

# Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u kristalizatoru sa SBT miješalom

---

Mateljak, Karmen

Undergraduate thesis / Završni 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:167:797005>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**UTJECAJ ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA POSTIZANJE  
STANJA POTPUNE SUSPENZIJE KRISTALA BORAKSA U  
KRISTALIZATORU SA *SBT* MIJEŠALOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARMEN MATELJAK**

**Matični broj: 1072**

**Split, srpanj 2019.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**UTJECAJ ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA POSTIZANJE  
STANJA POTPUNE SUSPENZIJE KRISTALA BORAKSA U  
KRISTALIZATORU SA *SBT* MIJEŠALOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARMEN MATELJAK**

**Matični broj: 1072**

**Split, srpanj 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

**INFLUENCE OF ULTRASONIC IRRADIATION ON COMPLETE  
SUSPENSION STATE OF BORAX IN CRYSTALLIZER EQUIPPED  
BY *SBT* IMPELLER**

**BACHELOR THESIS**

**KARMEN MATELJAK**

**Parent number: 1072**

**Split, July 2019.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet  
Preddiplomski studij kemijske tehnologije  
Smjer: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

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

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

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

### UTJECAJ ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA POSTIZANJE STANJA POTPUNE SUSPENZIJE KRISTALA BORAKSA U KRISTALIZATORU SA SBT MIJEŠALOM

Karmen Mateljak, 1072

**Sažetak:** Cilj rada bio je ispitati utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraks) u kristalizatoru sa SBT miješalom. Određivanje minimalne brzine vrtnje miješala za postizanje stanje potpune suspenzije,  $N_{JS}$ , uz i bez primjene ultrazvuka provedeno je na laboratorijskom šaržnom kristalizatoru u kojem je volumen suspenzije iznosio  $2.6 \text{ dm}^3$ , uz primjenu Zwieteringova kriterija "1s". Ispitivanja su provedena s tri različita promjera radijalnog SBT miješala i pri četiri različite amplitude jakosti ultrazvuka ( $A = 20 - 40\%$ ). Eksperimentalni rezultati ukazuju da primjena ultrazvuka smanjuje vrijednost  $N_{JS}$  u ispitivanom reaktorskom sustavu. Međutim, sugerira se korištenje manjih amplituda jakosti ultrazvuka ( $A = 20\%$ ) s obzirom na to da daljnjim povećanjem intenziteta ultrazvuka vrijednosti  $N_{JS}$  se dodatno ne smanjuju, dok se ukupni utrošak snage miješanja značajno povećava. Za ispitivanu geometriju šaržnog kristalizatora te ispitivanu koncentraciju i određenu veličinu kristala boraksa izvedena je korelacijska jednadžba koja povezuje vrijednosti  $N_{JS}$  sa amplitudom jakosti ultrazvuka i simpleksa ( $D/T$ ).

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, SBT miješalo, ultrazvuk, stanje potpune suspenzije, utrošak snage miješanja.

**Rad sadrži:** 72 stranice, 31 sliku, 1 tablicu, 33 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 22. srpnja 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

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology**  
**Undergraduate study of Chemical Technology**  
**Orientation:** Chemical Engineering

**Scientific area:** Technical Sciences  
**Scientific field:** Chemical Engineering  
**Thesis subject was approved** by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 19 of November 23, 2018.

**Mentor:** Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.  
**Technical assistance:** Marija Ćosić, PhD, Associate prof.

### INFLUENCE OF ULTRASONIC IRRADIATION ON COMPLETE SUSPENSION STATE OF BORAX IN CRYSTALLIZER EQUIPPED BY SBT IMPELLER

Karmen Mateljak, 1072

**Abstract:** The aim of this research was to examine the influence of the ultrasound on the state of complete suspension of the sodium tetraborate decahydrate (borax) crystals in the crystallizer with SBT impeller. Determination of minimal impeller speed required to achieve a state of complete suspension,  $N_{JS}$ , with or without the ultrasound, was conducted in the laboratory scale batch crystallizer with a suspension volume of  $2.6 \text{ dm}^3$ , using Zwietering's criterion "1s". The tests were carried out at three different diameters of the radial SBT impeller and at four different amplitudes of the ultrasound ( $A = 20 - 40\%$ ). Experimental results showed that ultrasonic irradiation reduces the value of  $N_{JS}$  in the examined reactor system. Nevertheless, it is suggested to use lower amplitudes of the ultrasound  $A = (20\%)$  since with the increase of the ultrasound intensity  $N_{JS}$  is not additionally reduced, while total power consumption of mixing is significantly increased. For the examined geometry of the batch crystallizer, the concentration and size of the borax crystals, an equation which correlates the  $N_{JS}$  value with the ultrasound amplitude and simplex ( $D/T$ ) was derived.

**Keywords:** batch crystallization, SBT impeller, ultrasound, state of complete suspension, power consumption.

**Thesis contains:** 72 pages, 31 figures, 1 table, 33 references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:**

- |                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| 1. Maja Kliškić, PhD, Full prof.     | chair person |
| 2. Marija Ćosić, PhD, Associate prof | member       |
| 3. Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.   | supervisor   |

**Defence date:** July 22<sup>th</sup>, 2019

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

*Rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod vodstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića i uz pomoć izv. prof. dr. sc. Marije Čosić, u razdoblju od 1. travnja do 21. lipnja 2019. godine.*



*Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na velikoj pomoći i vremenu koje mi je posvetio tijekom izrade ovog rada.*

*Također izražavam zahvalnost izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na savjetima i pruženoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.*

*Mojim roditeljima*

## ZADATAK

1. Sagledati utjecaj promjera radijalnog SBT miješala na minimalnu brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata u ispitivanom kristalizatoru. Ispitivanja provoditi s tri različita promjera miješala, odnosno tri različita simpleksa ( $D/T$ ).
2. Ispitati utjecaj intenziteta ultrazvuka na minimalnu brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa u kristalizatoru s mehaničkim miješanjem. Ispitivanja provoditi pri četiri različite amplitude jakosti ultrazvuka u području 20 - 40%.
3. Usporediti eksperimentalno određene vrijednosti kritičnih brzina vrtnje miješala,  $N_{JS}$ , bez i uz prisustvo ultrazvuka u kristalizatoru.
4. Odrediti korelacijsku jednadžbu koja za ispitivani sustav povezuje minimalnu brzinu vrtnje potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa s amplitudom jakosti ultrazvuka i promjerom SBT miješala.
5. Odrediti ukupan utrošak snage miješanja za analizirani sustav pri stanju potpune suspenzije boraksa, te usporediti utrošak snage uslijed mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja.

## SAŽETAK

Cilj rada bio je ispitati utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraks) u kristalizatoru sa SBT miješalom. Određivanje minimalne brzine vrtnje miješala za postizanje stanje potpune suspenzije,  $N_{JS}$ , uz i bez primjene ultrazvuka provedeno je na laboratorijskom šaržnom kristalizatoru u kojem je volumen suspenzije iznosio  $2.6 \text{ dm}^3$ , uz primjenu Zwieteringova kriterija "1s". Ispitivanja su provedena s tri različita promjera radijalnog SBT miješala i pri četiri različite amplitude jakosti ultrazvuka ( $A = 20 - 40\%$ ). Eksperimentalni rezultati ukazuju da primjena ultrazvuka smanjuje vrijednost  $N_{JS}$  u ispitivanom reaktorskom sustavu. Međutim, sugerira se korištenje manjih amplituda jakosti ultrazvuka ( $A = 20\%$ ) s obzirom na to da daljnjim povećanjem intenziteta ultrazvuka vrijednosti  $N_{JS}$  se dodatno ne smanjuju, dok se ukupni utrošak snage miješanja značajno povećava. Za ispitivanu geometriju šaržnog kristalizatora te ispitivanu koncentraciju i određenu veličinu kristala boraksa izvedena je korelacijska jednadžba koja povezuje vrijednosti  $N_{JS}$  sa amplitudom jakosti ultrazvuka i simpleksa ( $D/T$ ).

**Ključne riječi:** šaržna kristalizacija, SBT miješalo, ultrazvuk, stanje potpune suspenzije, utrošak snage miješanja.

## SUMMARY

The aim of this research was to examine the influence of the ultrasound on the state of complete suspension of the sodium tetraborate decahydrate (borax) crystals in the crystallizer with SBT impeller. Determination of minimal impeller speed required to achieve a state of complete suspension,  $N_{JS}$ , with or without the ultrasound, was conducted in the laboratory scale batch crystallizer with a suspension volume of  $2.6 \text{ dm}^3$ , using Zwietering's criterion "1s". The tests were carried out at three different diameters of the radial SBT impeller and at four different amplitudes of the ultrasound ( $A = 20 - 40\%$ ). Experimental results showed that ultrasonic irradiation reduces the value of  $N_{JS}$  in the examined reactor system. Nevertheless, it is suggested to use lower amplitudes of the ultrasound  $A = (20\%)$  since with the increasement of the ultrasound intensity  $N_{JS}$  is not additionally reduced, while total power consumption of mixing is significantly increased. For the examined geometry of the batch crystallizer, the concentration and size of the borax crystals, an equation which correlate the  $N_{JS}$  value with the ultrasound amplitude and simplex ( $D/T$ ) was derived.

**Keywords:** batch crystallization, SBT impeller, ultrasound, state of complete suspension, power consumption

# Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Miješanje u procesnom kemijskom inženjerstvu .....	3
1.1.1. Provedba operacije miješanja .....	5
1.1.2. Utrošak snage miješanja.....	10
1.2. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje) .....	14
1.3. Kristalizacija.....	22
1.3.1. Kristalizacija uz primjenu ultrazvuka (sonokristalizacija) .....	27
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	30
2.1. METODOLOGIJA .....	31
2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta .....	31
2.1.2. Provedba eksperimenta .....	34
2.2. REZULTATI RADA .....	39
2.2.1. Definiranje mase i mjerodavne veličine kristala boraksa pri utvrđivanju brzine vrtnje miješala za provedbu kristalizacije .....	39
2.2.2. Određivanje minimalne brzine vrtnje SBT miješala potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa, $N_{JS}$ , bez uporabe ultrazvuka.....	41
2.2.3. Određivanje vrijednosti $N_{JS}$ za kristale boraksa u ispitivanom kristalozatoru sa SBT miješalom uz uporabu ultrazvuka različitog intenziteta .....	43
2.2.4. Usporedba vrijednosti $N_{JS}$ bez i uz uporabu ultrazvuka za kristale boraksa u ispitivanom kristalozatoru sa SBT miješalom.....	46
2.2.5. Određivanje korelacijske jednadžbe između $N_{JS}$ , amplitude jakosti ultrazvuka i promjera SBT miješala.....	47
2.2.6. Privedena snaga miješanja i ultrazvuka pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa.....	51
3. RASPRAVA.....	55
4. ZAKLJUČCI.....	63
5. LITERATURA.....	66
6. SIMBOLI.....	70

## UVOD

Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito, tzv. suspendiranje, važan je segment brojnih procesa u kemijskom inženjerstvu. Suspendiranje se općenito primjenjuje kada se želi postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u sustavu, ubrzati kemijska reakcija između faza, te kada se želi intenzivirati prienos tvari i energije. Različiti procesi zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspenzije. Stanje potpune suspendiranosti postiže se u trenutku kada su sve čestice podignute s dna posude i nalaze se u stanju gibanja, pri čemu nijedna čestica ne ostaje duže od jedne ili dvije sekunde na dnu posude. Pri tom stanju kontaktna površina između čvrste i kapljevite faze je maksimalna što bitno utječe na sve prienosne pojave u sustavu. Tipičan primjer sustava čvrsto/kapljevito koji uključuje suspendiranje čvrstih čestica je proces kristalizacije. Ukoliko se kristalizacija provodi šaržnim postupkom s mehaničkim miješanjem, njezina učinkovitost znatno ovisi o načinu provedbe operacije miješanja. Miješanje u biti utječe na svaki stupanj kristalizacijskog procesa značajno determinirajući kinetiku nukleacije i rasta kristala, a time i karakteristike finalnog produkta.

U posljednje vrijeme, kao i u mnogim drugim procesima kemijske industrije, sagledava se mogućnost primjene ultrazvuka. Novija istraživanja su pokazala da se emitiranje ultrazvučnih valova u kristalizadoru može odraziti na prinos i svojstva produkta.

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraks) u kristalizadoru s različitim promjerima SBT miješala. Također će se sagledati kako se primjena ultrazvuka odražava na ukupan utrošak snage miješanja – veličinu vrlo bitnu pri dimenzioniranju i odabiru konfiguracije sustava za miješanje.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. Miješanje u procesnom kemijskom inženjerstvu

Miješanje je jedna od najzastupljenijih jediničnih operacija u kemijskom inženjerstvu. Ta se operacija u pravilu koristi u heterogenim sustavima tj. kada je potrebno iz dvije ili više tvari dobiti smjesu s novim svojstvima, kada se želi ubrzati kemijska reakcija, proces otapanja, pospješiti proces kristalizacije, te omogućiti što intenzivniji prijenos tvari i energije u sustavu. Općenito, miješanje se primjenjuje ako se u nekoj količini materijala želi uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijsko i/ili termičkom smislu. Ono se može provoditi kako u jednofaznim, tako i u višefaznim sustavima. Tipičan primjer provedbe miješanja u jednofaznim sustavima je homogenizacija mješljivih kapljevina. Ovaj, relativno jednostavan problem reduciranja razlike u koncentracijama do prihvatljive razine, postaje složeniji u slučajevima veće razlike u viskoznosti i gustoći kapljevina koje se miješaju. Problemi se mogu javiti i u slučajevima ako je jedna od kapljevina zastupljena u znatno manjoj količini u odnosu na drugu, te u koliko se u sustavu odvija kemijska reakcija.

Ako su u nekom procesu prisutne dvije nemješljive kapljevine tada se već govori o miješanju u višefaznim sustavima. Operacija miješanja tu ima za cilj uspostavljanje uvjeta pogodnih za što uspješniji prijenos tvari. Prestanak mehaničkog djelovanja tj. miješanja uzrokuje razdvajanje tretiranih kapljevina i izrazito smanjenje međufazne površine.

Primjer miješanja u dvofaznim sustavima je i miješanje čvrstih čestica u kapljevini tzv. suspendiranje. Miješanje u ovom slučaju sprječava stvaranje nakupina čvrstih čestica u sustavu, kao i njihovo taloženje, odnosno plutanje. Suspendiranje osigurava pogodne uvjete za prijenos tvari i uspješno provođenje kemijske reakcije.

Osim suspendiranja, u kemijskoj industriji se često može susresti miješanje u sustavima plin/kapljevina. Ta vrsta miješanja obuhvaća kontaktiranje plinova i kapljevina s ciljem disperzije plina u kontinuiranoj kapljevitoj fazi. Nastala međufazna površina pogoduje intenzivnijem prijenosu tvari u reakcijskom sustavu.

Miješanje u trofaznim sustavima je područje još uvijek nedovoljno ispitano i trenutno predstavlja veliki interes znanstvenih istraživanja<sup>(1,2)</sup>.

Kao specifičan primjer operacije miješanja može se navesti i miješanje čvrstih čestica tzv. suhih nasipina. Ona se provodi bez prisustva fluida. Miješanje nasipina prisutno je u cijelom nizu tradicionalnih, ali i novih tehnologija. Obično se odvija šaržno, ali u novije vrijeme javlja se veliki interes i za kontinuirana postrojenja.

### 1.1.1. Provedba operacije miješanja

U većini slučajeva operacija miješanja se provodi mehaničkim uzgibavanjem u posebno dimenzioniranim posudama. Razumijevanje toka mase koja se miješa u posudi za miješanje osnova je za izbor i dimenzioniranje opreme za miješanje. Različiti oblici gibanja mase koja se miješa čine tzv. mehanizam miješanja. Mehanizmi miješanja se prikazuju u odnosu na laminarni i turbulentni režim strujanja, budući se hidrodinamičke karakteristike tih režima izrazito razlikuju.

Laminaran (slojevit) režim strujanja se javlja pri nižim brzinama vrtnje miješala ( $Re_m < 10$ ) gdje se molekule fluida kreću u pravilnim paralelnim slojevima koji se međusobno ne miješaju, a sile inercije brzo nestaju. Ovaj režim strujanja isto se povezuje s vrlo viskoznom kapljevina kod kojih također dolazi do brzog nestanka inercijske sile. Radi toga rotirajući radni element tj. miješalo mora zauzimati veći dio posude ukoliko se želi uspostaviti odgovarajuće gibanje ukupne mase. Uz površinu miješala koje rotira stvara se veliki gradijent brzina. Smična naprezanja nastoje u tom području elemente kapljevine deformirati i istegnuti, pri čemu se oni kontinuirano stanjuju i izdužuju. Tako dolazi do smanjenja razlike koncentracije između elementa kapljevine uslijed, sada ubrzane, molekulske difuzije.

U praktičnim slučajevima gdje je viskoznost kapljevine manja od 10 mPas, tok ukupne mase fluida uzrokovan rotacijom miješala u posudi je turbulentan ( $Re_m > 1000$ ). U ovakvim slučajevima se gubi slojevitost koja je prisutna kod laminarnog režima strujanja, a gibanje fluida postaje kaotično iz razloga što su prijenos topline i količine gibanja poboljšani. Inercijske sile omogućuju cirkulaciju kapljevine u posudi, a neposredno uz miješalo postiže se maksimalna vrtložna difuzija. U ovom slučaju miješanjem se stvaraju znatno veće brzine strujanja kapljevine nego pri laminarnom strujanju. Kako je i molekularna difuzija tada brža nego kod viskoznih fluida, cjelokupan proces je, sve do molekularne razine, brži nego pri laminarnom strujanju.

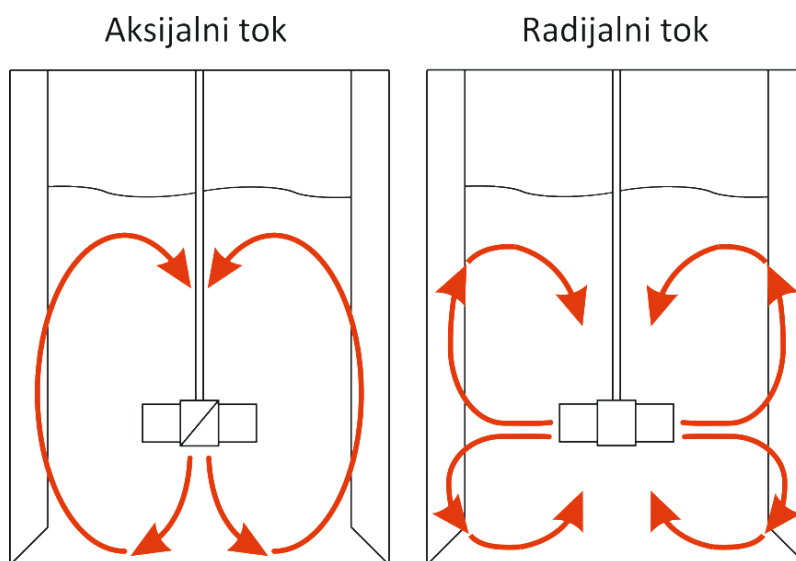
Međutim, ponekad je intenzitet miješanja takav da se miješajući sustav nalazi u tzv. prijelaznom području gdje se mogu zapaziti utjecaji laminarnog i turbulentnog strujanja.

Uspješnost provođenja operacije miješanja ovisi o nekoliko osnovnih čimbenika. Na prvom je mjestu oblik posude u kojoj se provodi miješanje. Geometrija posude i njene dimenzije mogu znatno utjecati na izbor miješala i na način provođenja postupka miješanja. Posuda mora imati takav oblik da osigurava najpovoljnije strujanje mase koja se miješa. Tim oblikom potrebno je spriječiti stvaranje tzv. "mrtvih zona", odnosno područja u kojima su strujanje i efekt miješanja osjetno reducirani.

Pri intenzivnijem miješanju kapljevine dolazi do nepoželjne pojave nastanka vira u masi koja se miješa. Vrtlog dovodi do pojave površinske aeracije koja osjetno umanjuje učinkovitost miješanja. Da bi se spriječila ta pojava ugrađuju se uz unutarnju stjenku posude tzv. razbijala vrtloga. Njihove uobičajene dimenzije su  $R_V = (0.1 - 0.12)T$ . Posebnu pozornost potrebno je usmjeriti na izvedbu dijela razbijala koji se nalazi uz dno posude, kako se nepravilnom izvedbom tog dijela ne bi ometala cirkulacija kapljevine u posudi za miješanje.

Ipak jedan od najbitnijih zadataka pri izvedbi uređaja za miješanje je pravilan odabir miješala. Postoje dva osnovna tipa cirkulacije kapljevine u posudi za miješanje - aksijalno i radijalno (*slika 1*) i oni znatno olakšavaju svrstavanja miješala u homologne, geometrijski slične serije (*tablica 1*).

Miješala koja uvjetuju aksijalno strujanje, stvaraju tok kapljevine paralelan s osovinom. Naime, dio mase kapljevine struji niz osovinu miješala, dok uzlazni dio struji uz stjenku posude (*slika 1a*). Takvi tipovi miješala primjenjuju se u sustavima gdje se zahtjeva intenzivna cirkulacija fluida<sup>(3)</sup>.



**Slika 1.** a) aksijalan i b) radijalan tok kapljevine u posudi za miješanje.

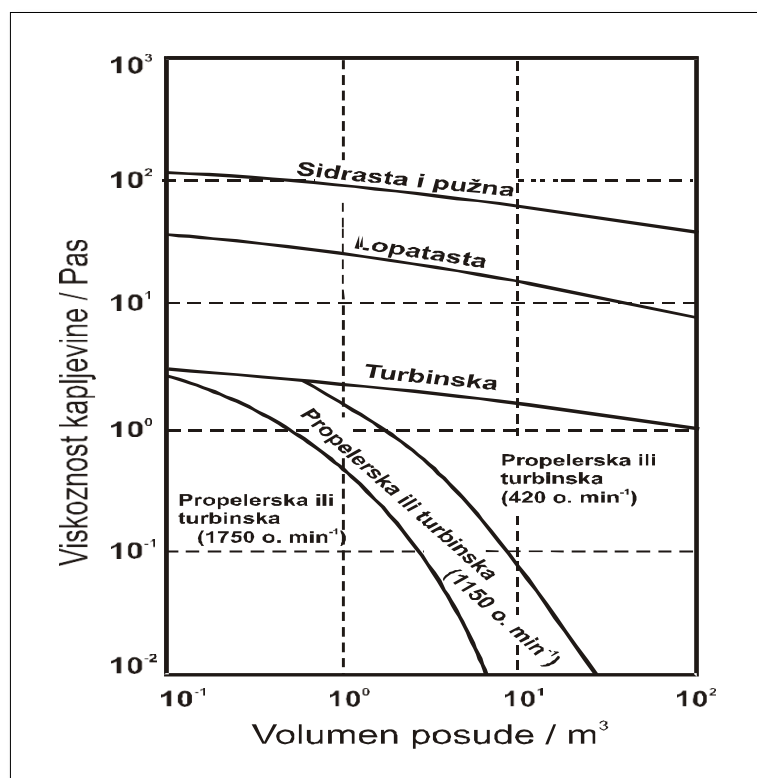
Miješala za radijalno strujanje kapljevine "izbacuju" kapljevinu velikom brzinom prema stijenci posude gdje se tok dijeli na dvije struje (*slika 1b*). Dio kapljevine struji prema površini, a dio prema dnu posude, odakle ponovno dopijeva u os vrtnje.

Aksijalnim i radijalnim gibanjem mase kapljevine odvija se tzv. makroskopsko miješanje. Unutar mase kapljevine istodobno se provodi i miješanje na mikroskopskoj razini, kao posljedica turbulencije proizvedene djelovanjem miješala i razbijala vrtloga. Makroskopsko miješanje je bitno za dobivanje homogenih smjesa mješljivih kapljevina, a mikroskopsko miješanje odlučujuće je za prijenosne pojave kontrolirane unutarnjim trenjem fluida. Primijenjeni tip miješala ovisi prvenstveno o zahtjevima miješanja, te posebno o veličini posude i viskoznosti kapljevine<sup>(4)</sup>.

**Tabela 1. Osnovni tipovi miješala.**

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

Pri odabiru miješala neophodno je poznavati volumen posude tj. kapljevine koja se miješa kao i njezinu viskoznosti. Odnos tih dviju veličina se koristi u inženjerskim priručnicima kao "vodič" pri odabiru miješala, a primjer takvog vodiča prikazan je na *slici 2*.



**Slika 2.** Kriterij odabira miješala za određenu namjenu.

### 1.1.2. Utrošak snage miješanja

Određivanje utroška snage za pogon miješala jedan je od osnovnih čimbenika pri dimenzioniranju uređaja za miješanje, odnosno pri odabiru vrste miješala (5,6).

Eksperimentalno je utvrđeno da utrošak snaga miješanja ovisi o sljedećim varijablama:

- brzini vrtnje miješala,  $N$  ( $\text{o. min}^{-1}$ ),
- vremenu miješanja,  $t$  (min),
- gustoći kapljevine,  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ),
- viskoznosti kapljevine,  $\mu$  (Pa s),
- gravitacijskom ubrzanju,  $g$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ),
- geometrijskim dimenzijama posude i miješala tzv. dimenzijskim simpleksima :

$$S_1 = \frac{H}{D}; \quad S_2 = \frac{T}{D}; \quad S_3 = \frac{c}{D}.$$

Stoga se snaga miješanja može prikazati kao funkcija tih varijabli:

$$E/t = P = f(N, D, \rho, \mu, S_1, S_2, S_3) \quad (1)$$

Dimenzijskom analizom dobivena je ovisnost:

$$Eu_m = f(Re_m, Fr_m, S_1, S_2, S_3) \quad (2)$$

gdje  $Eu_m$ ,  $Re_m$  i  $Fr_m$  predstavljaju bezdimenzijske modificirane značajke koje se uvode zbog kružnog gibanja fluida.



*Modificirana Reynoldsova značajka*,  $Re_m$ , je bezdimenzijska veličina koja predstavlja omjer sile inercije i sile trenja, a definira vrstu strujanja u hidrodinamičkom sustavu. U slučaju miješanja fluida ona poprima oblik:

$$Re_m = \frac{v \cdot L \cdot \rho}{\mu} = \frac{D \cdot \pi \cdot N \cdot D \cdot \rho}{\mu} = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} \quad (3)$$

Karakteristična linearna veličina,  $L$ , je u ovom slučaju promjer miješala,  $D$ , a kao brzina figurira obodna brzina.

*Modificirana Eulerova značajka*,  $Eu_m$ , predstavlja bezdimenzijski odnos tlačne sile i sile inercije. Njen modificiran oblik se u slučaju miješanja prikazuje na sljedeći način:

$$Eu_m = N_p = \frac{P}{\rho \cdot N^3 \cdot D^5} \quad (4)$$

Modificirana Eulerova značajka obično se naziva i značajkom snage miješanja.

Zbog strujanja kapljevine i u vertikalnom smjeru prilikom miješanja, u obzir se mora uzeti i utjecaj sile gravitacije koja je izražena *modificiranom Froudovom značajkom*:

$$Fr_m = \frac{F_i}{F_g} = \frac{v^2}{L \cdot g} = \frac{(D \cdot \pi \cdot N)^2}{D \cdot g} = \frac{N^2 \cdot D}{g} \quad (5)$$

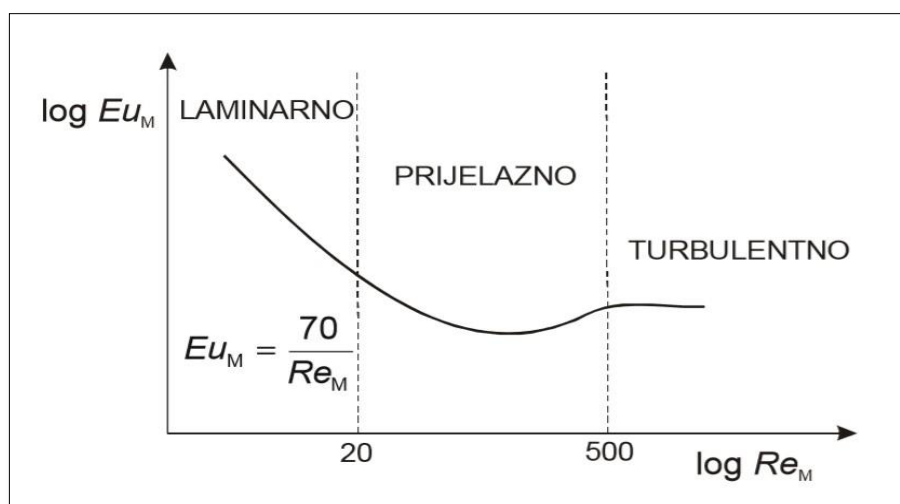
Bezdimenzijska korelacijska jednadžba za strujanje fluida u miješalici se može prikazati kao:

$$Eu_m = k \cdot Re_m^a \cdot Fr_m^b \quad (6)$$

Ukoliko miješalica ima razbijala vrtloga, ne dolazi do stvaranja vrtloga, i u tom slučaju  $b = 0$ , a *jednadžba* (6) poprima oblik:

$$Eu_m = k \cdot Re_m^a \quad (7)$$

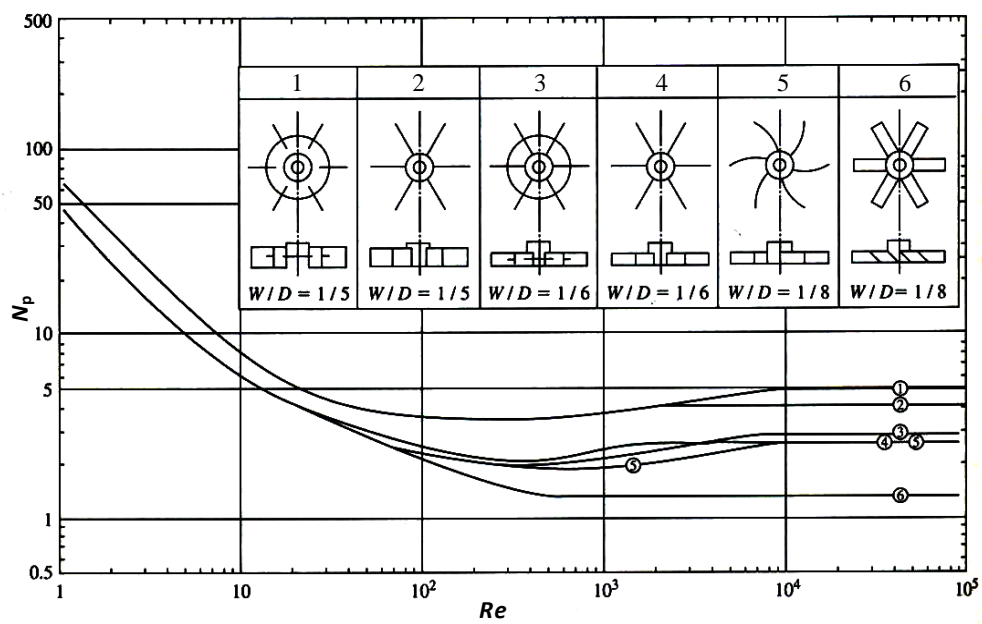
Grafički prikaz *izraza* (7) predstavlja tzv. krivulju snage (*slici* 4).



**Slika 3.** Opći izgled krivulje snage.

Za različite geometrijske karakteristike miješalice postoje odgovarajuće funkcionalne ovisnosti. Ukoliko se u literaturi ne može pronaći krivulja koja odgovara određenoj geometriji posuda/miješalo, tada je potrebno provesti eksperimentalna mjerenja i "konstruirati" krivulju za tu geometriju.

Primjeri krivulja snage za različite geometrije turbinskih miješala prikazane su na *slici* 4.



**Slika 4.** Krivulje snage za različite geometrije turbinskih miješala.

## 1.2. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje)

Suspendiranje čvrstih čestica u kapljevitoj fazi je važan segment brojnih procesa u kemijskom inženjerstvu. Primjeri takvih procesa su kristalizacija, polimerizacija, bio-fermentacija, procesi otapanja, suspendiranja ionsko izmjenjivačkih smola, heterogeni katalitički procesi itd. Iz navedenih primjera može se zaključiti da čvrste čestice mogu biti direktno podvrgnute određenim fizikalnim i kemijskim promjenama, ali čvrsta faza može biti prisutna u sustavu kao element koji ne sudjeluje direktno u kemijskoj reakciji (npr. katalizator).

Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito se općenito primjenjuje kada se želi postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u sustavu, ubrzati kemijska reakcija između faza, te kada se želi pospješiti proces otapanja i nastajanja određenog produkta.

S obzirom na razliku gustoća čvrste i kapljevite faze početna pozicija čvrstih čestica, prije početka miješanja, može biti dno posude za miješanje ili površina kapljevite faze. Općenito, razlikujemo sedimentirajuće ( $\rho_L < \rho_C$ ) i plutajuće ( $\rho_L > \rho_C$ ) čestice. Ukoliko je riječ o plutajućim česticama, tada se pri procesu miješanja zahtijeva "ugradnja" tih čestica s površine u osnovnu masu kapljevine s ciljem homogenizacije sustava. No, većina industrijskih procesa sa suspendirajućim česticama se odnosi na sedimentirajuće čestice i u tom slučaju osnovni zadatak miješanja je podizanje čestica s dna posude i njihovo dovođenje u stanje neprestanog gibanja<sup>(7)</sup>.

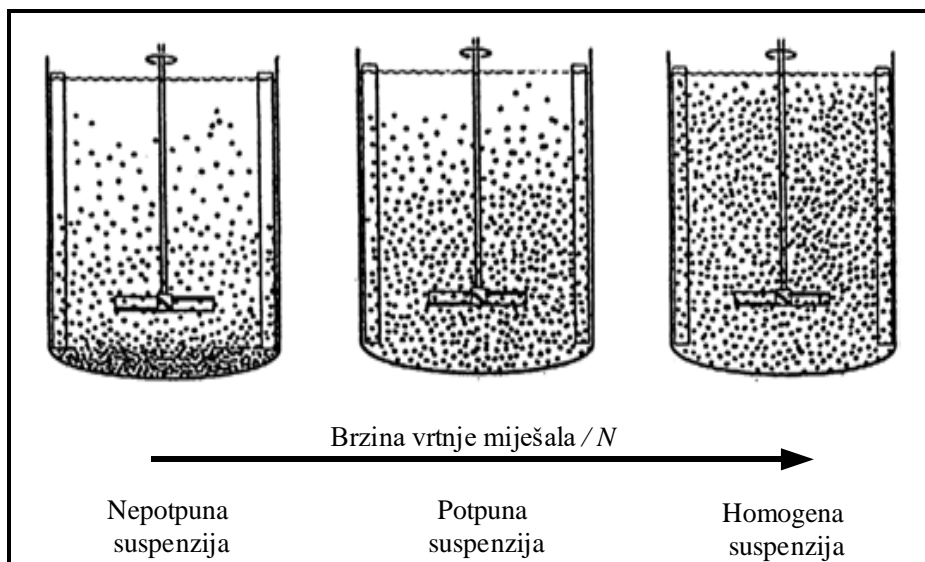
Pri postupku suspendiranja primjenjuju se miješalice raznih geometrija, međutim, najučinkovitijom se ipak pokazala konfiguracija poznata kao standardna Rushtonova konfiguracija u kojoj je visina stupca kapljevine jednaka promjeru posude za miješanje  $H = T$ . Posuda ravnog ili zdjelastog dna sadrži četiri razbijala virova  $R_V = (0.1 - 0.12)T$  koja su prilagođena obliku dna posude s ciljem da se spriječi stvaranje nakupina čestica. Promjer miješala koji se preporučuje pri procesu suspendiranja jednak je 1/3 promjera posude za miješanje.

Kao miješala koriste se ona koja uzrokuju aksijalni tok kapljevine, usmjeren prema dnu posude, ostvarujući pri tome dobru cirkulaciju suspenzije u posudi<sup>(8,9)</sup>.

Različiti industrijski procesi zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspenzije. U većini slučajeva zadovoljavajuće je da su sve čestice suspendirane u kapljevini, odnosno da je cijela njihova površina u kontaktu s kapljevinom. U tom slučaju vrijednost Reynoldsove značajke obično je veća od  $2 \cdot 10^4$  te takve sustave smatramo turbulentnim.

Ovisno o stanju suspendiranih čestica razlikuju se<sup>(10-12)</sup>:

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



**Slika 5.** Stanja suspenzije.

- *Stanje nepotpune suspenzije*

Stanje nepotpune suspenzije karakterizira prisutnost mirujućih nakupina čestica ili pak nakupina koje se periodički ponavljaju na dnu posude za miješanje. Bitno je da sadržaj tih nakupina ne raste s vremenom. Ovo stanje može biti značajno s praktičnog aspekta kada prijenos tvari u sustavu čvrsto/kapljevito nije primarno kontrolirajući proces, te ukoliko reakcija nije egzotermna. U takvim se slučajevima mogu značajno umanjiti utrošci energije pri miješanju.

- *Stanje potpune suspenzije*

Stanje potpune suspenzije postiže se u trenutku kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude, a plutajuće uklonjene s površine kontinuirane faze. Pri tome se čestice ne zadržavaju na dnu posude, odnosno na površini kapljevine, duže od nekoliko sekundi. To stanje odgovara brzini vrtnje miješala,  $N_{JS}$ , pri kojoj je cjelokupna površina čestica u kontaktu s kapljevino. Stoga je ovo stanje iznimno važno kod operacija u kojima je prisutan prijenos tvari i energije. Eksperimentalno je dokazano da brzina prijenosa tvari u sustavu čvrsto/kapljevito raste relativno brzo s porastom brzine miješanja, ali samo do točke koja odgovara stanju potpune suspenzije. Daljnjim povećanjem brzine miješanja, brzina prijenosa tvari neznatno se povećava, dok vrijednost utrošene snage povećava se proporcionalno s  $N^3$ . Takav proces nije ekonomičan i zato je bitno prepoznati stanje potpune suspenzije.

Postoje različiti kriteriji, odnosno metode za definiranje stanja potpune suspenzije. Najčešće su tzv. vizualne metode. Prema Zwieteringu stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica postiže se kod brzine vrtnje miješala pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. To je tzv. kriterij "1s" ili "2s".

Kao rezultat eksperimentalnih ispitivanja i dimenzijske analize Zwietering daje analitički izraz ovisnosti te brzine i radnih parametara<sup>(10)</sup>:

$$N_{JS} = \frac{S \cdot d_p^{0.2} \cdot \mu_L^{0.1} \cdot (g \cdot \Delta\rho)^{0.45} \cdot \omega_p^{0.13}}{\rho_L^{0.55} \cdot D^{0.85}} \quad (8)$$

gdje je:

$S$  - funkcija geometrijskih karakteristika sustav, ( $l$ ),

$d_p$  - promjer čestice (m),

$\mu_L$  - viskoznost kapljevine (Pas),

$g$  - gravitacijsko ubrzanje ( $m^2 s^{-1}$ )

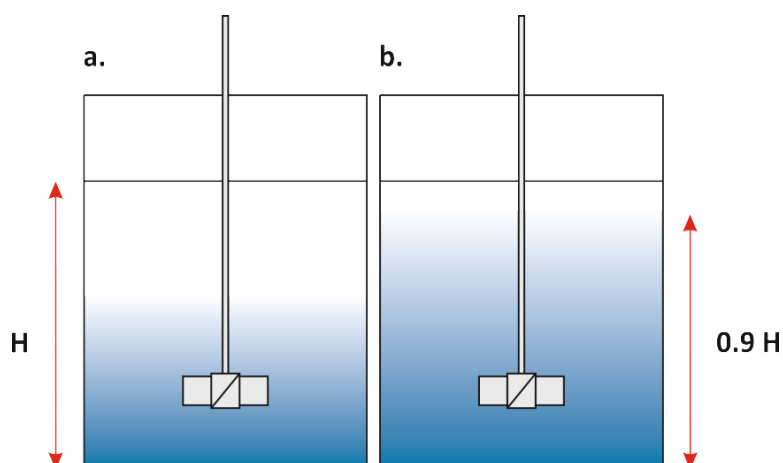
$\Delta\rho$  - razlika gustoća čestice i kapljevine ( $kg m^{-3}$ ),

$\omega_p$  - maseni postotak čestica (%),

$\rho_L$  - gustoća kapljevine ( $kg m^{-3}$ ),

$D$  - promjer miješala (m).

Nedostatak ovog kriterija je ograničenje na promatranje samo dna posude, bez utvrđivanja stanja u njenim ostalim dijelovima. Zbog tog nedostatka, Einkenkel i Mersmann<sup>(13)</sup> predlažu metodu mjerenja visine suspendiranog sloja, tj. međupovršine kapljevina/suspenzija. Stanje potpune suspenzije u tom slučaju je postignuto ako visina međupovršine jednaka  $0.9 H$ .



**Slika 6.** Kriteriji za određivanje stanja potpune suspenzije a. Zwieteringov kriterij b. kriterij  $0.9H$ .

Za određivanje  $N_{JS}$ , osim vizualnih metoda, koriste se i razne instrumentalne metode kao što su konduktometrijske, razne optičke i uzorkovanje. Određivanje brzine uključuje mjerenje lokalne koncentracije u masi ili uzimanje uzorka čvrstim česticama kroz stjenku reaktorskog sustava.

- *Stanje intermedijalne suspenzije*

Stanje intermedijalne suspenzije postignuto je ukoliko se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu posude, a plutajuće na površini kontinuirane faze, čak ni u kratkom periodu stanja potpune suspenzije. Prema svom karakteru ovo stanje se nalazi između stanja potpune i homogene suspenzije.

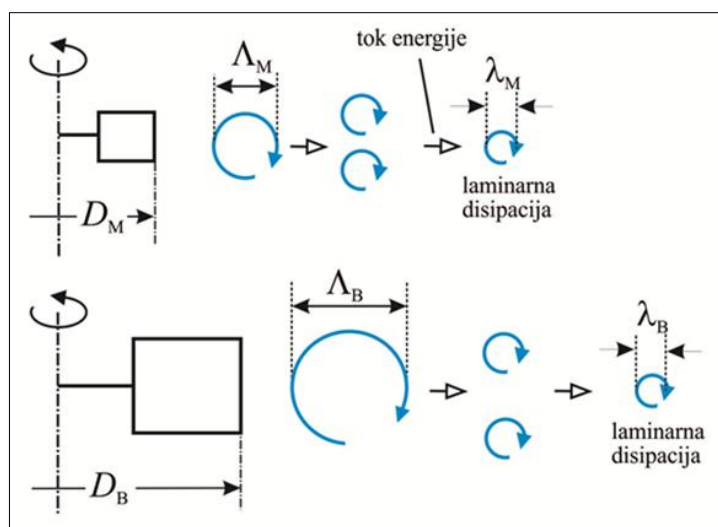


- *Stanje homogene suspenzije*

Suspenzija se smatra homogenom ukoliko su koncentracija i raspodjela veličina čvrstih čestica konstantne u cijelom prostoru posude za miješanje. Da bi se postiglo stanje homogene suspenzije potrebna je znatno veća brzina miješanja od  $N_{JS}$ , pa je i utrošena snaga veća. Radi se o graničnom stanju koje je vrlo teško realizirati.

U početnom trenutku suspendiranja sedimentirajuće čestice se nalaze istaložene na dnu posude, te ih je, kao prvo, potrebno podignuti s dna. Kada se čestice jednom podignu s dna, one moraju dalje biti dispergirane u osnovnoj masi kapljevine. Za podizanje čestica s dna odgovoran je tok kapljevine pri samom dnu posude, dok je za disperziju čestica odgovoran je glavni tok kapljevine (*slika 8*).

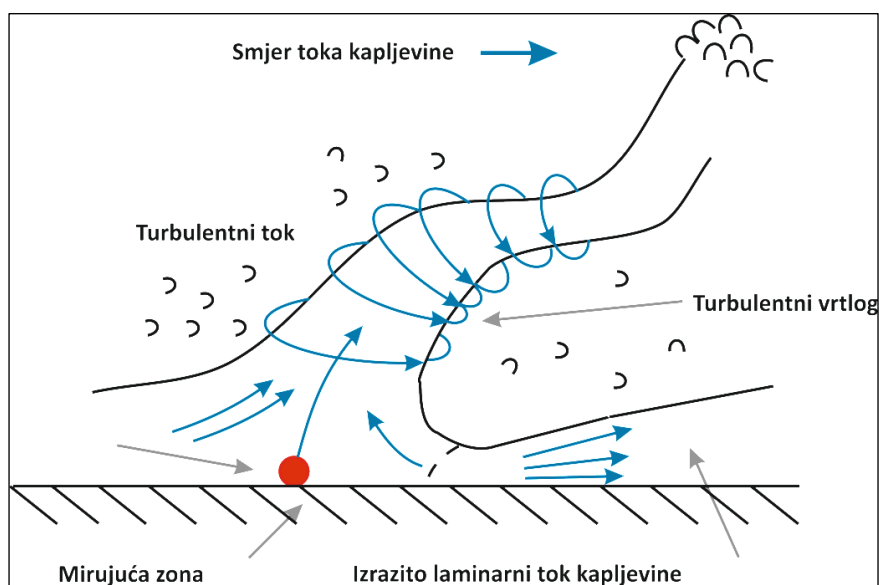
Utvrđeno je da je za postupak suspendiranja odgovorno makromjerilo turbulencije, odnosno primarni turbulentni vrtlozi kapljevine u kojoj se nalaze čestice. Prema teoriji turbulencije, miješalo uzrokuje nastajanje primarnih makro vrtloga, koji odgovaraju dimenziji miješala. Što je miješalo veće, promjer primarnog vrtloga je veći, a time i količina energije raspoložive za proces ugradnje čestice u osnovnu masu kapljevine. Primarni se vrtlozi vremenom pretvaraju u sve manje, i to isključivo zbog sila trenja u kapljevini. Ti najmanji vrtlozi nazivaju se mikro vrtlozima turbulencije. Kod miješanja suspenzija oni nisu sposobni da čestice podignu s dna posude, a pogotovo da održavaju određeni stupanj homogenosti suspenzije.



**Slika 7.** Mikro i makro mjerilo turbulencije.

Kao što je već i navedeno turbulentni tok kapljevine sadrži energijom bogate makrovtloge reda veličine miješala koji su izrazito anizotropni. Prenoseći svoju energiju nastaju mikro vrtlozi koji se smatraju izotropnima. Izotropni mikrovtlozi u inercijskom području ovise o energiji disipacije i kinematičkoj viskoznosti. Kada bi ti vrtlozi bili kontrolirajući parametar za suspendiranje čvrstih čestice, tada bi se moglo očekivati da su svi tipovi miješala podjednako učinkoviti pri suspendiranju. No, utvrđeno je da su pri suspendiranju potrebne različite energije disipacije tj. različiti utrošci snage miješanja po jedinici mase suspenzije za različite tipove miješala. Što znači da su veliki anizotropni vrtlozi, inače ovisni o geometriji miješajućeg sustava, primarni faktor pri suspendiranju čvrstih čestica. Dakle, može se zaključiti da je pri provođenju postupka suspendiranja potrebno posebnu pozornost posvetiti odgovarajućoj geometriji reaktorskog sustava<sup>(14)</sup>.

Baldi sa svojim suradnicima<sup>(15)</sup> smatra da čestice moraju biti zahvaćene turbulentnim vrtlozima kritične veličine  $\lambda_K$ , da bi bile suspendirane. Ta veličina mora biti veličine reda čestica jer inače manji vrtlozi nemaju dovoljno energije da bi se postiglo suspendiranje. Niža frekvencija pristizanja odgovarajućih vrtloga također smanjuje vjerojatnost zahvaćanja i podizanja čestica s dna.



**Slika 8.** Shematski prikaz djelovanja turbulentnog vrtloga pri dnu posude.

### 1.3. Kristalizacija

Kristalizacija je separacijski proces koji se primjenjuje u svrhu izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Primjenjuje se u kemijskoj i srodnim industrijama s ciljem dobivanja produkta točno željenih karakteristika tj. određene raspodjele veličina kristala, željene čistoće i oblika samih kristala. Osnovne prednosti procesa su mogućnost njegove provedbe pri nižim temperaturama, mala potrošnja energije i mogućnost dobivanja konačnog produkta visoke čistoće.

Pokretačka sila procesa kristalizacije je prezasićenost otopine. Ona predstavlja količinu otopljene soli koja je veća od ravnotežne (maksimalne) količine soli koja se može otopiti u određenom volumenu otapala pri nekoj temperaturi.

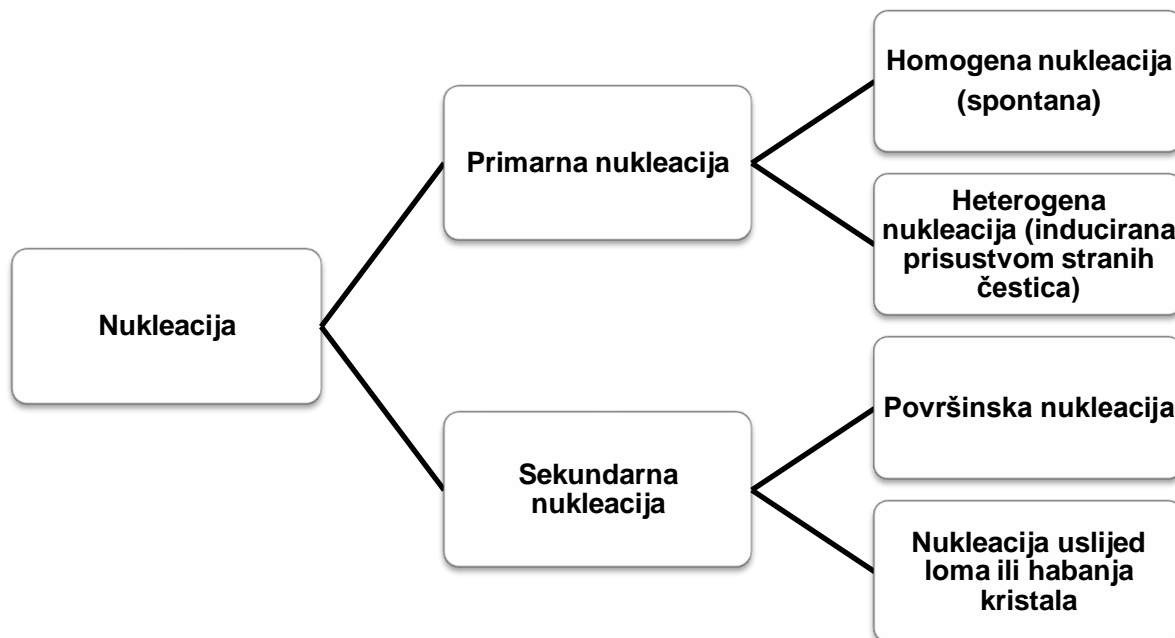
S obzirom na način na koji se postiže prezasićenost razlikujemo nekoliko vrsta kristalizacija<sup>(16)</sup>:

- kristalizacija hlađenjem matične otopine,
- kristalizacija isparavanjem otapala,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- kristalizacija uz kemijsku reakciju tzv. precipitacija itd.

Svaki proces kristalizacije odvija se kroz nekoliko faza. Danas je prihvaćena Nielsenova shema kristalizacijskih procesa čiji je osnovni princip prikazan na slici 10<sup>(17)</sup>. Prema njoj proces kristalizacije započinje nukleacijom u prezasićenoj otopini.

S obzirom na mehanizam, nukleacija, se dijeli na primarnu i sekundarnu<sup>(18)</sup>. Primarna nukleacija može biti homogena (stvaranje embrija u zasićenoj otopini) ili heterogena (ako čestica nečistoća koje se nalaze u otopini stvaranje nukleusa).

Sekundarna nukleacija se dijeli na površinsku nukleaciju (inducirana prisustvom kristala) i nukleaciju uslijed određenih lomova ili habanja kristala.

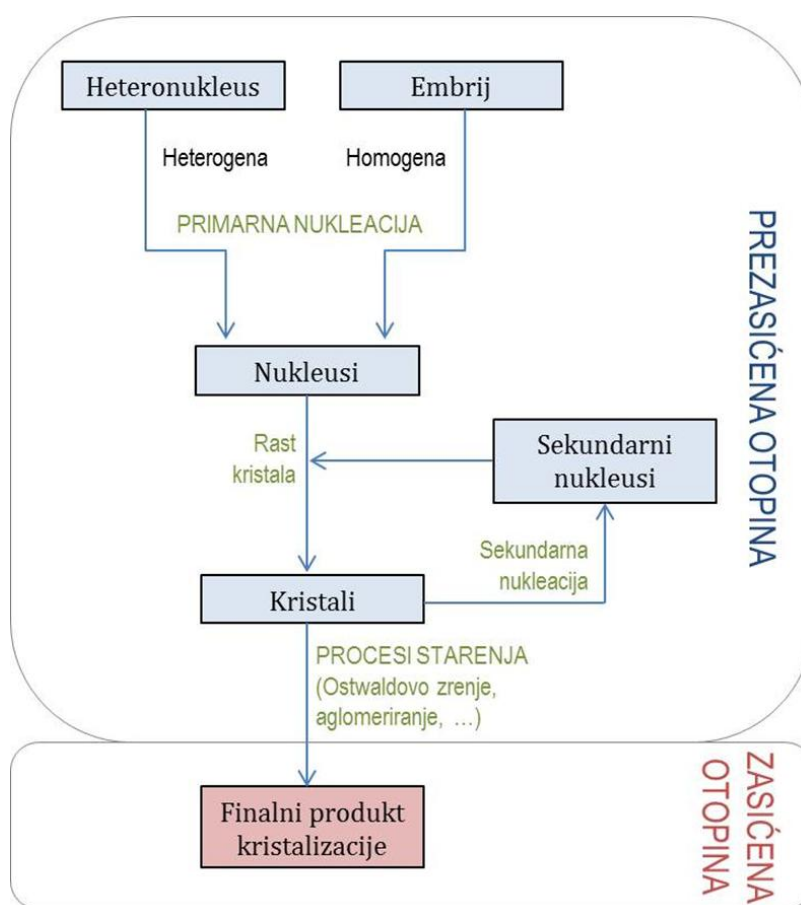


**Slika 9.** Osnovni mehanizmi nukleacije.

Kako se novonastali nukleusi i kristali nalaze u još uvijek prezasićenoj otopini dolazi do procesa rasta, a potom i starenja kristala. Rast kristala je rezultat niza procesa koji se zbivaju u otopini, tj. na određenoj udaljenosti od površine kristala. Proces u otopini (prijenos tvari difuzijom ili konvekcijom do površine) prethode procesima na površini kristala (adsorpcija iona ili molekula na površinu, njihova migracija, dehidratacija, stvaranje površinskih nukleusa i ugradnja konstituirajući jedinica u kristalnu rešetku). Najsporiji od navedenih procesa određuju ukupnu brzinu rasta kristala<sup>(19,20)</sup>.

Dok se nastali kristal nalazi u matičnoj otopini javlja se niz procesa koji uzrokuju dodatne promjene fizičkih i kemijskih svojstava dobivenih kristala koje rezultiraju smanjenjem slobodne energije sustava. Ovdje se ubrajaju rekristalizacija, dozrijevanje, agregiranje, aglomeriranje, koagulacija i inkludiranje kod kojeg

mali volumen otapala, zbog velike brzine kristalizacije, ostaje zarobljen u kristalnoj rešetki. Navedene promjene obuhvaćene su zajedničkim nazivom "starenje taloga". Starenje kristala se odvija dok se u sustavu ne postigne ravnotežno stanje, odnosno dok otopina ne prijeđe iz prezasićene u zasićenu otopinu, odnosno iz nestabilnog u stabilno stanje.



**Slika 10.** Nielsenova shema mehanizma kristalizacije.

Jedan od najbitnijih procesnih parametara kod procesa kristalizacije koji utječe na kinetiku nukleacije, a potom i kinetiku rasta kristala te na raspodjelu veličina finalnog kristalnog produkta je širina metastabilne zone<sup>(21-23)</sup>.

U tom metastabilnom području (područje *B-C* na slici 11), za određenu temperaturu, koncentracija otopine je viša od ravnotežne koncentracije, međutim još uvijek ne dolazi do pojave nukleacije. Nukleacija nastupa tek kada se daljnjim hlađenjem dođe u točku *C*, odnosno na granicu taloženja. U biti, širina metastabilne zone predstavlja razliku temperatura na granici topljivosti i granici taloženja. Obično se izražava maksimalno postignutim pothlađivanjem,  $\Delta T_{max}$  :

$$\Delta T_{max} = T_z - T_{met} \quad (8)$$

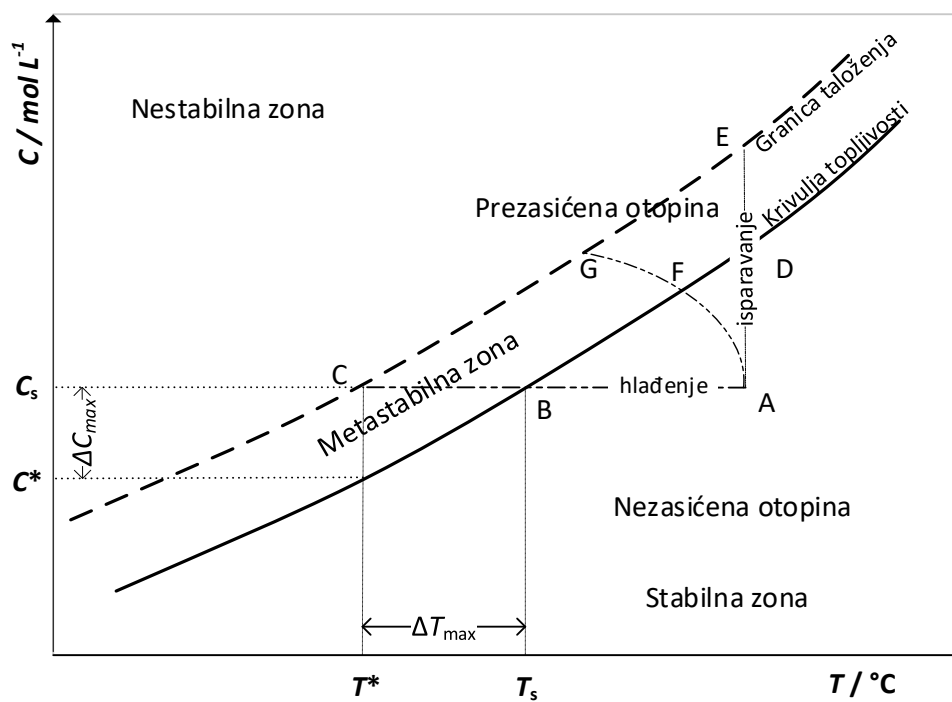
gdje je  $T_z$  temperatura zasićenja, a  $T_{met}$  temperatura na kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi.

Širina metastabilne zone može se izraziti i maksimalno postignutom prezasićenošću,  $\Delta c_{max}$  :

$$\Delta c_{max} = c_z - c_{met} \quad (9)$$

U izrazu (9)  $c_z$  predstavlja topljivost soli pri temperaturi zasićenja, dok je  $c_{met}$  topljivost soli pri temperaturi na kojoj se javljaju prvi vidljivi nukleusi.

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



**Slika 11.** Shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito.



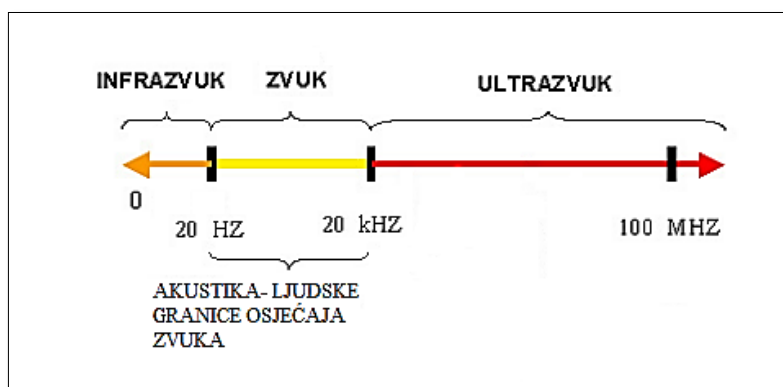
### 1.3.1. Kristalizacija uz primjenu ultrazvuka (sonokristalizacija)

Ultrazvukom nazivamo područje longitudinalnih titraja frekvencije iznad 20 000 Hz. Iako nema suštinske razlike između zvuka i ultrazvuka, činjenica da ultrazvučni valovi imaju višu frekvenciju titranja daju ultrazvuku posebna svojstva. Temeljno svojstvo po kojem se ultrazvuk razlikuje od zvuka je njegovo gotovo pravocrtno prostiranje. Zvuk se širi u svim smjerovima u obliku kuglastih valova, dok se ultrazvuk može usmjeriti u određenom pravcu.

U prirodi se ultrazvuk pojavljuje uz zvučne valove, a umjetno se može proizvesti ultrazvučnim generatorima, odnosno pretvaračima drugih oblika energije (električne i mehaničke) u energiju ultrazvučnih valova i to pomoću piezoelektričnih, elektrostrikcijskih, mehaničkih ili elektrostatičkih, odnosno elektrodinamičkih pretvarača.

Ultrazvučni valovi se mogu rasprostirati na četiri različita načina u ovisnosti o načinu titranja čestica i to kao longitudinalni val, transverzalni val, površinski val i kod vrlo tankih metala kao tzv. pločasti val (eng. *plate wave*). Kod longitudinalnih valova čestice titraju u smjeru širenja vala, dok se kod transverzalnih valova čestice gibaju okomito na smjer širenja vala. Brzine širenja zvučnih valova se bitno razlikuju u različitim materijalima i značajno ovisi o svojstvima materijala i temperaturi<sup>(24–26)</sup>.

Najčešće frekvencijsko područje uporabe ultrazvuka je između 20 kHz i 10 MHz, a kod testiranja materijala najčešće se koriste frekvencije između 50 kHz i 10 MHz. U zraku, duljine ultrazvučnih valova iznose do 0,5  $\mu\text{m}$  dok u kapljevina i čvrstim tijelima iznose od 2 do 6  $\mu\text{m}$  zbog bržeg širenja valova.



**Slika 12.** Frekvencijska područja zvuka.

Činjenica da ultrazvuk iste jakosti ima znatno veću energiju i snagu od zvuka predstavlja osnovu korištenja ultrazvuka u industriji, medicini i drugim područjima. Razvitkom tehnologije ultrazvučni sustavi su pronašli svoju primjenu u izrazito različitim industrijskim granama. Neke od njegovih primjena su: ispitivanje homogenosti materijala, medicinska dijagnostika, mjerenje dubine mora, navigacija, mikro-masaža, uništavanje bakterija, stvaranje finih emulzija, bušenje itd.

U koliko se ultrazvuk koristi kod kristalizacijskog procesa, u tom slučaju upotrebljava se termin - sonokristalizacija. Iako je već davne 1927. godine Alfred L. Loomis otkrio neobične utjecaje djelovanja ultrazvuka na kristalizaciju, to je relativno nova tehnika koja bilježi značajan rast tek u posljednjih dvadesetak godina. Razlog sve veće njene primjene leži u tome da je primjenom ultrazvuka moguće kontrolirati stupanj nukleacije i rasta kristala<sup>(27-29)</sup>.

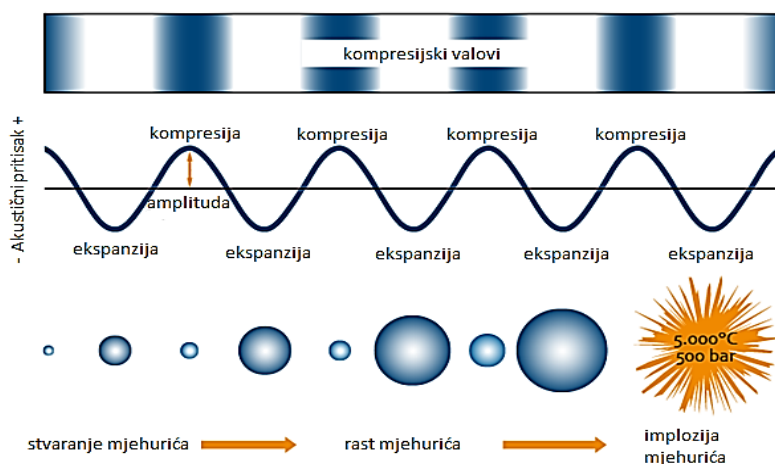
Mehanizam djelovanja ultrazvuka na kristalizaciju nije moguće precizno objasniti, no iz većine radova može se zaključiti da utjecaj ultrazvuka nije zbog longitudinalnog širenja ultrazvučnih valova, već zbog pojave kavitacijskih struktura. Ultrazvučni valovi visokog intenziteta uzrokuju razdvajanje molekula unutar medija te za vrijeme smanjene gustoće vala (eng. *rarefaction phase*) nastaju vrlo male šupljine u kapljevinu. Ove šupljine postaju mjehurići ispunjeni vodenom parom ili plinom te dolazi do njihovog rasta (eng. *extension phase*), a

potom i sakupljaju u tzv. fazi kompresije (eng. *compression phase*) sve dok se ne rasprsnu. Ta pojava se naziva kavitacijom (slika 13).

Mehanizam sonokristalizacije danas se vrlo često objašnjava pomoću tzv. teorije žarišne točke (eng. *hot spot*). Te točke nastaju uslijed akumulacije kinetičke energije prilikom pucanja tj. urušavanje kavitacijskih struktura ili pak uslijed brzog hlađenja koje nakon toga slijede. Naime, lokalne temperature prilikom pucanja kavitacijskih struktura dosežu vrijednosti i do 5000 K u plinskoj, odnosno 2000 K u kapljevitoj fazi. Brzina hlađenja u tim žarišnim točkama može biti reda veličine  $10^9 \text{ K s}^{-1}$  što ima značajnu ulogu u lokaliziranom porastu prezasićenosti matične otopine, a time i na pojavu nukleacije.

Sljedeći mehanizam kojim se vrlo često objašnjava princip sonokristalizacije temelji se na činjenici da tlačni valovi, uzrokovani pucanjem kavitacijskih struktura, kreiraju područja visokih tlakova. Za tvari čija topljivost se smanjuje s tlakom ova pojava može prouzrokovati područja lokalne prezasićenosti koja će dovesti do nukleacije.

U svakom slučaju, sonokristalizacija je danas predmet znanstvenog interesa brojnih istraživača procesa kristalizacije.



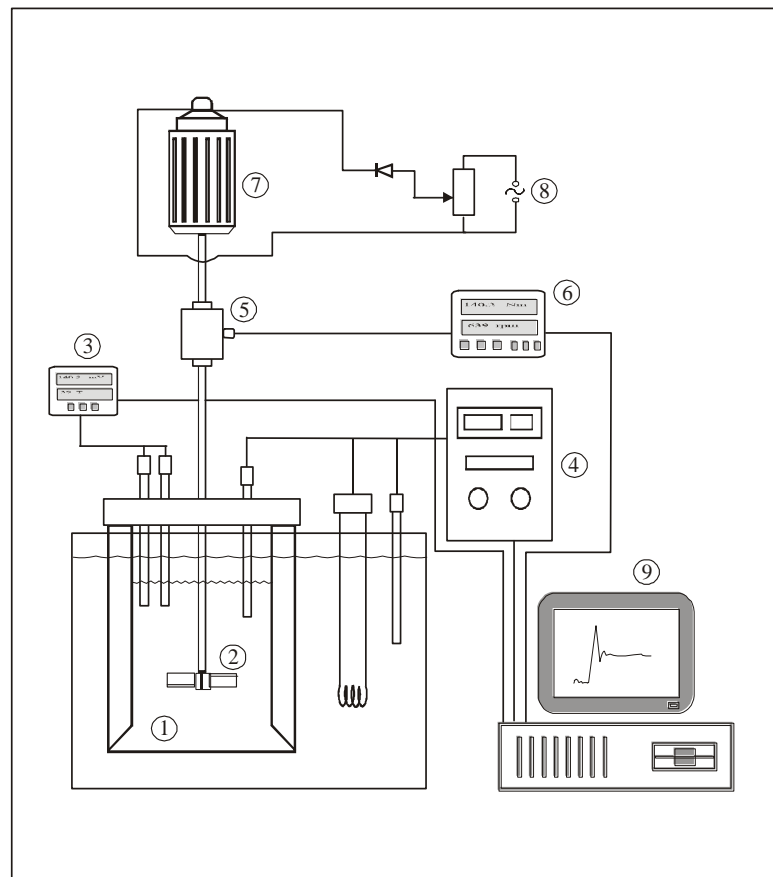
**Slika 13.** Prikaz ultrazvučne kavitacije<sup>(30)</sup>.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. METODOLOGIJA

### 2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

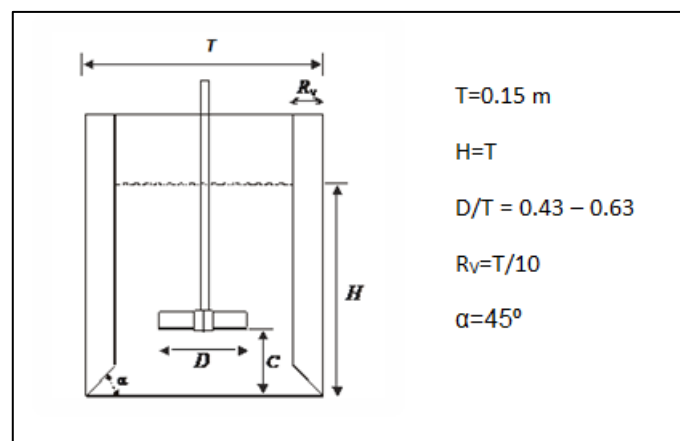
Određivanje minimalne brzine miješanja kojom se osigurava u reaktorskom sustavu stanje potpune suspenzije,  $N_{JS}$ , uz i bez primjene ultrazvuka provedeno je na aparaturi za šaržnu kristalizaciju postupkom kontroliranog hlađenja prikazanoj na slici 14.



**Slika 14.** Aparatura za provedbu eksperimenta.

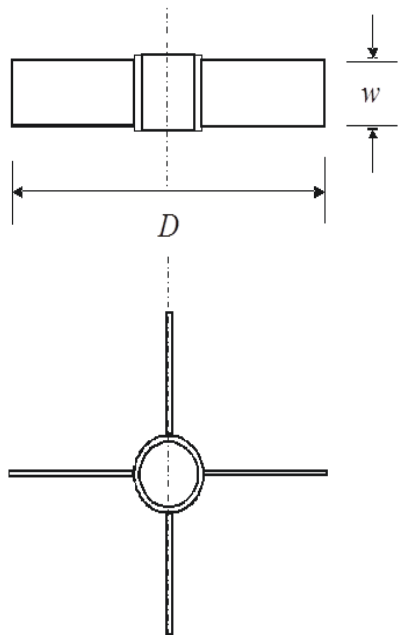
(1. kristalizator, 2. miješalo, 3. sustav za mjerenje koncentracije ili turbimetar, 4. uređaj za termostatiranje, 5. osjetilo zakretnog momenta, 6. mjerilo zakretnog momenta, 7. elektromotor, 8. sustav za reguliranje brzine vrtnje miješala, 9. računalo)

Određivanje vrijednosti  $N_{jS}$  provodilo se u staklenom kristalizatoru, promjera  $T = 0.15 \text{ m}$ , što je omogućavalo vizualno praćenje stanja ispitivane suspenzije boraksa. Visina stupca zasićene otopine boraksa na sobnoj temperaturi ( $T = 21^\circ\text{C}$ ) bila je istovjetna promjeru kristalizatora ( $H = T$ ), tako da je ukupni volumen suspenzije iznosio  $2,6 \text{ dm}^3$ . Kristalizator je sadržavao četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_v = T/10$ ) postavljenih pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenke reaktorske posude. Dno razbijala virova bilo je izvedeno pod kutom od  $45^\circ$  čime je pospješeno cirkuliranje suspenzije u blizini dna kristalizatora i izbjegnuto stvaranje nakupina kristala, tzv. "mrtvih zona", u tom području. Udaljenost korištenih SBT miješala od dna posude iznosilo je uvijek  $1/3$  visine stupca suspenzije ( $c = 1/3 H$ ). Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora prikazane su na slici 15.



**Slika 15.** Osnove geometrijske karakteristike kristalizatora.

Miješanje suspenzije provodilo se uz uporabu radijalnog turbinskog miješala sa četiri ravne lopatice (tzv. SBT miješalo; eng. *Straight blade turbine*) čije su geometrijske karakteristike prikazane na slici 16. Tijekom rada korištena su tri različita promjera tog miješala, pri čemu su simpleksi ( $D/T$ ) imali sljedeće vrijednosti: 0.43, 0.53 i 0.63.



<b>Tip miješala</b>	<i>Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama</i>
<b>Engleski naziv</b>	<i>Straight blade turbine</i>
<b>Kratica korištena u radu</b>	<i>SBT</i>
<b>Tok kapljevine u reaktoru</b>	<i>Radijalan</i>
<b>Broj lopatica miješala</b>	4
<b>Promjer miješala, D (m)</b>	0.065, 0.080, 0.095
<b>Nagib miješala u odnosu na horizontalnu os, <math>\beta</math></b>	90°
<b>Širina lopatica miješala, w</b>	0.19 D

**Slika 16.** Geometrijske karakteristike primijenjenog radijalnog turbinskog miješala.

Brzina vrtnje miješala podešavana je pomoću miješalice tipa *Lightnin LabMaster*. Taj tip miješalice posjeduje osjetilo i mjerilo zakretnog momenta što omogućava kontinuirano praćenje i utroška snage SBT miješala.

Utjecaj ultrazvuka na vrijednost  $N_{JS}$  analiziran je primjenom ultrazvučnog homogenizatora tipa *Hielscher UP 400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 Hz. Udaljenost ultrazvučne sonde od površine suspenzije iznosila je 0.33 H. Dužina korištene titanske sonde tipa Sonotrode S24d22D, iznosila je 0.1 m, dok joj je promjer bio 0.022 m.

## 2.1.2. Provedba eksperimenta

S ciljem sagledavanja utjecaja ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru sa SBT miješalom sva ispitivanja provedena su na prethodnoj prikazanoj aparaturi (*slika 14*). Detaljan postupak provedbe eksperimenata opisan je u daljnjem dijelu rada.

### ▪ Priprema zasićene otopine boraksa

Zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata tehničke čistoće (99.9%) u ultračistoj vodi ( $\kappa = 0.054 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) pri sobnoj temperaturi od 21°C. Masa dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara njenoj topljivosti pri zadanoj temperaturi kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom. Pripravljena otopine se miješala pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od  $300 \text{ min}^{-1}$  do ustaljena vodljivosti otopine.

Tako pripravljena zasićena otopina je filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje. Kako bi se izbjeglo pothlađivanje otopine, odnosno moguća pojava nukleacije, tijekom filtracije filtrat se zagrijao nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja.

### ▪ Utvrđivanje mjerodavne mase i veličine kristala boraksa neophodne pri određivanju vrijednosti $N_{JS}$

Masa kristala koji su unijeti u prethodno u prethodno pripravljenu zasićenu otopinu boraksa predstavlja masu soli koja bi teorijski iskristalizirala prilikom hlađenja zasićene otopine boraksa od 30°C do 10°C ( $m_s$ ). Ova masa određena je iz podataka topljivosti soli prema izrazu:

$$m_s = V \cdot (c_0 - c_f) \cdot M_s \quad (10)$$

gdje je:



$V$  - volumen matične otopine ( $\text{dm}^3$ ),

$c_0$  - koncentracija zasićene otopine pri početnoj temperaturi procesa ( $\text{mol dm}^{-3}$ ),

$c_f$  – koncentracija zasićene otopine pri završnoj temperaturi procesa ( $\text{mol dm}^{-3}$ ),

$M_S$  - molarna masa kristalizirajuće soli ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

Kako bi određivanje vrijednosti  $N_{jS}$  bilo što pouzdanije, za eksperimente je korištena srednja veličina najzastupljenije frakcije kristala dobivena u prethodno izvršenim šaržnim kristalizacijama boraksa. Te kristalizacije su bile provedene također postupkom hlađenja zasićene otopine i to od  $30^\circ\text{C}$  do  $10^\circ\text{C}$ .

Kristali boraksa, prethodno sušeni na sobnoj temperaturi, su podvrgnuti granulometrijskoj analizi prosijavanjem kako bi se sagledala raspodjela njihovih veličina.

Prosijavanje je provedeno na seriji standardiziranih sita otvora očica od 45 do  $300 \mu\text{m}$  uz uporabu tresilice tipa *Retsch AS 200* (slika 17). Prosijavanje se vršilo u trajanju od 20 minuta, pri amplitudi trešnje od 3 mm.



**Slika 17.** Aparatura za određivanje granulometrijske analize prosijavanjem.

Rezultati granulometrijske analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele definirane izrazom:

$$q_3 = \frac{m(x_i)}{m_{uk} \Delta x_i} \quad (11)$$

gdje je:

$m(x_i)$  - masa kristala finoće  $x_i$  (kg),

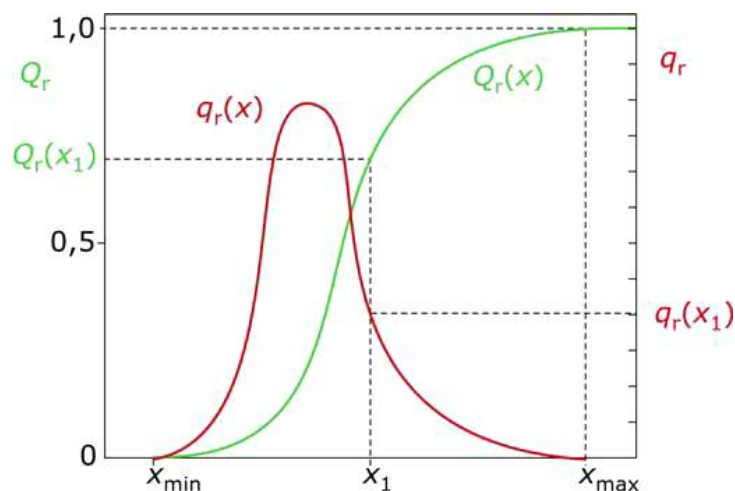
$m_{uk}$  - ukupna masa uzorka (kg),

$\Delta x_i$  – interval veličina dvaju susjednih sita ( $\mu\text{m}$ ).

Za prikaz raspodjele veličina kristala boraksa korištena je i kumulativna funkcija raspodjele  $Q_3(x_i)$  koje ukazuju na udio čestica u uzorku manjih od oznake finoće  $x_i$ :

$$Q_3(x_i) = \sum_{i=1}^n \frac{m(x_i)}{m_{uk}} \quad (12)$$

Opći oblici navedenih funkcija prikazani su na slici 18.



**Slika 18.** Funkcija gustoće raspodjele  $q_r(x_i)$  i kumulativna funkcija raspodjele  $Q_r(x_i)$ .

- **Određivanje vrijednosti  $N_{JS}$  bez i uz nazočnost ultrazvuka**

Brzina vrtnje miješala pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije, tj. pri kojoj se suspendiraju i najveći kristali očekivanog produkta određivana je vizualnom metodom koju je definirao Zwietering. Po toj metodi stanje potpune suspenzije postiže se pri brzini miješanja,  $N_{JS}$ , pri kojoj ni jedna od nazočnih čvrstih čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 sekunde. S obzirom na subjektivnost ove vizualne metode sva mjerenja su izvršena deset puta, da bi se potom izračunala srednja vrijednost mjerene veličine. Isti kriteriji korišten je pri određivanju  $N_{JS}$  uz i bez nazočnosti ultrazvuka.

Pri korištenju ultrazvučne sonde, kritična brzina miješanja  $N_{JS}$  određivana je pri četiri različite amplitude jakosti ultrazvuka ( $A = 20, 25, 30$  i  $40\%$ ) i to za svaki korišteni promjer SBT miješala.

▪ **Određivanje utroška snage miješanja i snage ultrazvuka pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa**

U sustavu s mehaničkim miješanjem, bez primjene ultrazvuka, utrošak snage miješanja određen je iz vrijednosti zakretnog momenta,  $F_{zm}$ , i kritične brzine miješanja  $N_{JS}$  :

$$P_{JS} = F_{zm} \cdot N_{JS} \cdot 2\pi \quad [J s^{-1} = W] \quad (13)$$

Privedena snaga uslijed ultrazvučnog djelovanja određena je iz tzv. osjetne topline koja je izračunata uz primjenu izraza:

$$P_{JS} = \frac{Q}{t} = m \cdot c_p \cdot (T_p - T_k) \quad [W] \quad (14)$$

gdje je:

$c_p$  – specifični toplinski kapacitet otopine ( $J kg^{-1} °C^{-1}$ ),

$T_p$  i  $T_k$  – početna i konačna temperatura otopine ( $°C$ ).

Sveukupni utrošak snage kod istovremene primjene ultrazvuka i mehaničkog miješanja predstavlja sumu *izraza* (13) i (14).

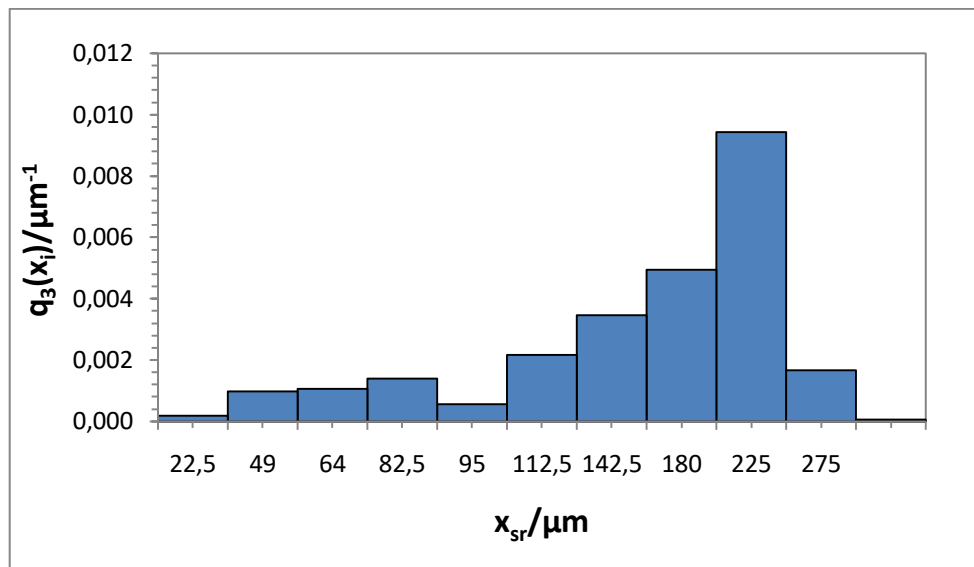
## 2.2. REZULTATI RADA

### 2.2.1. Definiranje mase i mjerodavne veličine kristala boraksa pri utvrđivanju brzine vrtnje miješala za provedbu kristalizacije

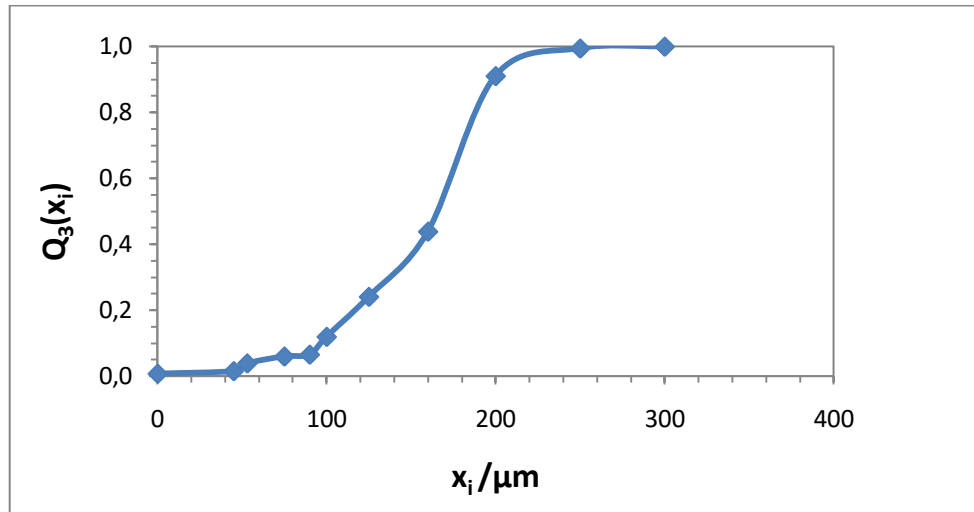
S obzirom na to da brzina vrtnje miješala kod procesa kristalizacije utječe na sve stupnjeve procesa neophodno je odrediti minimalnu brzinu vrtnje,  $N_{JS}$ , koja će u reaktorskom sustavu osigurati stanje potpune suspenzije. Ta veličina ovisi, između ostalog, i o koncentraciji čvrstih čestica koje je potrebno suspendirati, kao i o njihovoj veličini.

Masa kristala koja je podvrgnuta granulometrijskoj analizi s ciljem određivanja mjerodavne veličine kristala pri utvrđivanju  $N_{JS}$  predstavlja masu soli koja bi teorijski iskristalizirala postupkom hlađenja zasićene otopine boraksa od 30°C do 10°C u korištenom sustavu. Ta masa određena je *izrazom* (10).

Granulometrijsko određivanje provedeno je postupkom detaljno opisanim u *poglavlju* 2.1.2., dok su rezultati analize prikazani na *slikama* 19 i 20 kao funkcija gustoće raspodjele, odnosno kumulativna funkcija raspodjele.



**Slika 19.** Funkcija gustoće raspodjele kristala boraksa korištenih pri određivanju  $N_{JS}$ .



**Slika 20.** Kumulativna funkcija raspodjele kristala boraksa korištenih pri određivanju  $N_{JS}$ .

- Veličina kristala boraksa koja će se koristiti u daljnjim ispitivanjima je 225  $\mu m$ .
- Masa kristala boraksa koja će se koristiti u daljnjim ispitivanjima je 97,91 g.

### 2.2.2. Određivanje minimalne brzine vrtnje SBT miješala potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa, $N_{JS}$ , bez uporabe ultrazvuka

Nakon utvrđivanja mjerodavne mase (97,91 g) i veličine (225  $\mu\text{m}$ ) kristala boraksa u ispitivanom kristalizatoru sa SBT miješalom, izvršeno je određivanje vrijednosti  $N_{JS}$ . Stanje potpune suspenzije kristala određivano je primjenom kriterija "1s" tj. Zwieteringovom vizualnom metodom detaljno opisanom u *poglavlju 1.2.*

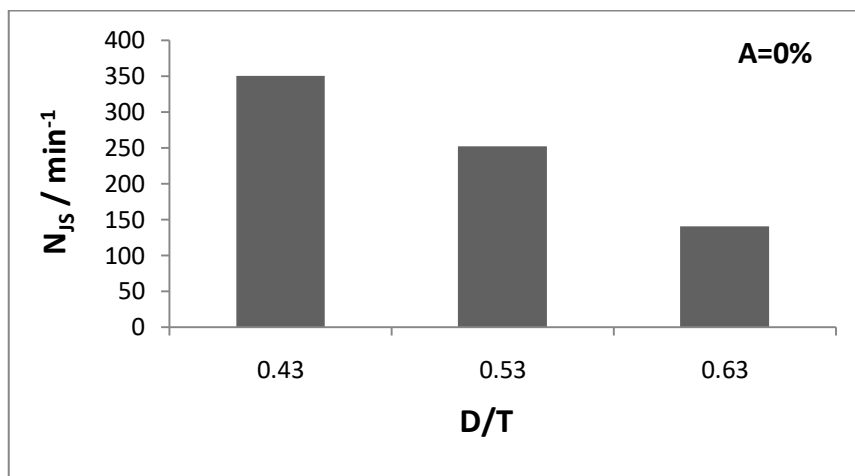
U prvom dijelu rada sagledao se utjecaj veličine SBT miješala na vrijednost  $N_{JS}$ , bez uporabe ultrazvuka. Pri istraživanjima korišteni su sljedeći promjeri SBT miješala:

$$D_1 = 0.065 \text{ m}; \quad D_1/T = 0.43,$$

$$D_2 = 0.080 \text{ m}; \quad D_2/T = 0.53,$$

$$D_3 = 0.095 \text{ m}; \quad D_3/T = 0.63.$$

Dobiveni rezultati prikazani su kao odnos simpleksa ( $D/T$ ) i vrijednosti  $N_{JS}$  (*slika 21*).



**Slika 21.** Minimalne brzine vrtnje SBT miješala različitih promjera potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa bez uporabe ultrazvuka.



### 2.2.3. Određivanje vrijednosti $N_{JS}$ za kristale boraksa u ispitivanom kristalizadoru sa SBT miješalom uz uporabu ultrazvuka različitog intenziteta

Ako se ultrazvuk primjenjuje uz mehaničko miješanje u kristalizadoru, to se definitivno mora odraziti na vrijednost minimalne brzine vrtnje korištenog SBT miješala potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa.

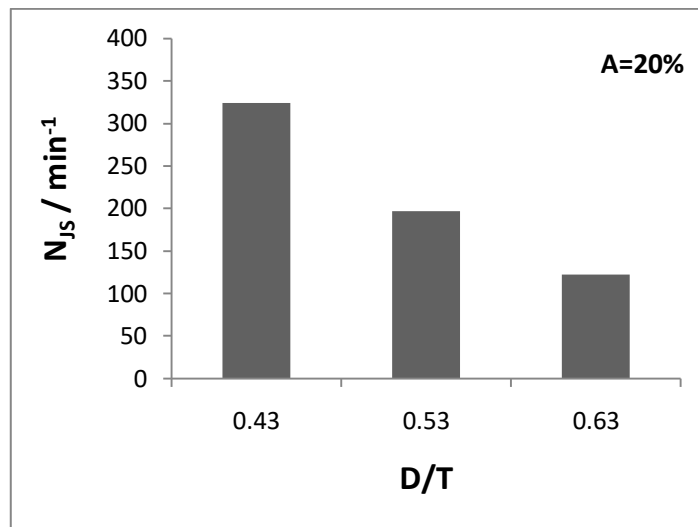
Četiri različite amplitude jakosti ultrazvuka ( $A = 20, 25, 30$  i  $40\%$ ) korištene su uz svaki ispitivani promjer SBT miješala. Promjeri SBT miješala bili su identični onima korištenim u prethodnim mjerenjima:

$$D_1 = 0.065 \text{ m}; \quad D_1/T = 0.43,$$

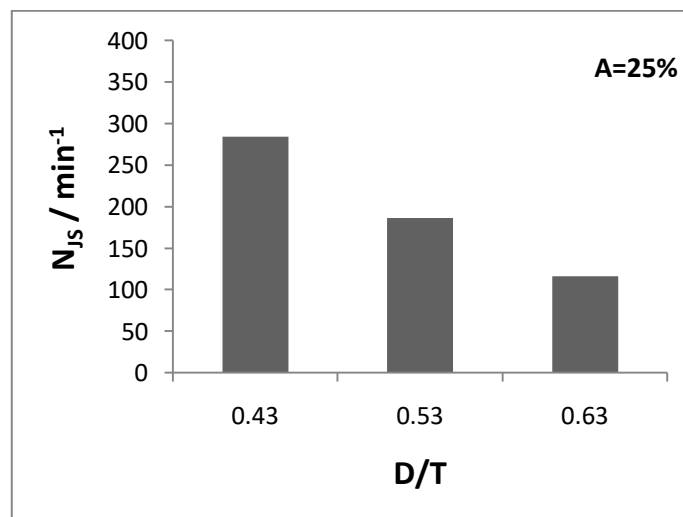
$$D_2 = 0.080 \text{ m}; \quad D_2/T = 0.53,$$

$$D_3 = 0.095 \text{ m}; \quad D_3/T = 0.63.$$

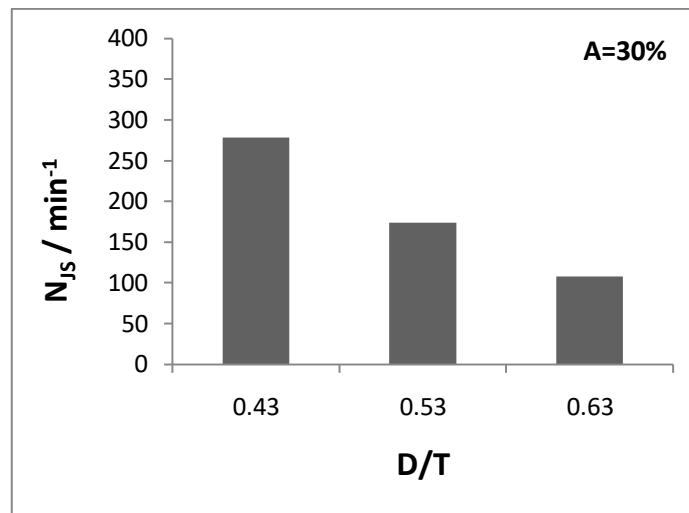
I u ovom slučaju vrijednosti  $N_{JS}$  određivani su Zwieteringovim kriterijem "1s", dok su rezultati mjerenja prikazani na slikama 22 – 25.



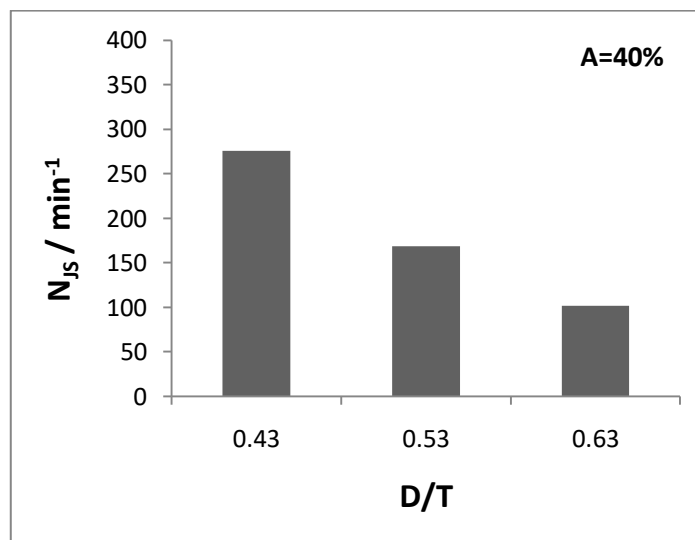
**Slika 22.** Minimalne brzine vrtnje SBT miješala različitih promjera potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa uz određeni intenzitet ultrazvuka ( $A=20\%$ ).



**Slika 23.** Minimalne brzine vrtnje SBT miješala različitih promjera potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa uz određeni intenzitet ultrazvuka ( $A=25\%$ ).

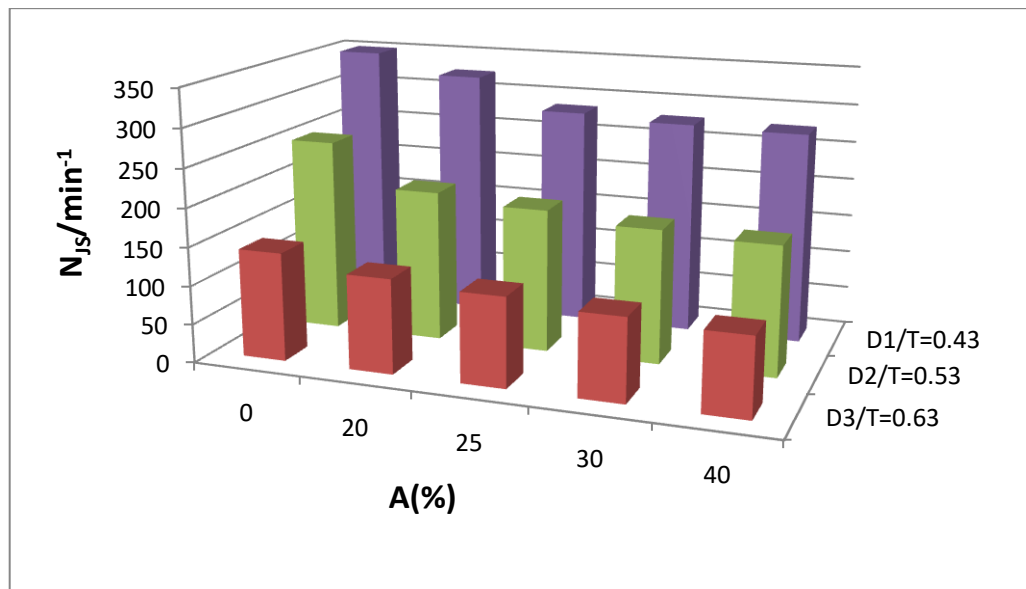


**Slika 24.** Minimalne brzine vrtnje SBT miješala različitih promjera potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa uz određeni intenzitet ultrazvuka ( $A=30\%$ ).



**Slika 25.** Minimalne brzine vrtnje SBT miješala različitih promjera potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa uz određeni intenzitet ultrazvuka ( $A=40\%$ ).

#### 2.2.4. Usporedba vrijednosti $N_{JS}$ bez i uz uporabu ultrazvuka za kristale boraksa u ispitivanom kristalizatoru sa SBT miješalom



**Slika 26.** Kritične brzine vrtnje SBT miješala u ovisnosti o promjeru miješala i primijenjenoj amplitudi jakosti ultrazvuka.

### 2.2.5. Određivanje korelacijske jednadžbe između $N_{JS}$ , amplitude jakosti ultrazvuka i promjera SBT miješala

Na temelju eksperimentalnih podataka prikazanih na *slikama* 21 – 25, određena je korelacijska jednadžba između analiziranih veličina. Rezultati su ukazali da vrijednost minimalne brzine vrtnje SBT miješala za postizanje stanja potpune suspenzije značajno ovisi o primijenjenom simpleksu ( $D/T$ ), kao i intenzitetu ultrazvuka izraženom amplitudom:

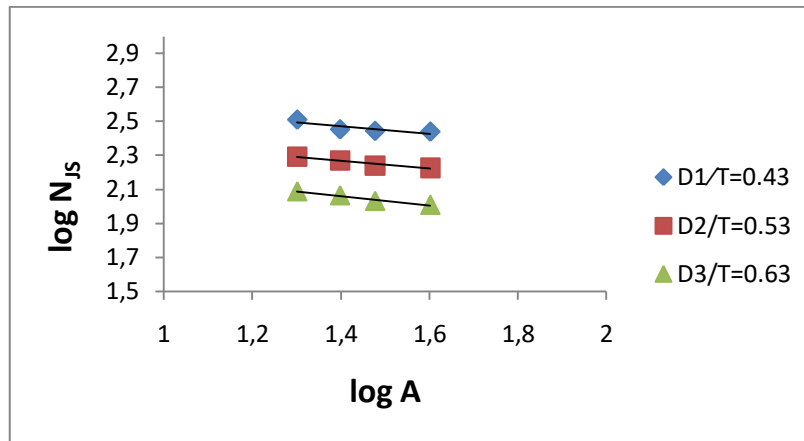
$$N_{JS} = f[A, (D/T)] \quad (15)$$

Eksponenti i koeficijent u korelacijskoj jednadžbi:

$$N_{JS} = a \cdot A^b \cdot (D/T)^c \quad (16)$$

određeni su uz uporabu eksperimentalno dobivenih vrijednosti.

Održavanjem konstantne vrijednosti ( $D/T$ ) određene su vrijednosti  $N_{JS}$  pri različitim intenzitetima ultrazvuka ( $A$ ) što je prikazano na *slici* 27.



**Slika 27.** Odnos vrijednosti  $N_{JS}$  i amplituda jakosti ultrazvuka pri konstantnim simpleksima ( $D/T$ ).

Korelacijske jednadžbe za ovaj slučaj, kada je ( $D/T$ ) održavan konstantnim, glase:

1.  $D/T = 0.43$  :  $\log N_{JS} = -0.22 \log A + 2.78$ ,
2.  $D/T = 0.53$  :  $\log N_{JS} = -0.23 \log A + 2.59$ ,
3.  $D/T = 0.63$  :  $\log N_{JS} = -0.27 \log A + 2.44$ .

Opći izraz navedenih jednadžbi može se napisati kao:

$$\log N_{JS} = b \cdot \log A + a_1 \quad (17)$$

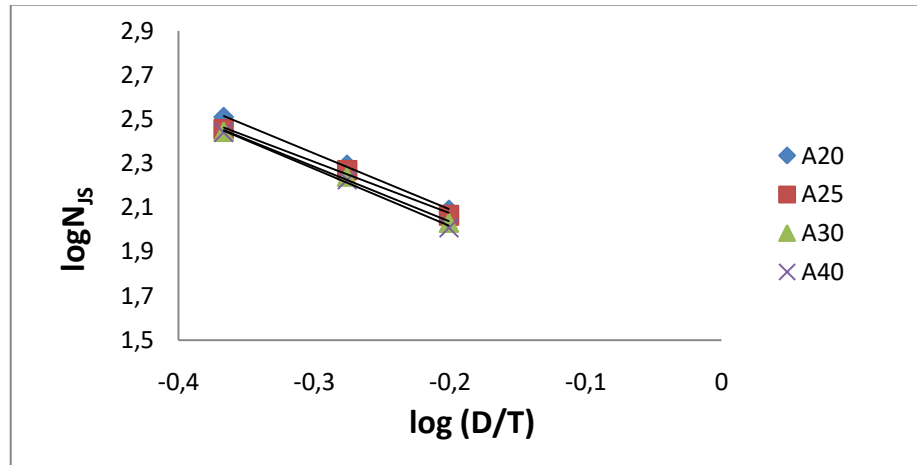
odnosno,

$$N_{JS} = a_1 \cdot A^b \quad (18)$$

Uzimajući srednju vrijednost dobivenih eksponenata, *jednadžba* (18) poprima oblik:

$$N_{JS} = a_1 \cdot A^{-0.24} \quad (19)$$

Potom se pri konstantnim vrijednostima amplituda jakosti ultrazvuka, a promjenjivim veličinama SBT miješala odredila ovisnost  $\log N_{JS} - \log(D/T)$  što je prikazano na slici 28.



**Slika 28.** Odnos vrijednosti  $N_{JS}$  i simpleksa ( $D/T$ ) pri konstantnim vrijednostima intenziteta ultrazvuka ( $A$ ).

Dobivene korelacijske jednadžbe između  $N_{JS}$  i simpleksa ( $D/T$ ) su sljedeće:

1. ( $A = 20\%$ ) :  $\log N_{JS} = -2.54 \log(D/T) + 1.58,$
2. ( $A = 25\%$ ) :  $\log N_{JS} = -2.33 \log(D/T) + 1.61,$
3. ( $A = 30\%$ ) :  $\log N_{JS} = -2.48 \log(D/T) + 1.54,$
4. ( $A = 40\%$ ) :  $\log N_{JS} = -2.59 \log(D/T) + 1.50.$

Uzimajući i ovdje srednju vrijednost dobivenih koeficijenata smjerova prikazanih pravaca, jednadžba ovisnosti  $N_{JS}$  o ( $D/T$ ) pri konstantnom  $A$  poprima oblik:

$$N_{JS} = a_2 \cdot (D/T)^{-2.49} \quad (20)$$

Tražena korelacijska jednadžba sada glasi:

$$N_{JS} = a \cdot A^{-0.24} \cdot (D/T)^{-2.49} \quad (21)$$

Koeficijent  $a$  iz navedene *jednadžbe* (21) se dobije korištenjem eksperimentalnih podataka za odgovarajuće vrijednosti  $A$  i  $(D/T)$ .

Konačan oblik tražene korelacijske jednadžbe glasi:

$$N_{JS} = 80.72 \cdot A^{-0.24} \cdot (D/T)^{-2.49} \quad [\text{min}^{-1}] \quad (22)$$

odnosno,

$$N_{JS} = 1.35 \cdot A^{-0.24} \cdot (D/T)^{-2.49} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (23)$$

Potrebno je naglasiti da su navedene korelacijske jednadžbe primjenjive isključivo za ispitivanu geometriju kristalizatora, te ispitivanu koncentraciju i navedenu veličinu kristala boraksa.

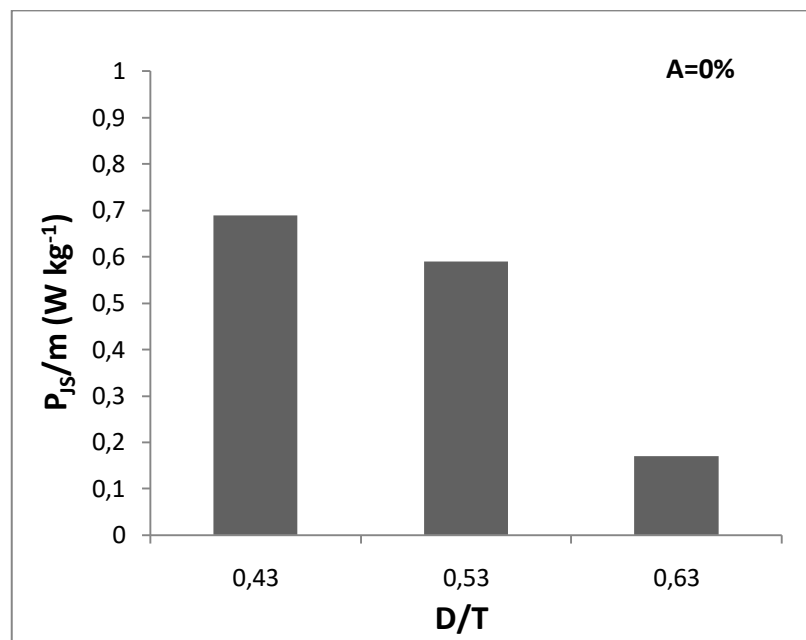


### 2.2.6. Privedena snaga miješanja i ultrazvuka pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa

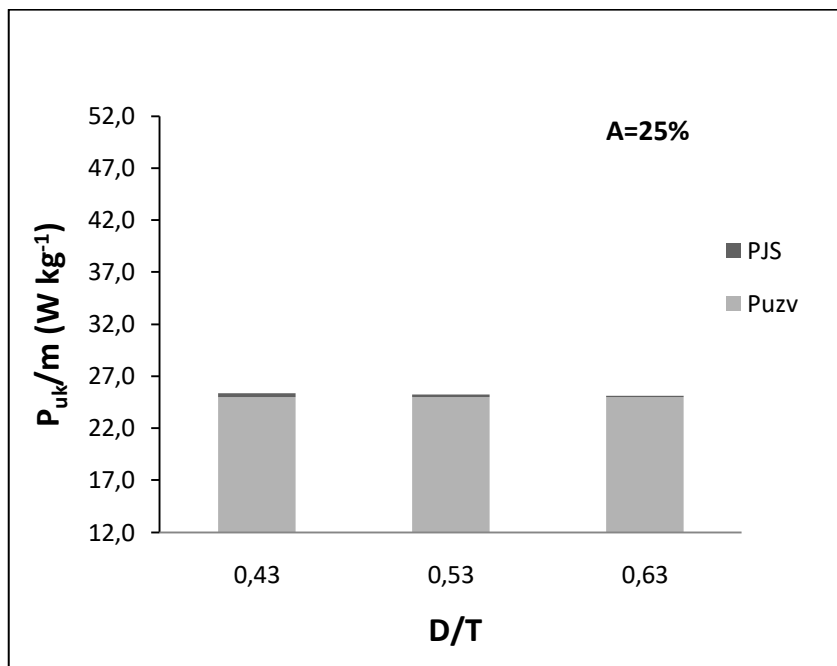
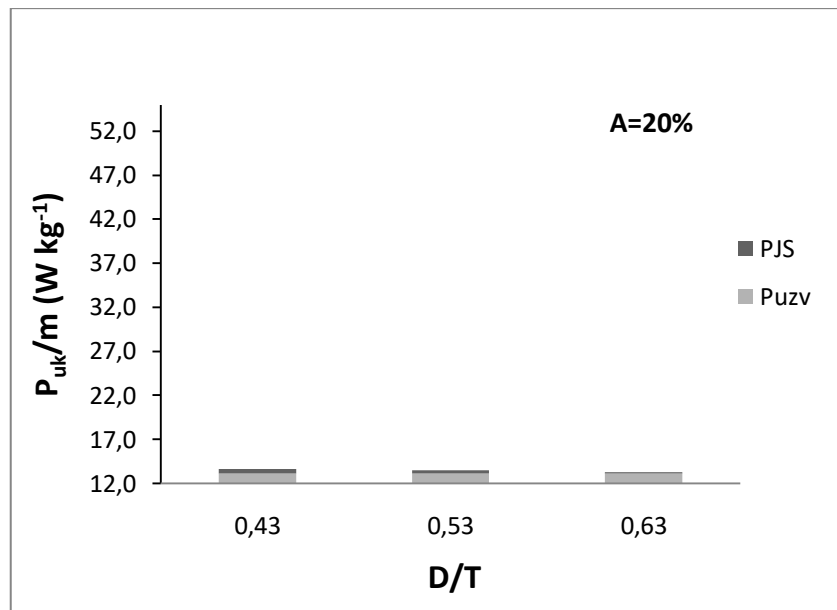
U radu se ispitao i utjecaj promjera SBT miješala, odnosno intenziteta ultrazvuka na privedenu snagu tj. na količinu energije koja se u jedinici vremena putem mehaničkog miješanja i ultrazvukom dovodi sustavu.

Privedena snaga se određivala u trenutku postizanja stanja potpune suspenzije kristala boraksa na način kako je to opisano u *poglavlju* 2.1.2. Vrijednosti snage određene su za sve ispitivane omjere ( $D/T$ ) SBT miješala i sve korištene amplitude jakosti ultrazvuka ( $A = 20 - 40\%$ ).

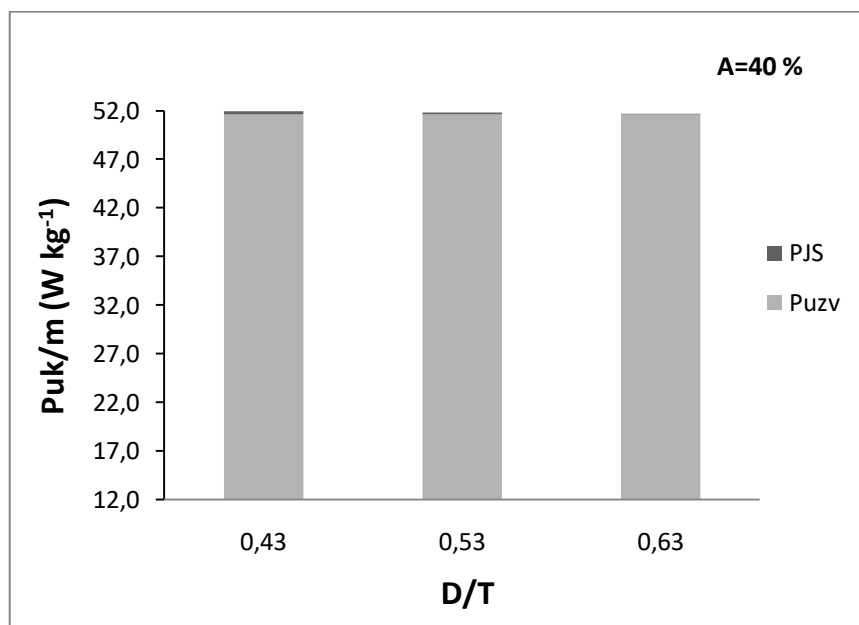
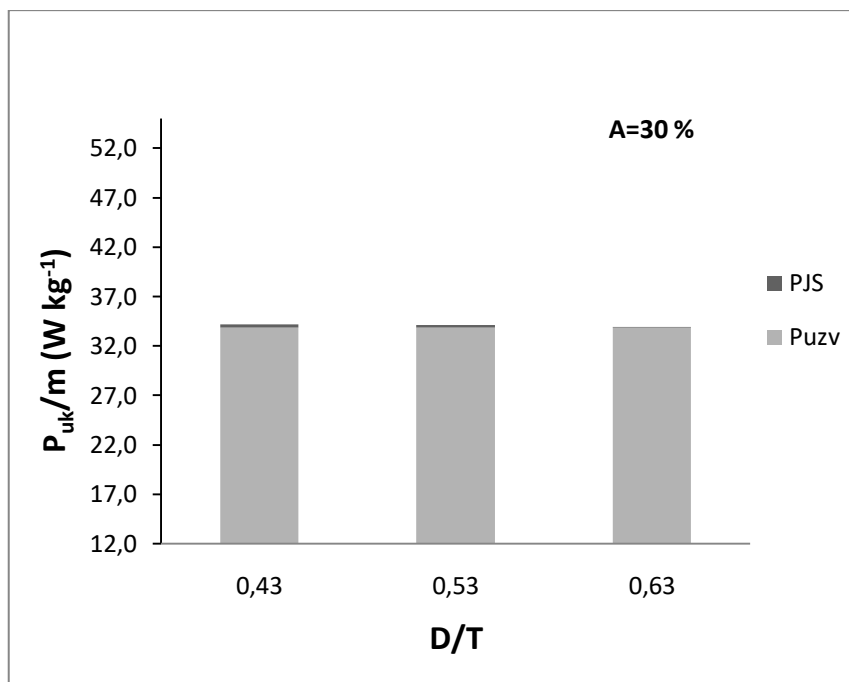
Rezultati određivanja su prikazani na *slikama* 29 – 31 kao privedena snaga po jedinici mase suspenzije boraksa ( $P_{JS}/m$ ) u ovisnosti od ( $D/T$ ) i  $A$ . Masa suspenzije izračunata je kao umnožak volumena i gustoće suspenzije ( $\rho_s = 1024 \text{ kg m}^{-3}$ ).



**Slika 29.** Utrošak snage miješanja po jediničnoj masi suspenzije za različite promjere SBT miješala u sustavu bez ultrazvuka.



**Slika 30.** Utrošak snage miješanja po jediničnoj masi suspenzije za različite promjere SBT miješala pri amplitudama ultrazvučnog djelovanja od 20 i 25%.



**Slika 31.** Utrošak snage miješanja po jediničnoj masi suspenzije za različite promjere SBT miješala pri amplitudama ultrazvučnog djelovanja od 30 i 40%.

### **3. RASPRAVA**

Kristalizacija predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije koji se provodi s ciljem izdvajanja čvrste faze u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste smjese. Formiranje čvrste faze tvari postiže se nadilaženjem ravnotežnih uvjeta topljivosti, odnosno prevođenjem sustava u prezasićeno stanje. Uslijed nastojanja sustava da ponovno postigne ravnotežno stanje dolazi do izdvajanja čvrste faze. Prednost procesa kristalizacije je mogućnost dobivanja produkta visoke čistoće i željenih granulometrijskih svojstava, uz male utroške energije. Iako se temelji na zakonitostima prijenosa tvari i energije, kristalizacija ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira te uvjetima provedbe procesa. Ukoliko se kristalizacija provodi u šaržnom kristalizatoru s mehaničkim miješanjem, kao što je ovdje slučaj, njezina učinkovitost znatno ovisi o načinu provedbe operacije miješanja.

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

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

Kristalizacija je tipičan sustav čvrsto/kapljevito koji uključuje proces suspendiranja čvrstih sedimentirajućih čestica u kapljevitoj fazi. Proces suspendiranja čvrstih čestica u kapljevini primjenjuje se u slučajevima kada se želi pospješiti nastajanje određenog produkta, ubrzati otapanje ili pak kada se želi postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u određenom sustavu.

Različite industrijske operacije zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspenzije. U većini slučajeva zadovoljavajuće je da su sve čestice suspendirane u kapljevini, odnosno da je cijela njihova površina u kontaktu s kapljevnom. Takvo stanje potpune suspendiranosti čvrstih čestica postiže se u trenutku kada su sve čestice podignute s dna posude i nalaze se u stanju gibanja, pri čemu ni jedna ne ostaje duže od nekoliko sekundi na dnu posude. Takvo stanje sustava koje odgovara brzini miješanja  $N_{JS}$  ili snazi narinutoj po jedinici mase suspenzije,  $(P/m)_{JS}$ , osigurava bolji prijenos tvari i energije. Eksperimentalno je dokazano da brzina prijenosa tvari u sustavima čvrsto/kapljevito raste relativno brzo porastom brzine miješanja, ali samo do točke kada se postiže stanje potpune suspenzije. Daljnjim povećanjem intenziteta miješanja prijenos tvari se povećava neznatno, za razliku od utroška snage čija se vrijednost osjetno povećava budući da je ona proporcionalna s  $N^3$ .

Ovaj rad predstavlja preliminarna istraživanja u području sonokristalizacije kojima će biti cilj sagledati utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju boraksa. Novija istraživanja su pokazala da se emitiranje ultrazvučnih valova u kristalozatoru može značajno odraziti na svojstva produkta kristalizacije. Ono može potencijalno utjecati na mehanizam i brzinu nukleacije tako što djeluje na vrijeme indukcije i širinu metastabilne zone, veličinu koja određuje kinetiku nukleacije i rasta kristala.

U ovom radu sagledat će se utjecaj ultrazvučnog djelovanja na minimalnu brzinu vrtnje mješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u kristalozatoru sa SBT mješalom. Boraks ili dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) je sol borne kiseline koja ima veoma široku primjenu u mnogim granama industrije: keramičkoj, staklarskoj, drvnoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. Također je neophodan sastojak deterdženata, dezinfekcijskih sredstava, herbicida, insekticida, ali isto tako se koristi kao disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti te kao pufer. Za komercijalnu uporabu dinatrijev tetraborat dekaheksat se dobiva prekrizacijom iz rude tinkala<sup>(30–33)</sup>.

Sva ispitivanja u ovom radu su provedena u šaržnom kristalizadoru laboratorijskog mjerila prikazanom na slici 14. Osnovni dio aparature predstavlja stakleni kristalizador promjera  $T = 0.15 \text{ m}$ . Visina stupca zasićene otopine boraksa pri sobnoj temperaturi ( $T = 21^\circ\text{C}$ ) bila je istovjetna promjeru kristalizatora ( $H = T$ ), tako da je ukupni volumen suspenzije iznosio  $2.6 \text{ dm}^3$ . Kristalizador je sadržavao četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_V = T/10$ ) postavljenih pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stjenke reaktorske posude. Dno razbijala virova bilo je izvedeno pod kutom od  $45^\circ$  čime je pospješeno cirkuliranje suspenzije u blizini dna kristalizatora i izbjegnuto stvaranje nakupina kristala, tzv. "mrtvih zona", u tom području. Eksperiment se provodio primjenom miješalice *Lightnin LabMaster* i radijalnog turbinskog SBT miješala čije su geometrijske karakteristike prikazane na slici 16, dok je utjecaj ultrazvučnog djelovanja sagledavan uporabom ultrazvučnog homogenizatora *Hielscher UP400St*. Tijekom rada korištena su tri različita promjera SBT miješala, a udaljenost korištenih SBT miješala od površine suspenzije bila je konstantna i iznosila je  $1/3$  visine stupca suspenzije ( $c = 1/3 H$ ).

U prvom dijelu rada izvršeno je definiranje mase i mjerodavne veličine kristala boraksa neophodne pri određivanju vrijednosti  $N_{JS}$ . Kako bi određivanje vrijednosti  $N_{JS}$  bilo što pouzdanije, za eksperimente je korištena srednja veličina najzastupljenije frakcije kristala dobivena prethodno izvršenim šaržnim kristalizacijama boraksa. Korištena količina boraksa predstavlja masu soli koja bi teorijski iskristalizirala postupkom hlađenja zasićene otopine boraksa od  $30^\circ\text{C}$  do  $10^\circ\text{C}$  u korištenom sustavu, a veličina kristala određena je granulometrijskom analizom pomoću standardiziranih sita otvora očica od  $45$  do  $300 \mu\text{m}$ , uz uporabu tresilice tipa *Retsch AS 200* (slika 17). Rezultati granulometrijske analize prikazani su na slikama 19 i 20 kao funkcija raspodjele gustoće kristala boraksa i kumulativna funkcija raspodjele kristala boraksa dobivenih šaržnom kristalizacijom. Iz funkcije raspodjele uočava se da je najzastupljenija frakcija čvrstih čestica ona čija srednja veličina iznosi  $225 \mu\text{m}$ , dok iz kumulativne funkcije raspodjele se uočava da je  $98\%$  čestica kristala boraksa u analiziranom uzorku manjih od veličine  $225 \mu\text{m}$ .



Karakteristike odabrane funkcije su uzete kako bi se sa sigurnošću moglo tvrditi u daljnjim mjerenjima da je pri određenoj  $N_{JS}$  odista postignuto stanje potpune suspenzije.

Stanje potpune suspenzije kristala boraksa u ispitivanom kristalizatoru određivano je uz uporabu tri različita promjera SBT miješala, koja inače u kristalizatoru razvijaju radijalan tok kapljevine ( $D_1/T = 0.43$ ,  $D_2/T = 0.53$  i  $D_3/T = 0.63$ ). Svi eksperimenti u ovom dijelu rada provedeni su bez uporabe ultrazvuka. Za određivanje stanja potpune suspenzije korišten je Zwieteringov kriteriji prema kojem stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica postiže se kod brzine miješanja pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde, tzv. kriteriji "1s" ili "2s". Dobiveni rezultati prikazani su na *slici 20* i oni ukazuju da što je veća vrijednost simpleksa ( $D/T$ ), vrijednost brzine vrtnje miješala za stanje potpune suspenzije,  $N_{JS}$ , poprima nižu vrijednost. Ovi rezultati su bili očekivani s obzirom na to da su za suspendiranje čvrstih čestica općenito odgovorni makro vrtlozi koji su reda veličine miješala. Veći vrtlozi imaju veću raspoloživu količinu energije za podizanje čestica s dna posude i njihovu ugradnju u masu kapljevine.

Kao što je prethodno navedeno, u posljednje vrijeme, kristalizacija se vrlo često odvija uz uporabu ultrazvuka, tako da je u sljedećem dijelu rada sagledan utjecaj intenziteta ultrazvuka na vrijednost kritične brzine miješanja potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa. Četiri različite amplitude jakosti ultrazvuka ( $A = 20, 25, 30$  i  $40\%$ ) korištene su uz svaki ispitivani promjer SBT miješala. Promjeri SBT miješala bili su identični onima korištenim u prethodnim mjerenjima:  $D_1/T = 0.43$ ,  $D_2/T = 0.53$  i  $D_3/T = 0.63$ . I u ovom slučaju vrijednosti  $N_{JS}$  određivani su Zwieteringovim kriterijem "1s", dok su rezultati mjerenja prikazani na *slikama 22 – 25*. Evidentno je da kod svih ispitivanih intenziteta ultrazvuka dolazi do smanjena vrijednosti  $N_{JS}$ . Ako se rezultati sagledavaju za određeni promjer miješala uočava se da sa povećanjem amplitude jakosti ultrazvuka, vrijednosti  $N_{JS}$  se neznatno mijenjaju. Usporedba vrijednosti  $N_{JS}$  bez i uz prisustvo ultrazvuka ukazuju na činjenicu da već samo

uvođenje ultrazvuka značajno smanjuje vrijednost  $N_{JS}$ , međutim daljnje povećanje intenziteta ultrazvuka uzrokuje neznatne promjene ispitivane vrijednosti brzine vrtnje miješala. Isti trend uočen je kod sva tri ispitivana promjera miješala. Obrazloženje ovakvom ponašanju se može pronaći u načinu djelovanja samog ultrazvuka. Ultrazvuk očito djeluje na mikro razinu turbulencije, koja je odgovorna za prijenosne pojave tj. prijenos tvari i energije u sustavu. Stoga je za očekivati da ultrazvučno djelovanje neće značajno umanjiti vrijednost  $N_{JS}$  jer su za  $N_{JS}$  ipak odgovorni makro vrtlozi. Definitivno će se njegovo djelovanje značajno odraziti kod procesa kristalizacije na proces nukleacije, širinu metastabilne zone te sam rast kristala.

Na temelju eksperimentalnih podataka prikazanih na *slikama* 21 – 25, određena je i korelacijska jednadžba između analiziranih veličina. Rezultati su ukazali da vrijednost minimalne brzine vrtnje SBT miješala za postizanje stanja potpune suspenzije značajno ovisi o primijenjenom simpleksu ( $D/T$ ), kao i intenzitetu ultrazvuka izraženog amplitudama njegove jakosti:

$$N_{JS} = f[A, (D/T)]$$

Konačan oblik tražene korelacijske jednadžbe je sljedeći:

$$N_{JS} = 1.35 \cdot A^{-0.24} \cdot (D/T)^{-2.49} \quad [s^{-1}]$$

Eksponenti i koeficijent u izvedenoj jednadžbi određeni su uz uporabu eksperimentalno dobivenih vrijednosti.

Potrebno je naglasiti da je navedena korelacijska jednadžba primjenjiva isključivo za ispitivanu geometriju kristalizatora, te ispitivanu koncentraciju i navedenu veličinu kristala boraksa.

U završnom dijelu rada se određivao i utrošak snage za pogon miješala, kao jedan od osnovnih čimbenika pri dimenzioniranju uređaja za miješanje, odnosno pri odabiru vrste miješala. Utrošak snage miješanja predstavlja količinu energije koja se u jedinici vremena preko miješala dovodi sustavu. U kristalizatoru s mehaničkim miješanjem, a bez primjene ultrazvuka, utrošak snage miješanja

određen je iz vrijednosti zakretnog momenta,  $F_{zm}$ , i kritične brzine miješanja  $N_{JS}$  pomoću *izraza* (13). Privedena snaga uslijed ultrazvučnog djelovanja određena je određivanjem osjetne topline uz primjenu *izraza* (14). Sveukupni utrošak snage kod istovremene primjene ultrazvuka i mehaničkog miješanja predstavlja sumu *izraza* (13) i (14). Rezultati mjerenja su prikazani na *slikama* 29 – 31. Na *slici* 29 prikazan je utrošak snage miješanja za tri različita promjera SBT miješala u slučaju kad ultrazvuk nije nazočan u sustavu. Snaga je prikazana kao odnos utrošene snage miješanja potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije po jedinici mase suspenzije koja se miješa,  $(P_{JS}/m)$ . Iz rezultata je vidljivo da povećanjem vrijednosti simpleksa  $(D/T)$  utrošak snage se smanjuje. S obzirom na to da se snaga miješanja može izraziti kao  $P_{JS} = N_p \cdot \rho \cdot N_{JS}^3 \cdot D^5$  za očekivati je da će povećanjem promjera miješala utrošak snage rasti. Međutim, mora se imati na umu da se ovdje radi o snazi određenoj pri stanju potpune suspenzije, odnosno pri  $N_{JS}$ . Vrijednost  $N_{JS}$  za simpleks  $(D/T) = 0.63$  je značajno manja u odnosu na ostale promjere miješala (*slika* 21), što se odražava i na vrijednost  $(P_{JS}/m)$ . U ovom slučaju utjecaj brzine vrtnje miješala definitivno nadvladava utjecaj veličine promjera ispitivanog miješala.

Na *slikama* 30 i 31 prikazan je odnos između utroška snage i simpleksa  $(D/T)$  pri različitim amplitudama ultrazvuka. Na grafovima je prikazan ukupan utrošak snage miješanja koji predstavlja zbroj utroška snage mehaničkog miješanja i snage ultrazvuka. Evidentno je da ukupan utrošak snage raste sa povećanjem intenziteta ultrazvuka. Udio snage uslijed mehaničkog miješanja u odnosu na onu koju je utrošio ultrazvuk je doslovno zanemariva.

Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da primjena ultrazvuka smanjuje vrijednost  $N_{JS}$  u ispitivanom reaktorskom sustavu. Međutim, s energetskeg aspekta preporučuje se korištenje manjih amplituda ultrazvuka s obzirom na to da povećanjem amplituda ultrazvuka vrijednost  $N_{JS}$  se dodatno ne smanjuje, dok se ukupni utrošak snage značajno povećava. S obzirom na dobivene vrijednosti  $N_{JS}$  pri većim amplitudama ultrazvuka moguće je zaključiti da ultrazvuk intenzivira mikro vrtloge turbulentnog fluida koji su općenito

odgovorni za prijenos tvari i energije u sustavu, a ne djeluje značajno na makro vrtloge koji su bitni za suspendiranje kristala. Za očekivati je da će nazočnost ultrazvuka u kristalizatoru, zbog svog principa djelovanja, značajno utjecati na kinetiku nukleacije i rasta kristala, što će biti predmetom daljnjih istraživanja iz ovog područja.

## **4. ZAKLJUČCI**

Na temelju eksperimentalnih istraživanja koja se odnose na ispitivanje utjecaja ultrazvučnog djelovanja na postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u kristalizatoru sa SBT miješalom mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Da bi se odredila brzina vrtnje primijenjenog miješala pri provedbi šaržne kristalizacije boraksa neophodno je izvršiti određivanje vrijednosti kritične brzine miješanja koja u sustavu osigurava stanje potpune suspenzije,  $N_{JS}$ . Pri tome se sugerira korištenje Zwieteringovog kriterija uz uporabu teorijskog prinosa kristala za zadane uvjete provedbe kristalizacije, kao i srednjeg promjera najzastupljenije frakcije.
- Minimalna brzina vrtnje SBT miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije u sustavu bez ultrazvuka značajno se smanjuje s povećanjem vrijednosti simpleksa ( $D/T$ ).
- U sustavu s ultrazvukom vrijednost kritične brzine,  $N_{JS}$ , se smanjuju u odnosu na one bez ultrazvuka. To smanjenje je najizraženije pri intenzitetu ultrazvuka  $A = 20\%$ , međutim daljnjim povećavanjem intenziteta ultrazvučnog djelovanja vrijednosti  $N_{JS}$  za ispitivani omjer ( $D/T$ ) se ne mijenja značajno.
- Na temelju eksperimentalnih podataka određena je korelacijska jednadžba između  $N_{JS}$ , amplitude jakosti ultrazvuka i promjera SBT miješala koja glasi:

$$N_{JS} = 1.35 \cdot A^{-0.24} \cdot (D/T)^{-2.49} \quad [s^{-1}]$$

Navedena korelacijska jednadžba primjenjiva je isključivo za ispitivanu geometriju kristalizatora, te ispitivanu koncentraciju i navedenu veličinu kristala boraksa.

- 
- Određivanje ukupnog utroška snage miješanja za postizanje stanja potpune suspenzije u sustavu sa i bez ultrazvučnog djelovanja ukazuje da ukupan utrošak snage raste sa povećanjem intenziteta ultrazvuka. Udio snage uslijed mehaničkog miješanja u odnosu na onu koju je utrošio ultrazvuk je zanemariva.
  - Primjena ultrazvuka smanjuje vrijednosti  $N_{JS}$  u ispitivanom reaktorskom sustavu, međutim preporučuje se korištenje manjih amplituda miješanja s obzirom na to da povećanjem amplituda miješanja vrijednost  $N_{JS}$  se dodatno ne smanjuje, dok se ukupni utrošak snage značajno povećava.

## **5. LITERATURA**



1. *N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow*, Mixing in Process Industries, Butterworths, London, 1985, str. 140 - 144.
2. *M. Zlokarnik*, Stirring: Theory and Practice, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 2002, str. 206 - 211.
3. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003, str. 120 - 134.
4. *G. B. Tatterson*, Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes, McGraw-Hill, New York Inc., 1994, str. 1 - 53.
5. *S. Nagata*, Mixing – Principles and Applications, Kodancho Ltd. and John Wiley and Sons, Tokyo and New York, 1975, str. 1 - 331.
6. *R. J. McDonough*, Mixing for the Process Industries, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, str. 19 - 36.
7. *S. M. Kresta, R. S. Brodkey*, Turbulence in Mixing Applications, u: Handbook of Industrial Mixing, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta (ur.), 2003, str. 19 - 83.
8. *K. S. M. S. Raghav Rao, V. B. Rewatkar, J. B. Joshi*, Critical Impeller Speed for Solid Suspension in Mechanically Agitated Contactors, AIChE J. **34** (8) (1988) 1332 - 1340.
9. *K. S. M. S. Raghav Rao, J. B. Joshi*, Liquid-phase Mixing and Power Consumption in Mechanically Agitated Solid-Liquid Contactors, Chem. Eng. J. **39** (1988) 111 - 124.
10. *N. Zwietering*, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chem. Eng. Sci. **8** (1958) 244 - 253.
11. *J. Y. Oldshue*, Fluid Mixing Tehnology, McGraw Hill Publication Co., New York, 1983., str. 94 - 124.
12. *M. Bohnet, G. Neismark*, Distribution of Solids in Stirred Suspension, Ger. Chem. Eng. Sci. **3** (1980) 57.
13. *W. D. Einenkel, A. Mersmann*, Verfahrenstechnik, The Agitator Speed for Particle Suspension, **11** (1977) 90 – 94.

14. A. Kačunić, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizadoru s dvama miješalima, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Split, Doktorska disertacija, 2016.
15. G. Baldi, R. Conti, A. Gianetto, Concentration profiles for solids suspended in a continuous agitated reactor, *AIChE J.* **26** (6) (1981) 1017 - 1020.
16. A. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str. 1 - 218.
17. A. E. Nielsen, Precipitation, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 319 - 333.
18. J. W. Mullin, *Crystallization*, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86 - 403.
19. D. Kralj, Procesi Taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, *Kem. Ind.* **45** (1) (1996) 3 - 26.
20. Y. H. Cheon, K. J. Kim, S. H. Kim, A Study on Crystallization Kinetics of Pentaerythritol in a Batch Cooling Crystallizer, *Chem. Eng. Sci.* **60** (17) (2005) 4791 - 4802
21. A. Mersmann, M. Kind, *Chemical Engineering Aspects of Precipitation from Solution*, *Chem. Eng. Technol.* **11** (1988) 264 - 276.
22. J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt, *Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates*, 2nd edition, IChem, 2002, str. 12 - 172.
23. A. G. Jones, *Crystallization Process Systems*, Butterworth-Heinemann, London, 2002, str. 58 - 141.
24. G. Ascanio, B. Castro, E. Galindo, Measurement of power consumption in stirred vessels – a review, *Trans IChemE – A* **82** (A9) (2004) 1282 - 1290.
25. M. R. Kasaii, Input power - mechanism relationship for ultrasonic Irradiation: Food and polymer applications, *Nat. Sci.* **05** (2013) 14 - 22.
26. M. Ashokkumar, T.J. Mason, Sonochemistry *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2007), str. 353 - 372.

27. *F. J. Fuchs*, Ultrasonic cleaning and washing of surfaces, u: *Power Ultrasonic*, Woodhead Publishing, Amsterdam, 2015, str. 577 – 609.
28. *R. W. Wood, Alfred L. Loomis*, The physical and biological effects of hight-frequency sound-waves of great intensity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **4 (22)** (1927) 417 - 436.
29. *T. W. Richards, A. L. Loomis*, The chemical effects of hight frequency sound waves I. A. preliminary survey, *J. Am. Chem. Soc.* **49 (12)** (1927) 3086 - 3100.
30. URL: <http://energonova-zagreb.eu/ultrazvucno-ispitivanje>, (7. srpnja 2019.)
31. *I. Filipović, S. Lipanović*, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga Zagreb, 1991., str. 875.
32. *J. Wisniak*, Borax, Boric Acid, And Boron-From Exotic to Commodity, *Indian J. Chem. Technol.* **12** (2005) 488 - 500.
33. URL: <https://www.thoughtco.com/what-is-borax-where-to-get-608509>, (7. srpnja 2019.)

## **6. SIMBOLI**

$A$  – amplituda jakosti ultrazvuka, (%)

$c$  - udaljenost miješala od dna kristalizatora, (m)

$c_0$  - koncentracija zasićene otopine pri početnoj temperaturi procesa, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$c_f$  - koncentracija zasićene otopine pri završnoj temperaturi procesa, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$c_p$  - specifični toplinski kapacitet otopine ( $\text{J kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ),

$D$  - promjer miješala, (m)

$d_p$  - promjer čestice, (m)

$Eu_m$  - modificirana Eulerova značajka, ( $l$ )

$Fr_m$  - modificirana Froudova značajka, ( $l$ )

$F_{zm}$  - sila zakretnog momenta, (N)

$g$  - gravitacijsko ubrzanje ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$H$  - visina stupca kapljevine u posudi za miješanje, (m)

$m(x)$  - masa kristala na situ finoće  $x$ , (kg)

$m_{uk}$  - ukupna masa kristalnog produkta, (kg)

$m_s$  - masa suspenzije, (kg)

$M_S$  - molarna masa kristalizirajuće soli, ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$N$  - brzina vrtnje miješala, ( $\text{o. min}^{-1}$ )

$N_{JS}$  - brzine vrtnje miješala pri stanju potpune suspenzije ( $\text{o. min}^{-1}$ )

$N_P$  – značajka snage, ( $l$ )

$Q_r(x)$  - kumulativna funkcija raspodjele, (%)

$q_r(x)$  - funkcija gustoće raspodjele, (%)

$P$  - utrošak snage miješanja, (W)

$(P/m)_{JS}$  - utrošak snage miješanja po jedinici mase suspenzije pri stanju potpune suspenzije, ( $\text{W kg}^{-1}$ )

$R_V$  - širina razbijala vira, (m)

$Re_m$  - modificirana Reynoldsova značajka, ( $l$ )

$S$  – Zwieteringova konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava, (/)

$t$  - vrijeme miješanja, (min)

$T$  - promjer posude za miješanje, (m)

$T_z$  - temperatura zasićenja, ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{met}$  - temperatura na kojoj se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi, ( $^{\circ}\text{C}$ )

$V$  - volumen kapljevine u posudi za miješanje, ( $\text{m}^3$ )

$w$  - širina lopatica miješala (m)

$x$  - veličina kristala, ( $\mu\text{m}$ )

### Grčka slova

$\Delta c_{max}$  - maksimalno postignuta prezasićenost matične otopine, ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$\Delta T_{max}$  - širina metastabilne zone, ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\kappa$  - električna vodljivost otopine, ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )

$\mu$  - viskoznost kapljevine, (Pas)

$\rho_c$  - gustoća čvrstih čestica, ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$\rho_L$  - gustoća kapljevine, ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$\omega_p$  - maseni postotak čestica, (%)

$\Delta x_i$  - interval veličina čestica između dvaju susjednih sita, ( $\mu\text{m}$ )

