uk}}$  – ukupna masa prosijanog uzorka [kg],  
 $N$  – brzina vrtnje miješala [ $\text{o. s}^{-1}$ ],  
 $n$  – red nukleacije [/],  
 $N_A$  – Avogadrova konstanta [ $\text{mol}^{-1}$ ],  
 $N_n$  – brzina nukleacije [ $\text{br. m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],  
 $N_p$  – značajka snage miješanja [/],  
 $N_{\text{prim}}$  – brzina primarne nukleacije [ $\text{br. m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],  
 $N_{\text{sek}}$  – brzina sekundarne nukleacije [ $\text{br. m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],  
 $P$  – privedena snaga [W],  
 $q_3(x)$  – funkcija gustoće raspodjele [%],  
 $Q_r(x)$  – kumulativna funkcija raspodjele [%],  
 $R_A$  – polumjer molekule boraksa [m],  
 $Re_m$  – modificirana Reynoldsova značajka [/],  
 $S$  – stupanj prezasićenosti [/],  
 $t$  – vrijeme [s],  
 $T^*$  – temperatura nukleacije [ $^{\circ}\text{C}$ ],  
 $T_k$  – konačna temperature matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [ $^{\circ}\text{C}$ ],  
 $T_p$  – početna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [ $^{\circ}\text{C}$ ],  
 $T_s$  – temperatura zasićenja otopine [ $^{\circ}\text{C}$ ],  
 $V$  – volumen matične otopine [ $\text{m}^3$ ],  
 $V_m$  – molarni volumen [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ],  
 $x$  – prijeđena udaljenost [m],



- $x_{3,sr}$  – srednji aritmetički maseni promjer [ $\mu\text{m}$ ],
- $x_i$  – otvor sita  $i$  [ $\mu\text{m}$ ],
- $x_{i,sr}$  – srednja veličina frakcije prosijane kroz sito  $i$ , a zadržane na situ  $i-1$  [ $\mu\text{m}$ ].

**Grčka slova:**

- $\alpha$  – koeficijent prigušenja [/],
- $\beta$  – širina razbijala vira [m],
- $\gamma_m$  – međufazna površinska napetost [ $\text{J m}^{-2}$ ],
- $\Delta\mu$  – razlika kemijskih potencijala [ $\text{J mol}^{-1}$ ],
- $\Delta c$  – prezasićenost [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],
- $\Delta c_{\text{max}}$  – apsolutna prezasićenost [ $\text{mol dm}^{-3}$ ],
- $\Delta G_c$  – promjena slobodne Gibbsove energije pri nastajanju nukleusa kritične veličine [J],
- $\Delta G_s$  – slobodna energija površine [J],
- $\Delta G_v$  – slobodna energija volumena [J],
- $\Delta T_{\text{max}}$  – maksimalno postignuto pothlađenje [ $^{\circ}\text{C}$ ],
- $\eta_B$  – dinamička viskoznost medija [ $\text{Pa s}$ ],
- $\lambda$  – valna duljina [m],
- $\mu_L$  – dinamička viskoznost kapljevine [ $\text{Pa s}$ ],
- $\rho_L$  – gustoća kapljevine [ $\text{kg m}^{-3}$ ],
- $\sigma$  – relativna prezasićenost otopine [/],
- $\sigma_d$  – standardna devijacija [ $\mu\text{m}$ ],
- $\tau$  – zakretni moment [ $\text{N m}$ ],
- $\upsilon$  – broj iona [/],
- $\varphi$  – značajka funkcije snage [/],
- $\varphi_{\text{het}}$  – faktor heterogenosti [/],
- $\omega(x_i)$  – maseni udio prosijan kroz sito  $i$ , a zadržan na situ  $i-1$  [/].