Utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postizanje potpune suspenzije kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem

Stojanović, Marija

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:167:797459

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA POSTIZANJE POTPUNE SUSPENZIJE KRISTALA BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM

ZAVRŠNI RAD

MARIJA STOJANOVIĆ
Matični broj: 966

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA POSTIZANJE POTPUNE SUSPENZIJE KRISTALA BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM

ZAVRŠNI RAD

MARIJA STOJANOVIĆ
Matični broj: 966

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

INFLUENECE OF ULTRASONIC IRRADIATION ON COMPLETE SUSPENSION STATE OF BORAX IN A COOLED BATCH CRYSTALLIZER

BACHELOR THESIS

MARIJA STOJANOVIĆ
Parent number: 966

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

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: Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Antonija Čelan, poslijedoktorand

UTJECAJ ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA POSTIZANJE POTPUNE SUSPENZIJE KRISTALA BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM

Marija Stojanović, 966

Sažetak:

U ovom radu je sagledan utjecaj promjera aksijalnog *PBT* miješala (*engl*. Pitched blade turbine) te amplitude ultrazvuka, A, na kritičnu brzinu vrtnje miješala, $N_{JS,}$ pri suspendiranju kristala natrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) u šaržnom kristalizatoru standardnih dimenzija koji je sadržavao razbijala virova. Ova ispitivanja provedena su u svrhu utvrđivanja brzine vrtnje korištenih miješala za naknadnu provedbu sonokristalizacije boraksa u miješajućem šaržnom kristalizatoru s hlađenjem. U prvom dijelu rada izvršena je šaržna kristalizacija boraksa iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C, te su određene granulometrijske karakteristike kristala. Potom je izvršeno suspendiranje kristala u zasićenoj matičnoj otopini s tri promjera PBT miješala (d_m/T = 0,43, 0,53 i 0,63). Pri svakom promjeru je prvo određena minimalna brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije kristala, N_{JS}, primjenom Zwietringova kriterija 1s. Potom je pri djelovanju četiriju različitih amplituda ultrazvuka također za svaki promjer miješala određena kritična brzina vrtnje miješala spomenutim kriterijem. Kako bi se sagledali energetski zahtjevi sustava izmjeren je zakretni moment pri provedbi miješanja kao i količina osjetne topline koja se tijekom sonofikacije u sustavu povećavala. Iz ovih veličina konačno je izračunat ukupan utrošak snage privedene sustavu. Rezultati su ukazali da se kritična brzina vrtnje miješala za postizanje stanje potpune suspenzije kristala mijenja s promjenom promjera miješala. Ova pojava posljedica je promjene strukture toka kapljevine koja prati promjenu veličine miješala. Utvrđeno je također da se pri ultrazvučnom djelovanju stanje potpune suspenzije kristala postiže pri manjoj vrijednosti N_{JS}, međutim utjecaj ultrazvuka ovdje je značajno manje izražen od utjecaja promjera miješala. U radu je također utvrđeno koji od ispitivanih uvjeta istodobnog djelovanja miješanja i ultrazvuka zahtijevanju najniži utrošak snage pri suspendiranju korištenih kristala.

Ključne riječi: *suspendiranje, kritična brzina vrtnje miješala, promjer PBT miješala, amplituda ultrazvuka, boraks.*

Rad sadrži: 53 stranice, 27 slika, 4 tablice, 1 prilog, 12 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:
1. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić, predsjednik povjerenstva
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko, član
3. Izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić, član, mentor

Datum obrane: 27. rujna 2019.

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

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

Mentor: Marija Ćosić, PhD, associate prof.
Technical assistance: Antonija Čelan, PhD, postdoctoral researcher

INFLUENECE OF ULTRASONIC IRRADIATION ON COMPLETE SUSPENSION STATE OF BORAX CRYSTALS IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER

Marija Stojanović, 966

Abstract:

In this work the influence of pitched blade turbine (*abbrev*. PBT) diameter and ultrasonic amplitude, A, on just suspended impeller speed, N_{JS}, of sodium tetraborate decahydrate (borax) crystals in a batch baffled crystallizer was investigated. These tests were carried out in order to determine the PBT impeller speed for the subsequent sonocrystallization of borax in an agitated batch cooling crystallizer.

In the first part of the work, crystallization of borax from a solution saturated at 30 ° C was performed, and the properties of the product obtained were determined. Then, the crystals were suspended in saturated mother liquor at three diameters of PBT impeller (d_m/T = 0,43, 0,53 i 0,63). At each of the impeller diameter, the minimum impeller speed required to achieve the state of complete crystal suspension, N_{JS}, was determined applying Zwietring's criterion 1s. Then at four different amplitudes of ultrasound, just suspended impeller speed at each of PBT impeller used were determined by the same criterion. In order to estimate the energy requirements of the systems, during the mixing the torque was measured, as well as the amount of sensitive heat that increased during sonication of the system. From these quantities, the power consumption brought to the system was finally calculated.

The results indicated that the critical impeller speed to achieve the state of complete suspension of the crystal changes with the change of PBT impeller diameter. This phenomenon is a consequence of the changes in fluid flow pattern caused by the size of impeller. It has also been found that under ultrasonic action, the state of complete suspension of crystals is achieved at a lower N_{JS} value, however, the influence of ultrasound here is significantly less pronounced than this of impeller diameter. In this work is also determined which of the tested conditions of simultaneous mixing and ultrasonic actions required the lowest power consumption when suspending the crystals used.

Keywords: *suspending, just suspended impeller speed, PBT impeller diameter, ultrasounic amplitude, borax*

Thesiscontains: 53 pages, 27 figures, 4 tables, 1 supplement, 12 references

Original in: Croatian

Defencecommittee:

1. Nenad Kuzmanić, PhD, full prof.	chairperson
2. Ivana Smoljko, PhD, assistant prof.	member
3. Marija Ćosić,PhD, assocciate prof.	supervisor

Defence date: 27 September 2019

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Ćosić, u razdoblju od travnja do srpnja 2019.

Najiskrenije se zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Ćosić na velikoj pomoći i posvećenom vremenu tijekom izrade ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Izvršiti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 ^{o}C i hlađene do temperature od 10 ^{o}C, brzinom od 6 ^{o}C h^{-1}. Provesti granulometrijsku analizu dobivenih kristala te odrediti srednji maseni promjer produkata.
2. Sagledati utjecaj promjera, d_m, PBT miješala (turbinskog miješala s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45^{o}) na minimalnu brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije kristala dobivenih u prethodnom procesu. Ispitivanja provoditi pri omjerima promjera miješala i kristalizatora d_m/T = 0,43; 0,53 i 0,63.
3. Izvršiti usporedbu eksperimentalno određenih minimalnih brzina vrtnje potrebnih za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa pri korištenim promjerima PBT miješala s vrijednostima izračunatim pomoću Zwieteringova izraza za iste uvjete.
4. Za svaki pojedini promjer miješala odrediti kritičnu brzinu vrtne miješala za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa pri djelovanju amplitude ultrazvuka u iznosu od 20, 25, 30 i 40 %.
5. Odrediti ukupnu snagu privedenu sustavu prilikom miješanja trima korištenim miješalima te prilikom istodobnog utjecaja miješanja i ultrazvučnog djelovanja pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa.

SAŽETAK

U ovom radu je sagledan utjecaj promjera aksijalnog *PBT* miješala (*engl*. pitched blade turbine) te amplitude ultrazvuka, A, na kritičnu brzinu vrtnje miješala, N_{JS} pri suspendiranju kristala natrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) u šaržnom kristalizatoru standardnih dimenzija koji je sadržavao razbijala virova. Ova ispitivanja provedena su u svrhu utvrđivanja brzine vrtnje korištenih miješala za naknadnu provedbu sonokristalizacije boraksa u miješajućem šaržnom kristalizatoru s hlađenjem. U prvom dijelu rada izvršena je šaržna kristalizacija boraksa iz otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C, te su određene granulometrijske karakteristike kristala. Potom je izvršeno suspendiranje kristala u zasićenoj matičnoj otopini s tri promjera PBT miješala (d_m/T = 0,43, 0,53 i 0,63). Pri svakom promjeru je prvo određena minimalna brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije kristala, N_{JS}, primjenom Zwietringova kriterija 1s. Potom je pri djelovanju četiriju različitih amplituda ultrazvuka također za svaki promjer miješala određena kritična brzina vrtnje miješala spomenutim kriterijem. Kako bi se sagledali energetski zahtjevi sustava izmjeren je zakretni moment pri provedbi miješanja kao i količina osjetne topline koja se tijekom sonofikacije u sustavu povećavala. Iz ovih veličina konačno je izračunat ukupan utrošak snage privedene sustavu. Rezultati su ukazali da se kritična brzina vrtnje miješala za postizanje stanje potpune suspenzije kristala mijenja s promjenom promjera miješala. Ova pojava posljedica je promjene strukture toka kapljevine koja prati promjenu veličine miješala. Utvrđeno je također da se pri ultrazvučnom djelovanju stanje potpune suspenzije kristala postiže pri manjoj vrijednosti N_{JS}, međutim utjecaj ultrazvuka ovdje je značajno manje izražen od promjera miješanja. U radu je također utvrđeno koji od ispitivanih uvjeta istodobnog djelovanja miješanja i ultrazvuka zahtijevanju najniži utrošak snage pri suspendiranju korištenih kristala.

Ključne riječi: *suspendiranje, kritična brzina vrtnje miješala, promjer PBT miješala, amplituda ultrazvuka, boraks.*

SUMMARY

In this work the influence of pitched blade turbine (*abbrev*. PBT) diameter and ultrasonic amplitude, A, on just suspended impeller speed, N_{JS}, of sodium tetraborate decahydrate (borax) crystals in a batch baffled crystallizer was investigated. These tests were carried out in order to determine the PBT impeller speed for the subsequent sonocrystallization of borax in an agitated batch cooling crystallizer.

In the first part of the work, crystallization of borax from a solution saturated at 30 ° C was performed, and the properties of the product obtained were determined. Then, the crystals were suspended in saturated mother liquor at three diameters of PBT impeller (d_m/T = 0,43; 0,53 and 0,63). At each of the impeller diameter, the minimum impeller speed required to achieve the state of complete crystal suspension, $N_{JS,}$ was determined applying Zwietring's criterion 1s. Then at four different amplitudes of ultrasound, just suspended impeller speed at each of PBT impeller used were determined by the same criterion. In order to estimate the energy requirements of the systems, during the mixing the torque was measured, as well as the amount of sensitive heat that increased during sonication of the system. From these quantities, the power consumption brought to the system was finally calculated.

The results indicated that the critical impeller speed to achieve the state of complete suspension of the crystal changes with the change of PBT impeller diameter. This phenomenon is a consequence of the changes in fluid flow pattern caused by the size of impeller. It has also been found that under ultrasonic action, the state of complete suspension of crystals is achieved at a lower N_{JS} value; however, the influence of ultrasound here is significantly less pronounced than this of impeller diameter. In this work is also determined which of the tested conditions of simultaneous mixing and ultrasonic actions required the lowest power consumption when suspending the crystals used.

Keywords: *suspending, just suspended impeller speed, PBT impeller diameter, ultrasounic amplitude, borax.*

UVOD

Kristalizacija je toplinski proces koji se provodi u svrhu nastajanja nove faze iz postojeće smjese tvari. Obično se provodi u suspenziji, a ukoliko se provodi šaržno, kristalizator predstavlja posudu za miješanje standardnih dimenzija u kojoj se mogu koristiti različiti tipovi miješala od kojih svaki generira specifični tokove kapljevine. Za vrijeme provođenja operacije kristalizacije miješanje ima velik utjecaj na svaki od stupnjeva procesa; nukleaciju i rast kristala. Na početku, ukoliko se kristalizacija provodi iz bistre prezasićene otopine, miješanjem se postiže homogenizacija sustava, tj. ujednačenje prezasićenosti. Potom, u daljnjoj provedbi procesa miješanje utječe na početak nukleacije tako što utječe na širinu metastabilne zone. Utjecaj miješanja na prijenos tvari i topline u ovom procesu zamjetan je i prilikom naknadnog rasta kristala. Optimizacija uvjeta miješanja za jedan od stupnjeva kristalizacijskog procesa ne mora nužno predstavljati optimalne uvjete miješanja za cijeli proces. Kada se dogodi da parametri miješanja optimalni za jedan od stupnjeva kristalizacije nisu zadovoljavajući za neki drugi tada se uvjeti miješanja optimiziraju za onaj stupanj koji se smatra utjecajnijim na dobivanje produkta željenih svojstava.[1]

Za dizajniranje reaktora u kojima će se provoditi proces kristalizacije potrebno je razumjeti hidrodinamiku sustava, tj. kompleksne interakcije toka koji nastaje uslijed miješanja, turbulencije i pojavu nakupljanja čvrste faze na dnu reaktora te prijenosne pojave koje prate ovu operaciju. Važno je poznavanje i parametara miješanja koji utječu na spomenute karakteristike kao što su tip miješala, snaga miješnja, broj lopatica miješala i dr.

Osim miješanja, na kristalizaciju velik utjecaj ima i primjena ultrazvuka. Ultrazvučnom kristalizacijom se pojednostavljuje kontrola različitih parametara koji utječu na rezultat procesa; skraćivanje vremena indukcije, smanjenje širine metastabilne zone, kontrola nad brzinom nukleacije i brzinom rasta kristala.

Zbog prethodno navedenih razloga proces kristalizacije je jedan od procesa čija je provedba vrlo kompliciranа i zahtjeva opširnu analizu svakog stupnja. S druge strane, provedba operacije sagledava i analizu energetskih troškova te je potrebno naći one uvjete koji će osigurati povoljne uvjete za dobivanje kristala željenih karakteristika pri optimalnim uvjetima miješanja. Prilikom provedbe miješanja u kristalizatoru povoljni se smatraju oni koji osiguravaju ugradnju svih kristala u matičnu otopinu, tj. oni koji

osiguravaju njihovu suspendiranost. To stanje okarakterizirano je minimalnom brzinom vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS}.

U ovom radu se izvršilo sagledavanje utjecaja promjera PBT miješala na postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem bez i s ultrazvučnim djelovanjem različite amplitude. Ovaj rad predstavlja preliminarna istraživanja za utvrđivanje minimalne brzine vrtnje PBT miješala različitog promjera pri naknadnoj provedbu sonokristalizacije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem.

SADRŽAJ

1. OPĆI DIO 1

1.1. MIJEŠANJE 2

1.2. SUSPENDIRANJE 5

1.2.1. Snaga miješanja 9

1.3. KRISTALIZACIJA 11

1.3.1. Nukleacija 13

1.3.2. Rast kristala 14

1.4. BORAKS 15

1.5. ULTRAZVUK 17

1.5.1. Ultrazvuk niske snage 18

1.5.2. Ultrazvuk visoke snage 19

1.5.3. Piezoelektrični pretvarač 20

1.5.4. Utjecaj ultrazvuka pri kristalizaciji 20

2. EKSPERIMENTALNI DIO 2

2.1. Opis aparatura 23

2.2. Postupak rada 25

2.2.1. Provedba šaržne kristalizacije boraksa 25

2.2.2. Provedba granulometrijske analize 26

2.2.3. Određivanje minimalne brzine vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije- N_{JS} 27

3 REZULTATI RADA 23

3.1. Granulometrijska analiza produkta kristalizacije 30

3.2. Utjecaj promjera PBT miješala na minimalnu brzinu vrtnje pri postizanju stanja potpune suspenzije kristala boraksa 31

3.3. Usporedba eksperimentalno i računski određenih kritičnih brzina vrtnje miješala za suspendiranje kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru pri različitim promjerima PBT miješala 32

3.4. Utjecaj amplitude ultrazvuka na minimalnu brzinu vrtnje PBT miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije boraksa 34

3.5. Određivanje snage privedene sustavu pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja 37

4. RASPRAVA 30

5. ZAKLJUČAK 43
6. Literatura 50
7. SIMBOLI 52

1. OPĆI DIO

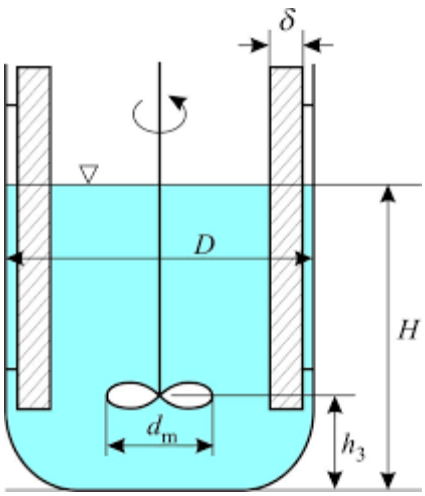
1.1. MIJEŠANJE

Miješanje je tehnološka operacija koja je se primjenjuje u velikom broju industrijskih procesa. Svrha miješanja je smanjenje bilo toplinskog i/ili koncentracijskog gradijenta, homogenizacija sustava, povećanje brzine prijenosa tvari i energije i ubrzavanje kemijske reakcije, ukoliko je istu u sustavu potrebno provesti.[1] Miješanje se koristi za ujednačavanje svojstava kapljevina i krutina, suspendiranje čvrste faze u kapljevitoj kao i za dispergiranje plinske faze u kapljevitoj. Miješanje se može primjenjivati u svim agregatnim stanjima i njihovim kombinacijama. Iz navedenog je jasno da postoje dva osnovna oblika miješanja: jednofazno i višefazno miješanje.

Jednofazno miješanje je jednostavniji oblik miješanja koji podrazumijeva homogeniziranje mješljivih kapljevina. Višefazno miješanje se odvija ukoliko su u sustavu prisutne dvije ili više faza. To mogu biti: dvije kapljevine koje se ne miješaju, kapljevita i čvrsta faza te plinovita i kapljevita faza.

S hidrodinamičkog stajališta miješanje je optjecanje kapljevine oko lopatica miješala. Kada se provodi pri manjim brzinama vrtnje miješala, strujanje oko lopatica je laminarno, i odvija se pravilno u slojevima. Uzmiješanost u tom slučaju jako je mala. Povećavanjem brzine vrtnje miješala, zbog sila inercije, dolazi do odvajanja kapljevine s lopatica i stvaranja vrtloga. U ovom slučaju strujanje je turbulentno i nepravilno. Najveća brzina kapljevine se postiže na rubovima lopatica, dok je tlak na rubovima lopatica je manji od onoga u kapljevini ispred lopatice. Velik utjecaj na miješanje osim vrste strujanja ima i geometrija posude i oblik miješala, tj. tip miješala.

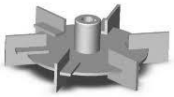
Miješanje se uglavnom provodi u posudi standardnih dimenzija, poznatoj pod nazivom Rustonova miješalica. U takvoj miješalici promjer miješala, d_m, iznosi 1/3 promjera posude, T, dok je visina stupca kapljevine jednaka promjeru posude ($H = T$). Udaljenost miješala od dna posude, h_3, iznosi 1/3 visine stupca kapljevine. Posuda sadrži četiri razbijala virova čija širina, δ, iznosi 1/10 ili1/12 promjera posude (*Slika 1).* Miješanje se provodi pomoću elektromotora koji pomoću osovine pokreće miješalo.

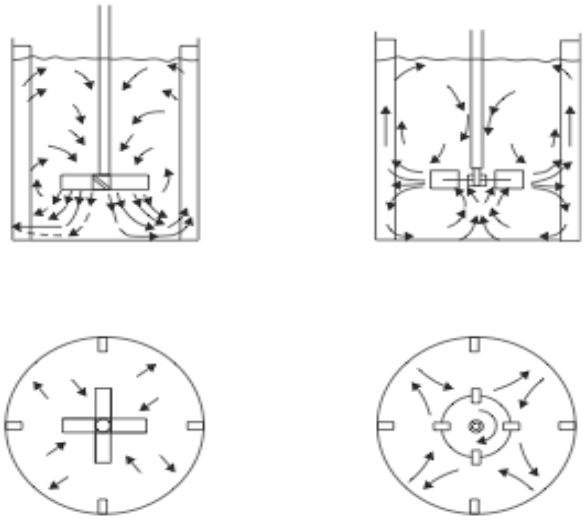


Slika 1. Geometrijske karakteristike posude za miješanje [2]

Vrijede pravila*: T=H ;* $h_3 = H/3 = T/3$.

Tablica 1. Tipovi miješala i područje njihove primjene

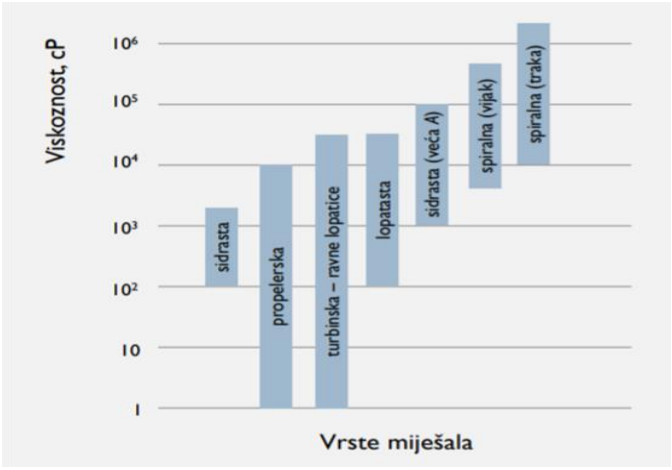
Miješalo s ravnim lopaticama- *(engl. Straight blade turbine)*	Lopatica paralelna s osi mješala- radijalni tok	
Miješalo sa zaobljenim lopaticama- *(engl. Sweptback turbine)*	Lopatica paralelna s osi mješala- radijalni tok	
Disk turbina- *(engl. Rushton turbine*)	Lopatica paralelna s osi mješala- radijalni tok	
Turbina sa zaobljenim lopaticama- *(engl. Hollow blade turbine)*	Lopatica paralelna s osi mješala- radijalni tok	
Propelersko miješalo- *(engl. Propeller)*	Lopatica nagnuta pod kutom manjim od 90^o u odnosu na os rotacije- aksijalni tok	
Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama- *(engl. Piched blade turbine)*	Lopatica nagnuta pod kutom 45^o u odnosu na os rotacije- aksijalno-radijalni tok	
Spiralna miješala – *(engl. helical- ribbon impeller)*	Veoma viskozne kapljevine- zauzima velik volumen posude za miješanje	



Slika 2. Prikaz osnovnih tokova kapljevine s obzirom na tip miješala [3]

Ovisno o geometriji miješala u miješalici se stvara karakterističan tok kapljevine koji se uglavnom dijeli na radijalni i aksijalni tok kapljevine. Aksijalni tok kapljevine u posudi razvija se pri korištenju miješala kod kojih je lopatica nagnuta pod kutom manjim od 90^{o} u odnosu na os rotacije. Kapljevinu miješalo odbacuje prema dnu posude odakle uz stijenku struji prema površini kapljevine.

Radijalni tok kapljevine u posudi razvija se pri korištenju miješala čije su lopatice paralelne s osi miješala. Kapljevina se odbacuje radijalno, tj. u smjeru radijusa miješala prema stijenci posude odakle se dijeli na dva podtoka: jedan struji prema dnu , a drugi prema površini kapljevine.



Slika 3. Područja primjene tipova miješala s obzirom na viskoznost kapljevine [2]

1.2. SUSPENDIRANJE

Miješanje kapljevite faze s česticama netopljive čvrste faze poznato je pod nazivom suspendiranje. Ova operacija se provodi u svrhu sprječavanja taloženja čvrste faze na dnu posude ili plutanja čestica na površini kapljevine ovisno o odnosu gustoća kapljevite i čvrste faze. Čvrsta faza može biti prisutna u suspendiranom sustavu kao element koji ne sudjeluje izravno u reakciji.[4] Čest je slučaj da se suspendiraju krute čestice katalizatora, u kapljevitim reakcijskim sustavima, zbog povećanja reakcijske površine. Dobra izmiješanost u ovakvim sustavima omogućava ubrzan i olakšan prijenos tvari i energije tijekom procesa.

U industrijskom mjerilu ova operacija se koristi pri:

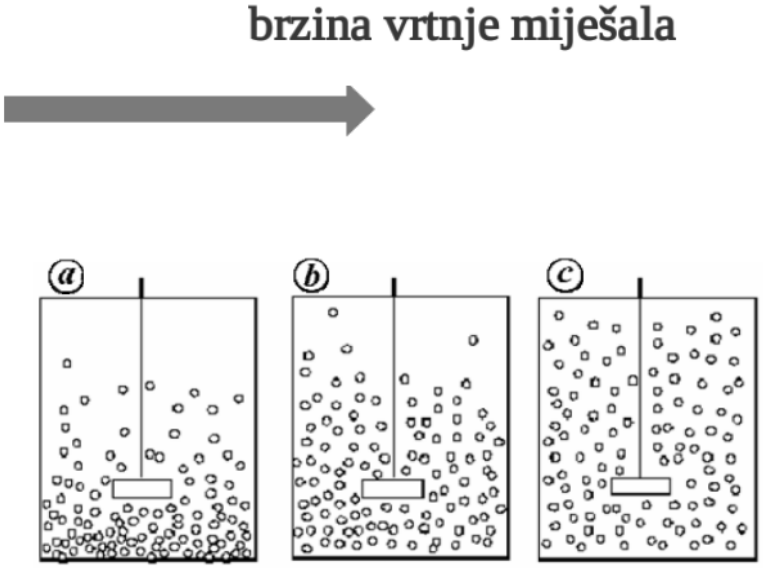
- disperziji krutina,
- otapanju čvrste tvari,
- kristalizaciji i percipitaciji,
- adsorpciji, desorpciji i ionskoj izmjeni,
- pri reakcijama između čvrste i kapljevite faze- zbog povećanja reakcijske površine,
- pri procesima polimerizacije.

Suspendiranje se najčešće provodi u miješalicama Rushtonovih dimenzija prikazane na *Slici 1,* te se uglavnom koriste miješala koja razvijaju u posudi aksijalni tok kapljevine – propelersko ili turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama. Kvaliteta suspenzije ovisi o kompleksnoj interakciji između toka koji stvara miješalo, turbulencije i nakupljanju čvrste faze. Suspendiranje u reaktorima s miješanjem je okarakterizirano minimalnom brzinom vrtnje miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije. Važan faktor u dizajniranju i provođenju procesa suspendiranja u reaktorima je određivanje stanja suspenzije u kojem se čestice ne zadržavaju na dnu reaktora duže vrijeme. Određivanje ovog stanja je važno da bi se postiglo što bolje izvođenje procesa u reaktoru. Pri dizajniranju reaktora važno je razumijevanje ovih procesa i njihovog hidrodinamičkog utjecaja. Isto tako važno je poznavanje toka kapljevine (struktura toka, turbulencija, intenzitet toka, raspodjela čestica unutar suspenzije) i razumijevanje utjecaja različitih parametara unutar sustava kao što su: tip miješala, snaga, broj lopaticana, željeni rezultat procesa. [5]

Ovisno o stupnju suspendiranosti čvrste tvari može se govoriti o različitim stanjima suspenzije:

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

Stanje kod kojeg postoji nakupina čestica na dnu posude koja miruje ili se periodički obnavlja naziva se stanje nepotpune suspenzije. Za ovo stanje je karakteristično da sadržaj nakupina ne raste s vremenom. Stanje potpune suspenzije predstavlja ono stanje kod kojeg su čestice podignute s dna i nalaze se u stanju gibanja. Najčešće se određuje Zwieteringovim kriterijem, prema kojemu je zadržavanje čestica na dnu posude kraće od 1-2 s. Stanje homogene suspenzije odgovara stanju suspenzije kod kojeg su koncentracija i veličina čestica ujednačeno raspoređene u sustavu. Stanje intermedijalne suspenzije predstavlja stanje između potpune i homogene suspenzije. Pri postignutom stanju homogene suspenzije povećanje brzine vrtnje miješala ne doprinosi većoj homogenosti sustava.[1] Prijelaz iz jednog u drugo stanje suspenzije postiže se povećanjem brzine vrtnje miješala (*Slika 4*).



Slika 4.Stanja suspenzije: a) stanje nepotpune suspenzije , b) stanje potpune suspenzije, c) stanje homogene suspenzije

Minimalna brzina vrtnje miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije (*engl*. just suspended impeller speed) $N_{JS,}$ je ona brzina pri kojoj su sve čestice podignute s dna reaktora. Iako je koncept N_{JS} star 60 godina i veoma subjektivan način određivanja minimalne brzine vrtnje pri postizanju stanja potpune suspenzije, još uvijek se koristi kao jedan od glavnih parametara pri dizajniranju sustava za provođenje suspendiranja. S fizikalnog gledišta stanje suspenzije čvrstih čestica je u potpunosti određeno hidrodinamikom i turbulencijom koja vlada u reaktoru.

U sustavu čvrsto- kapljevito moguće je vizualno promatrati kvalitetu suspendiranja. U sustavu se razlikuju dva područja- područje oblaka čvrste faze nastalog uslijed miješanja i područje bistre kapljevine iznad njega. Visina oblaka ovisi o: postojećim karakteristikama kapljevine i čvrste faze, konfiguraciji miješalice i miješala i brzini vrtnje miješala. Kada visina oblaka dosegne 90% vrijednosti visine kapljevine u posudi standardnih dimenzija, brzina vrtnje miješala smatra se također minimalnom brzinom vrtnje miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije- N_{JS} prema Einenkelov-Mershmannovom kriteriju.[5] Ovakav način određivanja minimalne brzine vrtnje pri postizanju stanja potpune suspenzije je mnogo objektivniji u odnosu na Zwieteringov kriterij.

Od velike je važnosti što točnije predviđanje kvalitete suspendiranja pri različitim brzinama vrtnje miješala. Jedan od kriterija za određivanje kvalitete stanja suspenzije se temelji na odstupanju koncentracije čvrste tvari i prikazan je jednadžbom:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum\left(\frac{C}{Cavg} - 1\right)^2} \qquad (1)$$

Pri stanju nepotpune suspenzije vrijednost odstupanja σ je manja od 0,2. U stanju tek postignute suspenzije (*just suspended*) vrijednost σ varira između 0,2 i 0,8, a pri stanju homogene suspenzije vrijednost odstupanja je manja od $0{,}2 < \sigma < 0{,}2$.

Za računanje minimalne brzine vrtnje miješala pri stanju potpune suspenzije koristi se Zwieteringov izraz. Po ovom izrazu izvedene su korelacije iz dimenzijske analize i procijenjeni eksponenti iz dobivenih rezultata analize. Na osnovu ovih ispitivanja dani su analitički izrazi:

$$Re^{0,1}Fr^{0.45}\left(\frac{d_m}{dp}\right)^{0,2}X^{0,13}=S \tag{2}$$

Gdje je: *S* Zweiteringova bezdimenzijska konstanta koja ovisi o tipu miješala i može se naći u literaturi ili eksperimentalno odrediti, *X* je maseni udio čvrste faze u suspenziji.

Korelacija može biti preoblikovana u izraz:

$$Njs = Sv^{0,1}\left[\frac{g_c(\rho_s - \rho_l)}{\rho_l}\right]^{0,45}X^{0,13}{d_p}^{0.2}{d_m}^{-0,85} \tag{3}$$

gdje je*:*

u- kinematička viskoznost ($m^2\ s^{-1}$),

g_c- konstanta gravitacijskog ubrzanja (9,81 m s^{-2}),

$\rho_č$- gustoća čestice (kg m^{-3}),

ρ_L- gustoća kapljevine (kg m^{-3}),

d_p- promjer čestice (m),

d_m- promjer miješala (m).

Nedostatak Zwieteringovog kriterija je u tome što se promatra samo dno posude bez obraćanja pozornosti na ostale dijelove posude. Zbog toga se često koriste Einenkel - Mershmannov kriterij.

1.2.1. Snaga miješanja

Za provođenje bilo kojeg procesa potrebna je energija. Snaga miješanja predstavlja količinu utrošenog rada u jedinci vremena koji je potreban za postizanje određenog stupnja uzmiješanosti.

Faktori koji utječu na snagu miješanja su:

- brzina vrtnje miješala, *N,*
- gustoća kapljevine, $\rho_{L,}$
- promjer miješala, d_m,
- viskoznost kapljevine, $\mu_{L,}$
- gravitacijsko ubrzanje, *g*.

Snaga miješanja se izražava kao funkcija svih prethodno navedenih faktora.

$$P=\mathrm{f}\,(d_m, N, \rho_L, \mu_{L,} g) \tag{4}$$

Snaga miješanja se može prikazati:

$$N_p = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \tag{5}$$

N_p predstavlja značajku snage miješanja:

$$N_p = \frac{P}{\rho_L \cdot N^3 \cdot {d_m}^5} \tag{6}$$

Vrijednost modificirane Reynoldsove značajke izražena je:

$$Re = \frac{\rho_L \cdot N \cdot {d_m}^2}{\mu} \tag{7}$$

Fr je modificirana Froudova značajka:

$$Fr = \frac{d_m \cdot N^2}{g} \tag{8}$$

Radi jednostavnosti ova jednadžba se može prikazati i preko funkcije snage ϕ:

$$\frac{N_P}{Fr^n} = K \cdot \ Re^m \tag{9}$$

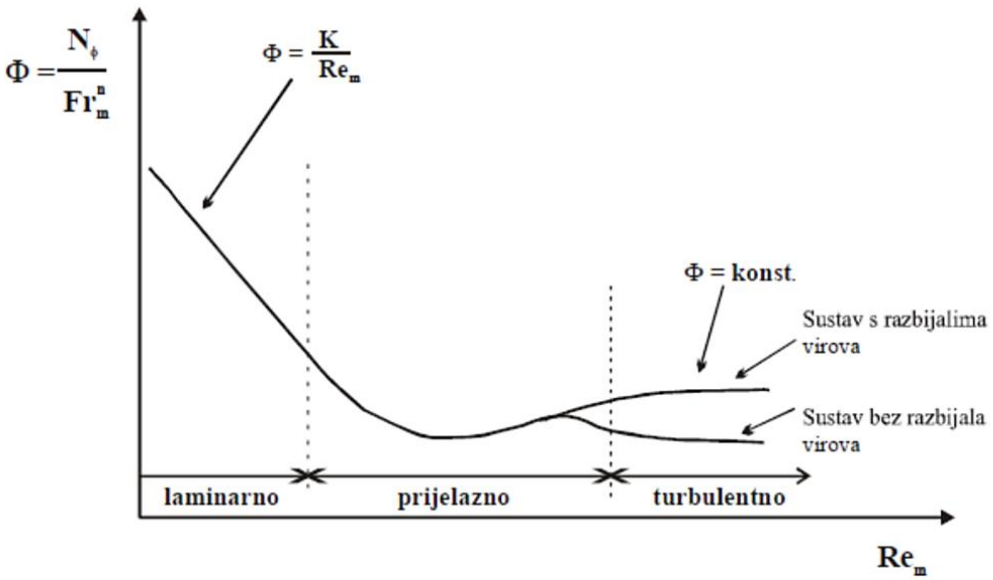
tj.

$$\phi = K \cdot Re^m \tag{10}$$

U sustavima kod kojih ne dolazi do stvaranja virova, tj. imaju ugrađena razbijala virova faktor gravitacije nema velik utjecaj, eksponent *Fr* značajke postaje nula a *Fr* =1 izraz se svodi :

$$\phi = N_p = K \cdot \mathrm{Re}^{\mathrm{m}} \tag{11}$$

Grafički prikaz ovisnosti značajke funkcije snage o Reynoldsovoj značajci naziva se krivulja snage. Krivulja snage je različita za različite tipove miješala. Ukoliko se ne može u literaturi pronaći krivulja snage za neko miješalo onda je potrebno eksperimentalno izmjeriti i snimiti krivulju snage za taj tip miješala. [1,3]



Slika 5. Krivulja snage [3]

1.3. KRISTALIZACIJA

Kristalizacija je separacijski proces u kojem dolazi do izdvajanja čvrste faze u obliku kristala iz kapljevite, plinovite ili druge čvrste faze. U industriji se kristalizacija najčešće koristi za pročišćavanje konačnog produkta.

Kako bi se postigli uvjeti za kristalizaciju, otopinu iz koje se želi kristalizirati mora se dovesti u stanje prezasićenosti. Stanje prezasićenosti otopine može se postići na više načina. Ovisno o tome na koji je način postignuto stanje prezasićenosti otopine razlikujemo nekoliko vrsta kristalizacija:

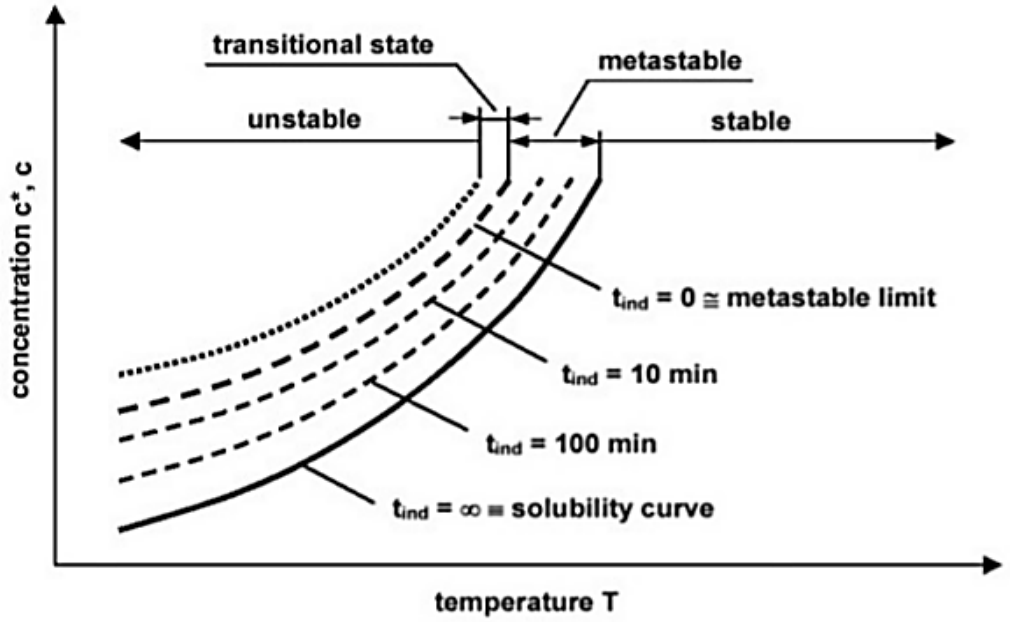
- kristalizacija isparavanjem,
- kristalizacija hlađenjem,
- kristalizacija isoljavanjem- uz dodatak tvari koja sadrži zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- kristalizacija uz kemijsku reakciju –precipitacija,
- kristalizacija iz talina.



Slika 6. Proces kristalizacije sastavljen od niza operacija

Proces kristalizacije započinje u prezasićenoj otopini koja se dobiva prevođenjem zasićene otopine u prezasićenu različitim metodama. Nakon što otopina postane prezasićena dolazi do prekoračenja termodinamičke stabilnosti, tj. narušava se stanje ravnoteže. Kristalizacija započinje nukleacijom, a nastavlja se rastom stvorenih kristala. Važno neravnotežno svojstvo prezasićene otopine o kojem ovisi početak nukleacije je širina metastabilne zone.[6]

Metastabilna zona je područje prezasićene otopine u kojem je smanjena mogućnost pojave nukleacije. Definirana je kao zona između krivulje topljivosti, koja predstavlja stabilno termodinamičko stanje otopine (*engl*. stable) i krivulje koja predstavlja granicu taloženja na kojoj počine nekontrolirana nukleacija (*engl*. unstable). Područje desno od krivulje topljivosti predstavlja nezasićenu otopinu koja je stabilna i u kojoj ne dolazi do kristalizacije. U području metsatabilne zone koncentracija u otopini je veća od one ravnotežne, ali vjerojatnost da će doći do kristalizacije je mala jer se temperatura i koncentracija potrebna za spontanu nukleaciju postižu tek na granici taloženja. Lijevo od krivulje koja predstavlja granicu taloženja otopina je prezasićena, nestabilna i dolazi do spontane nukleacije.



Slika 7. Stupnjevi stabilnosti u otopini pri kristalizaciji [6]

Maksimalna širina metastabilne zone ovisi o mnogo faktora kao što su: čistoća otopine, brzina hlađenja, intenzitet miješanja, ultrazvučno djelovanje i nije kvantitativno određena. Maksimalna širina metastabilne zone može se izraziti razlikom temperatura od krivulje topljivosti do granice taloženja, $\Delta T_{max,}$ i tada se naziva maksimalno postignuta pothlađenost otopine. Ukoliko se izrazi koncentracijama zasićenih otopina pri navedenim temperaturama, predstavlja maksimalno postignutu prezasićenost, $\Delta c_{max.}$

1.3.1. Nukleacija

Jasno je da proces nukleacije pokreće nestabilnost prezasićene otopine i da nukleacija prethodi rastu kristala. Ovisno o načinu nastajanja nukleusa razlikuje se primarna i sekundarna nukleacija. Primarna nukleacija zahtjeva veliku prezasićenost otopine i odvija se uslijed promjene temperature i koncentracije unutar otopine. Ukoliko otopina ne sadrži nikakve nečistoće do nukleacije dolazi zbog sudaranja i nakupljanja molekula /iona iz otopine. Ovo je poznato kao homogena primarna nukleacija. U praksi je ovakav slučaj veoma rijedak. U normalnim uvjetima u otopini uvijek postoje određene nečistoće: produkti neke kemijske reakcije, čestice prašine ili čestice nastale mehaničkim trošenjem aparature u kojoj se provodi proces. Nakupljanje molekula/iona počinje oko čestice nečistoće i ovaj proces se naziva heterogena nukleacija.

Najčešće korišteni i opisivani mehanizmi nukleacije su mehanizmi sekundarne nukleacije. Ova vrsta nukleacije se odvija uz prisutnost kristala tvari koju se kristalizira. Potrebna prezasićenost otopine za ovu vrstu nukleacije znatno je manja od one potrebne za procese primarne nukleacije.[6]

Korištenjem sekundarne nukleacije u procesu postiže se dodatno nastajanje novih nukleusa što je veoma važno za kristalizatore koji rade kontinuirano. Nedostatak sekundarne nukleacije je u tome što u procesu nastaje veći broj nukleusa nego što je potrebno te je veličina dobivenih kristala premalena. Broj nastalih nukleusa može se kontrolirati smanjenjem intenziteta miješanja i rada pumpi koji se koriste za homogenizaciju i transport otopine. Optimalni uvjeti za kristalizaciju postižu se reguliranjem brzine vrtnje i promjera miješala. Manje brzine i veći promjeri miješala rezultiraju smanjenjem brzine nukleacije, tj. povećanjem veličine kristala.

1.3.2. Rast kristala

Rast kristala je pojava koja se zbiva ukoliko postoji neravnoteža termodinamičkih uvjeta unutar otopine u kojoj se nalaze nukleusi. Do njega dolazi jer se, pri neravnotežnim uvjetima, zbog prezasićenosti otopine molekule/ioni ugrađuju u nastale nukleuse. Brzina rasta kristala uvelike ovisi o fizikalnom svojstvu samog kristala, ali na nju značajno mogu utjecati i drugi faktori kao što su: intenzitet miješanja, temperatura, sastav matične otopine, razina prezasićenosti, priroda površine kristala i prisutnost nečistoća.[6] Određivanje brzine rasta kristala je od iznimne važnosti, jer o brzini rasta kristala ovisi vrijeme zadržavanja kristala unutar matične otopine kao i veličina kristalizatora. Postoje različite metode za određivanje brzine rasta kristala:

- povećanje karakteristične duljine kristala,
- povećanje mase po jedinici površine kristala,
- pomjeranje monokristalne plohe.

Iako je rast kristala fizikalno svojstvo dane tvari on ovisi i o svojstvima kapljevite faze, tj. prezasićene otopine u kojoj se kristali nalaze. Potrebno je laboratorijski utvrditi brzinu rasta kristala kao funkciju prezasićenosti matične otopine i dodanih kristala i dizajnirati proces koji će, u većem mjerilu, dati kristale jednake čistoće i veličine. Da bi se to postiglo potrebno je održavati koncentraciju prezasićene otopine konstantnom i provoditi proces unutar metastabilne zone. Ukoliko bi se proces vodio u blizini granice taloženja metastabilne zone, zbog stvaranja velikog broja nukleusa, rast kristala bio bi usporen. Provođenje procesa u blizini granice topljivosti za posljedicu ima malo iskorištenje procesa. Zbog nedovoljnog broja stvorenih nukleusa i njihove male brzine nastajanja ne proizvodi se zadovoljavajuća masa kristala u jedinici vremena pri malim prezasićenostima sustava.

1.4. BORAKS

Dinatrijev tetraborat dekahidrat, poznat pod nazivom boraks, je sol borne kiseline kemijske formule $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$. Boraks se sastoji od bijelih kristala, nema mirisa i stabilan je pri sobnoj temperaturi. Opasan je u slučaju gutanja, udisanja i apsorpcije kroz kožu. U slučaju udisanja izaziva kašalj i kratkoću daha. Boraks nije zapaljiv niti eksplozivan. Naziv boraks ima korijene u arapskoj riječi *burqa* i perzijskoj riječi *burah* što znači bijel. Prva nalazišta boraksa su pronađena u pustinjama zapadnog Tibeta.[7] Može se pronaći u prirodi, na mjestima gdje je prirodno prisutan bor, npr. isušena korita slanih jezera (Turska, Dolina smrti u Nevadi,SAD).



Slika 8. Boraks

Tablica 2. Svojstva boraksa

boja	bijela
talište	75^oC
vrelište	320^oC
topljivost pri 20^oC	49,8 kg m^{-3}
gustoća, kg/m^3	1700
pH	9,2
miris	nema mirisa
tvrdoća	2,0-2,5

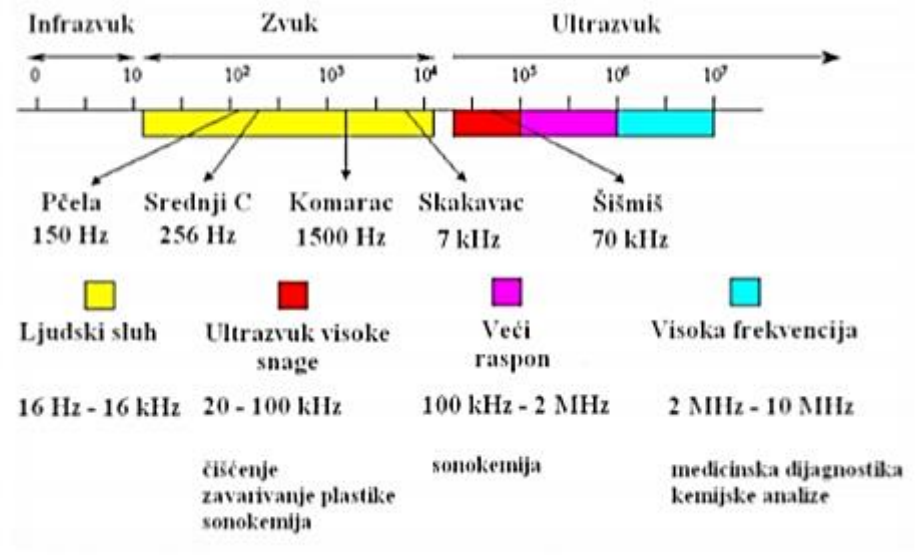
Boraks ima široku primjenu u proizvodnji različitih proizvoda namijenjenih kako domaćinstvu tako industrijskoj proizvodnji zbog svojih fizikalno- kemijskih svojstava. Koristi se u proizvodnji:

- sapuna i deterdženata,
- fungicita, herbicida i insekticida,
- dezifenkcijskih sredstava,
- sredstava za gašenje požara,
- stakla kao dodatak,
- puferskih rasvora.

Boraks se dobiva prekristalizacijom prirodne rude tinkala. Prilikom kristalizacije ove soli vrlo je bitno provoditi proces pri onim uvjetima koji će omogućiti dobivanje kristala zadanih svojstava, prema namjeni u prethodno navedenim područjima primjene.

1.5. ULTRAZVUK

Ultrazvuk predstavlja područje zvučnih valova čija je frekvencija veća od 20000 Hz. Ljudsko uho čuje zvučne valove frekvencije od 16 Hz do 20000 Hz. Neke životinje, npr. dupini, šišmiši, neki insekti i određene pasmine pasa mogu čuti ultrazvučne valove. Za razliku od zvuka, čiji se valovi šire u kuglastim formacijama, ultrazvučni valovi se mogu usmjeriti i širiti pravocrtno.



Slika 9. Podjela zvučnih valova [8]

Valne duljine ultrazvučnih valova u zraku iznose do 0,5 μm dok su u vodi i drugim tijelima znatno veće. Razlika u valnoj duljini ultrazvuka u različitim medijima je izravna posljedica razlike u brzinama širenja zvučnih valova u različitim sredinama.
Ultrazvuk se koristi: za ultrazvučno testiranje materijala, u medicinskoj dijagnostici, za čišćenje materijala, za izradu sonara itd. U prošlosti korištenje ultrazvuka u industrijske svrhe bilo je ograničeno na čišćenje i emulgiranja dok se danas sve više koristi u kemijskom inženjerstvu pri kristalizaciji, sušenju, emulgiranju, ekstrakciji, zamrzavanju itd Korištenje ultrazvuka u industriji temelji se na velikoj energiji i snazi koju imaju ultrazvučni valovi. Zbog toga oni mogu proizvoditi razne toplinske, mehaničke i kemijske efekte.

Ultrazvučni valovi se mogu opisati jednadžbom:

$$v = \lambda f \tag{12}$$

gdje je:
v- brzina širenja zvuka,
λ - valna duljina,
f – frekvencija.

Još jedna od funkcija koja opisuje širenje ultrazvučnog vala je prigušenje. Koeficijent prigušenja, a, je mjera smanjenja amplitude ultrazvučnog vala prolaskom kroz neku tvar, a definirana je izrazom:

$$A=A_0 e^{-ax} \tag{13}$$

gdje je :
A- amplituda vala,
A_0- početna amplituda vala,
x- prijeđena udaljenost.

Ovisno o frekvenciji postoje dvije vrste ultrazvuka: ultrazvuk niske snage i ultrazvuk visoke snage.

1.5.1. Ultrazvuk niske snage

Ultrazvuk niske snage je ultrazvuk čiji intenzitet nije veći od 1 Wcm^{-2} a frekvencija nije veća od 2 MHz.[10] Ovaj ultrazvuk ne uzrokuje nikakve fizikalne niti kemijske promjene u tvarima na koje djeluje. Upravo zbog toga se korištenje ove vrste ultrazvuka smatra neinvazivnim. Ultrazvuk niske snage našao je primjenu: u medicini za praćenje operacija i druge dijagnostičke postupke, u prehrambenoj industriji za kontrolu kvalitete hrane, određivanje razine kapljevine u neprozirnim spremnicima, određivanje fizikalnih

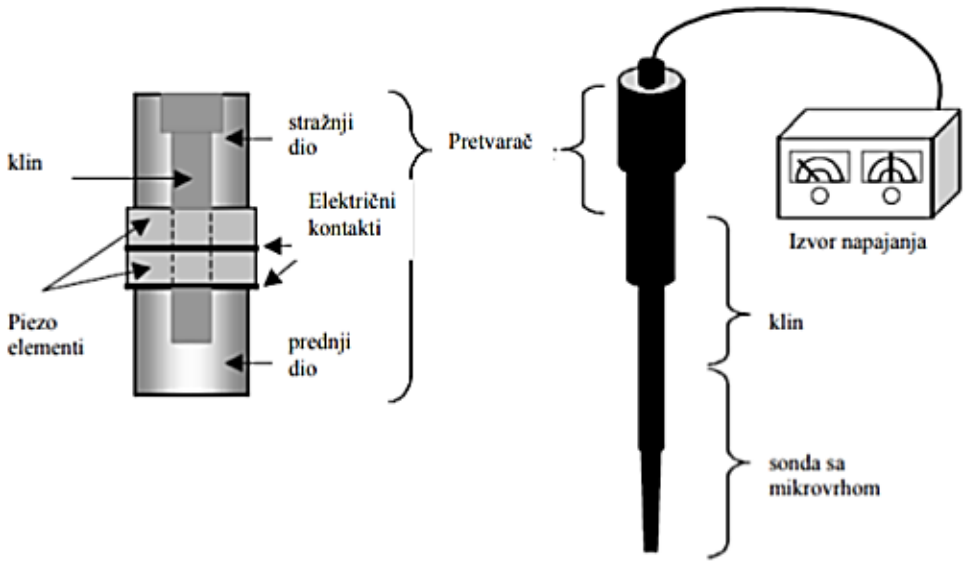
svojstava materijala, površinsko čišćenje hrane, filtraciju i određivanje koncentracija tvari u hrani.

1.5.2. Ultrazvuk visoke snage

Ultrazvuk visoke snage je ultrazvuk čiji intenzitet iznosi između 1 i 1000 Wcm^{-2}, a frekvencija između 20 i 100 kHz. Ultrazvuk ove snage može uzrokovati fizičke promjene kao i neke kemijske reakcije u materijalu na koji se primjenjuje. Koristi se za: čišćenje, otplinjavanje i homogenizaciju tekućina, sušenje, ekstrakciju, emulgiranje, sterilizaciju i induciranje kemijskih reakcija redukcije i oksidacije. [9]

Postoje različiti načini stvaranja ultrazvučnih valova a temelje se na pretvaranju električne i mehaničke energije u energiju ultrazvučnih valova. Ultrazvuk visoke snage može se stvoriti na nekoliko načina: pokretanjem tekućine, mlazom plina ili električnom snagom.

Za pretvaranje električne energije u energiju ultrazvučnog vala potrebno je stvoriti istosmjernu struju visoke frekvencije koja se pomoću pretvarača ultrazvuka pretvara u energiju ultrazvučnog vala. Ovakvi pretvarači ultrazvuka mogu biti: mehanički pretvarači, elektrodinamički pretvarači, elektrostirkcijski i magnetnostrikcijski pretvarači. Najveću upotrebu u industriji ima piezoelektrični pretvarač.



Slika 10. Ultrazvuk visoke snage u obliku sonde s piozielektričim pretvaračem [8]

1.5.3. Piezoelektrični pretvarač

Ovo je najrasprostranjeniji način stvaranja ultrazvučnih valova. Uređaj se sastoji od dva diska piezoelektrične keramike složenih između dva identična metalna bloka. Temelji se na deformiranju kristala i keramičkih materijala u promjenljivom električnom polju i tako njihovi krajevi stvaraju vibracije koje se pojačavaju u pojačalu, te se ultrazvučni valovi sondom emitiraju u medij. Širenjem ultrazvučnih valova kroz medij dolazi do stvaranja longitudinalnih valova što dovodi do stvaranja promjenjivih kompresija i ekspanzija tlaka. Materijal koji se deformira u električnom polju mora biti stabilan pri različitim temperaturama, mehaničkom stresu i utjecaju električnog polja. Za izradu piezoelektričnih pretvarača koriste se: niobati, olovo-cironat-titanat, barij titanat.

1.5.4. Utjecaj ultrazvuka pri kristalizaciji

Ultrazvučna kristalizacija podrazumijeva korištenje energije ultrazvučnih valova za kontrolu nukleacije i rasta kristala pri procesu kristalizacije. U odnosu na druge metode kristalizacije, kristalizacija uz ultrazvuk zahtijeva vrlo malu prezasićenosti otopine iz koje se kristalizira.

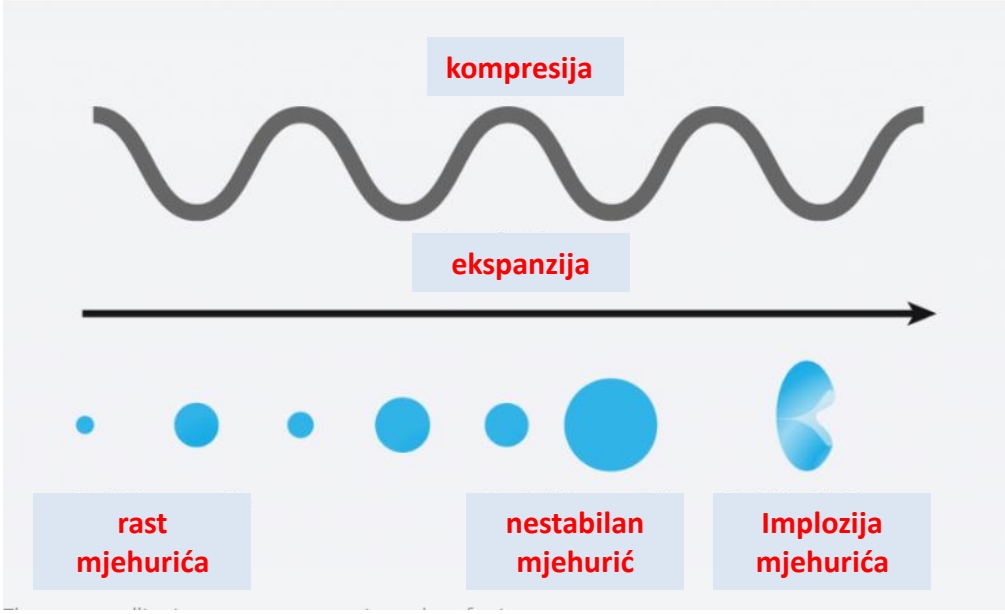
Problemi pri korištenju tradicionalnih metoda kristalizacije su velika selektivnost procesa i brzina same kristalizacije koja uzrokuje poteškoće pri kontroliranju procesa.

Prednosti ultrazvučne kristalizacije nad tradicionalnim metodama su :

- skraćivanje vremena indukcije– ultrazvučni valovi stvaraju energiju potrebnu za nukleaciju,
- smanjenje širine metastabilne zone– kristalizacija se može provoditi pri manjoj prezasićenosti otopine i višim temperaturama,
- povećanje brzine nukleacije– dolazi do stvaranja mnogo sitnih kristala
- povećanje brzine rasta kristala,
- prilagođena raspodjela veličine kristala– insonacija u valovima dovodi do stvaranja velikih kristala dok kontinuirana insonacija dovodi do stvaranja malih kristala,
- raspodjela veličine čestica u uskom intervalu,
- smanjenje potrebe za hlađenjem,
- velika ponovljivost rezultata procesa kristalizacije.

Utjecaj ultrazvuka na kristalizaciju posljedica je stvaranja kavitacije tijekom ultrazvučnog djelovanja. Stvaranjem ultrazvučnih valova velike energije u kapljevini dolazi do stvaranja ciklusa visokog tlaka praćenih ciklusom niskog tlaka. Unutar kapljevine dolazi do formiranja mjehurića koji u svakom ciklusu visokog tlaka apsorbiraju energiju i rastu nakon čega se u svakom ciklusu niskog tlaka smanjuju. Svakom ekspanzijom pri visokom tlaku mjehurići narastu nešto više nego što se u ciklusu niskog tlaka smanje. Nakon nekog broja ciklusa mjehurići ne mogu apsorbirati dodatnu energiju i u ciklusu visokog tlaka dolazi do njihovog urušavanja ili implozije. Ova pojava poznata je pod nazivom ultrazvučna kavitacija. Primjer nastajanja mjehurića i njihovog pucanja prikazan je na *Slici 10.* Pojava kavitacije ovisi o: frekvenciji i intenzitetu ultrazvuka, viskoznosti medija, gustoći, površinskoj napetosti medija, prisutnosti otopljenih plinova i temperaturi.[8-11]

Precizna kontrola kavitacije je moguća što dovodi do mogućnosti kontroliranja i samog procesa kristalizacije.

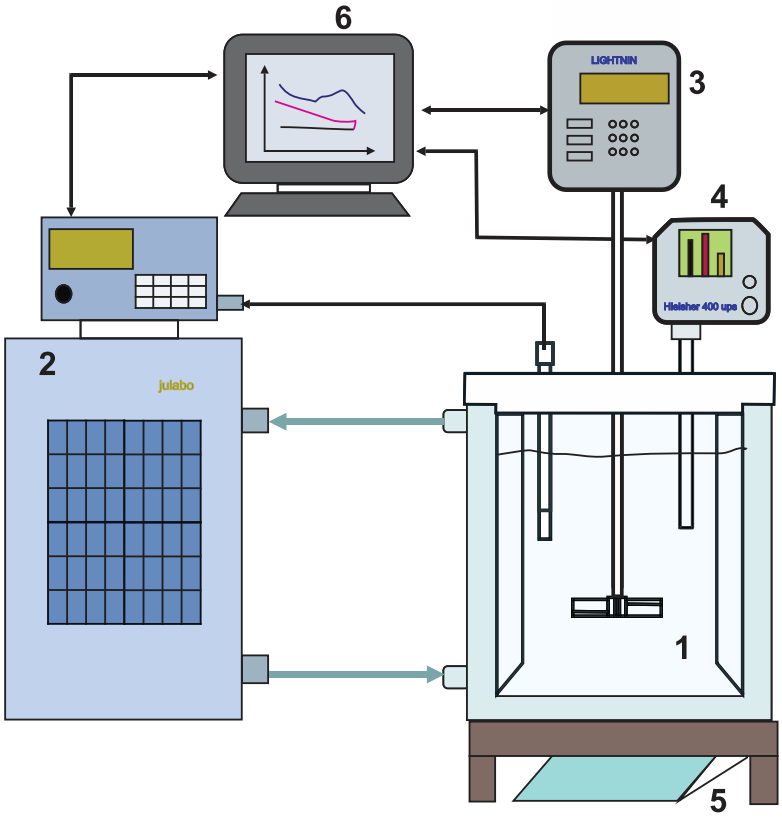


Slika 11. Shematski prikaz ultrazvučne kavitacije[11]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Opis aparature

U provedbi ovog eksperimentalnog dijela korištena je aparatura prikazana na *Slici 12.*



Slika 12. Aparatura za provedbu eksperimenta

(1 - kristalizator, 2 - termostat, 3 - miješalica, 4 – ultrazvučni homogenizator, 5 - ogledalo, 6 - računalo).

Kristalizator je posuda s plaštem, ravnog dna i dimenzioniran po uzoru na miješalicu Rushtonovih dimenzija. Izrađen od stakla kristalizator je sadržavao 4 razbijala vira standardnih dimenzija ($\delta = D/10$). Četiri standardna razbijala virova unutar posude postavljena na jednakim razmacima bila su pri dnu izvedena pod kutom od 45° da bi se poboljšalo strujanje čestica, tj. spriječilo stvaranje mirujućih nakupina na dnu. Visina stupca kapljevine je bila jednaka promjeru posude, *T,* dok je udaljenost miješala od dna posude h_3, iznosila 1/3 *H.*

U provedbi ovog eksperimenta korišteno je trubinsko miješalo s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od 45 °. Karakteristike korištenog miješala dane su u *Tablici 3.*

Tablica 3. Karakteristike miješala korištenog za provođenje eksperimenta

Tip miješala	**Miješalo sa nagnutim lopaticama (*engl. Pitched blade turbine*)**
Broj lopatica	4
Tok koji miješalo stvara	Aksijalni tok
Kut nagiba lopatica, ^{0}	45
Promjer miješala, m	0,065; 0,08,; 0,095

Miješanje u se provodilo miješalicom tipa *Lightnin LabMaster* koja je omogućavala podešavanje brzine vrtnje miješala te mjerenje zakretnog momenta. Za ultrazvučno djelovanje na otopinu korišten je homogenizator *Hielsher UP 400ST* prikazan na *Slici 12.*



Slika 13. Ultrazvučni homogenizator tipa Hielscher UP400St

Temperatura otopine u kristalizatoru regulirana je cirkuliranjem kroz plašt kupelji termostatirane pomoću termostata tipa *Lauda Proline Edition X* s točnošću od 0,1 °C. Ovaj uređaj osiguravao je brzinu hlađenja otopine brzinom od 6 °C h^{-1} te održavanje konstantne temperature tijekom suspendiranja kristala u zasićenoj otopini. Tijekom rada u bazu podataka na računalu su bilježene vrijednosti temperature matične otopine te su mjerene vrijednosti brzine vrtnje miješala i zakretnog momenta te amplitude ultrazvuka.

2.2. Postupak rada

2.2.1. Provedba šaržne kristalizacije boraksa

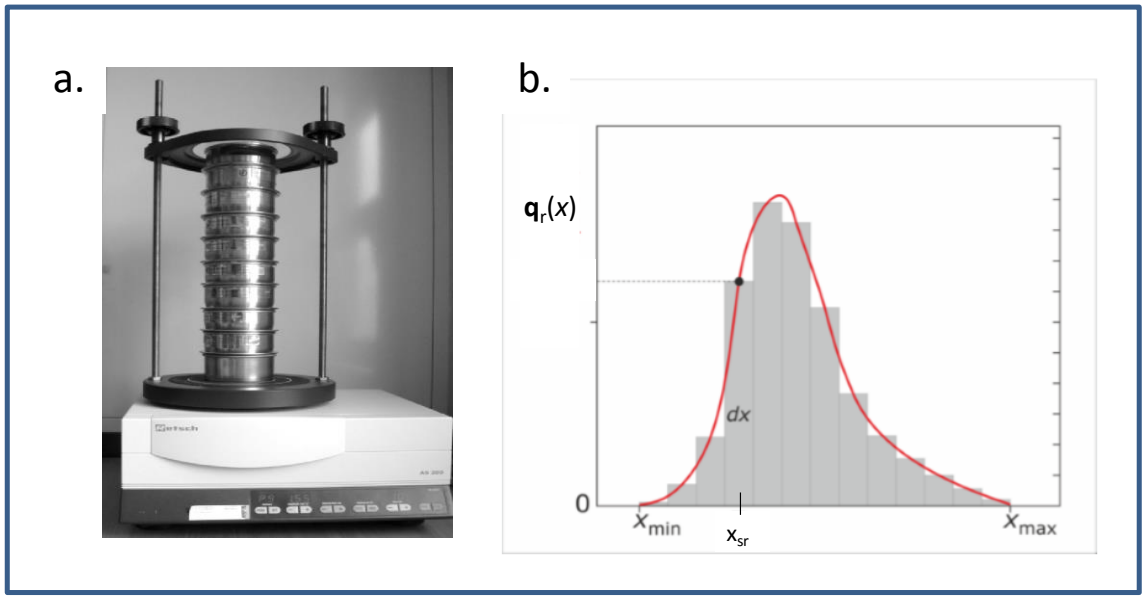
Kristalizacija boraksa izvršena je hlađenjem otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C. Zasićena otopina pripremljena je otapanjem boraksa tehničke čistoće u destiliranoj vodi čiji je volumen iznosio oko 3 dm^3. Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom, masa dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti soli pri ispitivanoj temperaturi. Pripremljena otopina se miješala, pri konstantnoj temperaturi od 30 °C i brzini vrtnje miješala od 300 o. Min,$^{-1}$ do ustaljenja njene vodljivosti (κ = 18,7mS cm^{-1}). Zasićena otopina potom je filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje vakuum filtracijom. Tijekom filtracije filtrat se zagrijavao u vodenoj kupelji na temperaturu neznatno veću od temperature zasićenja kako bi se izbjegla moguća pojava nukleacije.

Nakon filtriranja zasićena otopina unesena je u temostatirani kristalizator prethodno navedenih geometrijskih karakteristika, u kojem je visina matične otopine bila jednaka promjeru posude. Nakon ustaljenja temperature od 30 °C otopina se hladila brzinom od 6°C h do temperature od 10 °C. Tijekom kristalizacije miješanje se provodilo s PBT miješalom, d_m/T = 0,43, brzinom vrtnje miješala od 300 o. min^{-1}.

Po završetku procesa kristalizacije nastali kristali izdvojeni su iz matične otopine filtracijom , isprani zasićenim acetonom te sušeni na sobnoj temperaturi 24 sata. Potom je izvršena granulometrijska analiza dobivenog produkta.

2.2.2. Provedba granulometrijske analize

Granulometrijska analiza kristala provedena metodom prosijavanja uz uporabu mehaničke tresilice tipa *Retsch AS 200* i standardiziranih sita tipa *Fisher Scientific* (*BS410/ISO3310*) prikazanih na *Slici 14* čiji je otvor očica bio u području od 45 do 300 μm. Amplituda trešnje sita iznosila je 3 mm, a vrijeme 20 min.



Slika 14. ***a.*** *Tresilica sa serijom sita;* ***b.****Prikaz funkcijom gustoće raspodjele* [2]

Rezultati granulometrijske analize su obrađeni te prikazani funkcijom gustoće raspodjele $q_3(x)$ određene izrazom:

$$q_3(xi) = \frac{\frac{m(x_i)}{m_{uk}}}{dx} = \frac{\omega(x_i)}{dx} \qquad (14)$$

gdje je:

$m(x_i)$ masa kristala zaostala na pojedinom situ otvora x_i, m_{uk} predstavlja ukupnu masu kristala, $\omega(xi)$ je maseni udio kristala zaostalih na pojedinom situ, dok dx predstavlja širinu intervala, odnosno raspon veličina čestica zaostalih između dvaju susjednih sita. Oznaka *3* ukazuje da se radi o masenoj raspodjeli. Vrijednosti $q_3(x_i)$ se prikazuju kao funkcija srednje veličine čestice zaostale između dvaju sita, tj. u intervala dx (*slika 16b*).

Iz eksperimentalnih podataka također je izračunat srednji maseni promjer kristala, x_{sm}, prema izrazu:

$$x_{sm} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{sr,i} \cdot \varpi(x_i)}{\sum_{i=1}^{N} \varpi(x_i)} \tag{15}$$

2.2.3. Određivanje minimalne brzine vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije- N_{JS}

Stanje potpune suspenzije, tj. minimalna brzina vrtnje potrebna za postizanje navedenog stanja, N_{JS}, određivana je Zwieteringovom vizualnom metodom. Ova metoda temelji se na promatranju, pomoću ogledala, dna posude, osvijetljene reflektorom, sagledavajući pri tome postojanje nakupina čestica. Prilikom promatranja dna, istodobno se povećava brzina vrtnje miješala, sve dok se ne postigne ona brzina vrtnje miješala pri kojoj se čestice ne zadržavaju na dnu posude duže od 1 s. Upravo ta brzina predstavljala je minimalnu brzinu vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS}, ili tzv. kritičnu brzinu vrtnje miješala. S obzirom na subjektivnost metode mjerenja su se ponavljala najmanje deset puta te je potom izračunata srednja aritmetička vrijednost ispitivane veličine. Nakon ovih mjerenja određivan je iznos zakretnog momenta, τ, pri utvrđenoj vrijednosti N_{JS} u svrhu izračunavanja utroška snage miješanja.

U radu su suspendirani kristali boraksa dobiveni prethodno opisanim procesom kristalizacije. Veličina kristala bila je jednaka srednjem masenom promjeru prethodno dobivenog produkta (x_{sm} = 196 μm). Ovakvi kristali izdvojeni su prosijavanjem smjese kristala pomoću sita veličine otvora 180 i 220 μm.

Masa suspendiranih kristala predstavljala je teorijsku masu kristala, m_t, koja bi se dobila kristalizacijom zasićene otopine hlađenjem sa 30 °C do 10 °C prema izrazu:

$$m_t = (c_{z_{30}°C} - c_{z10°C}) \cdot V_{mo} \cdot M_{r_soli} \tag{16}$$

gdje je: $c_{z_30°C}$ ($c_{z_10°C}$) – koncentracija otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C (10 °C), dok je V_{mo} volumen matične otopine.

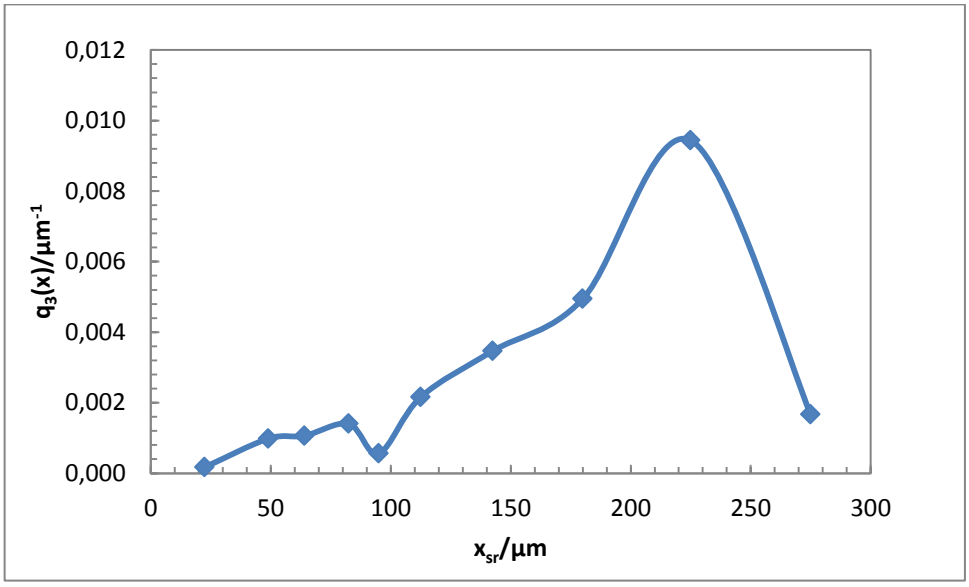
U slučaju određivanja N_{JS} u ustavima s ultrazvučnim djelovanjem za svaki odabrani promjer miješala prvo je namještena amplituda ultrazvuka koje su u ovom radu iznosile 20, 25, 30 i 40 %, te se pri ultrazvučnom djelovanju određivala minimalna brzina vrtnje PBT miješala, za postizanje potpune suspenzije kristala, prethodno opisanim Zwieteringovim kriterijem 1s.

Određivanje privedene snage ultrazvuka temeljilo se na određivanju osjetne topline koja se sustavu povećala pri navedenim amplitudama ultrazvuka u sustavima s miješanjem. U ovom slučaju mjerenje osjetne topline provodilo se u otopini boraksa zasićenoj pri 30 °C bez termostatiranja sustava.

3 REZULTATI RADA

3.1. Granulometrijska analiza produkta kristalizacije

Postupku suspendiranja kristala boraksa prethodila je granulometrijska analiza kristala boraksa dobivenih kontroliranim hlađenjem matične otopine zasićene pri temperaturi 30 ^{o}C prema postupku opisanom detaljno u *Poglavlju* 2.2.1.
Rezultat granulometrijske analize prikazan je na *Slici 15.*



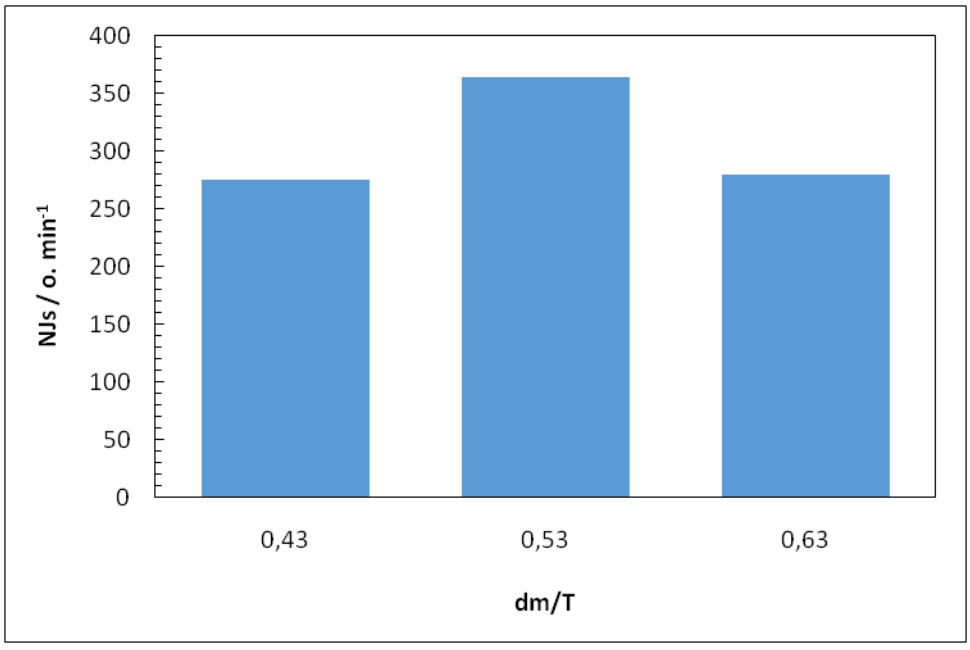
Slika 15. Funkcija gustoće raspodjele kristala boraksa dobivenih hlađenjem matične otopine zasićene pri 30 °C

3.2. Utjecaj promjera PBT miješala na minimalnu brzinu vrtnje pri postizanju stanja potpune suspenzije kristala boraksa

U prvom dijelu rada sagledan je utjecaj promjera aksijalnog PBT miješala na brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru primjenom Zwieteringovog kriterija 1 s prema postupku detaljno opisanom u *Poglavlju 2.2.3.*

Ispitivanja su provedena pri trima promjerima miješala definirana omjerima d_m/T = 0,43, 0,53 i 0,63. Suspendiranje kristala boraksa srednje veličine od 196 μm i teorijske mase od 106 g provodilo se u otopini boraksa zasićenoj pri temperaturi od 30 °C.

Rezultati eksperimenta su prikazani na *Slici 16* .



Slika 16. Ovisnost minimalne brine vrtnje miješala, $N_{JS,}$ o promjeru PBT miješala

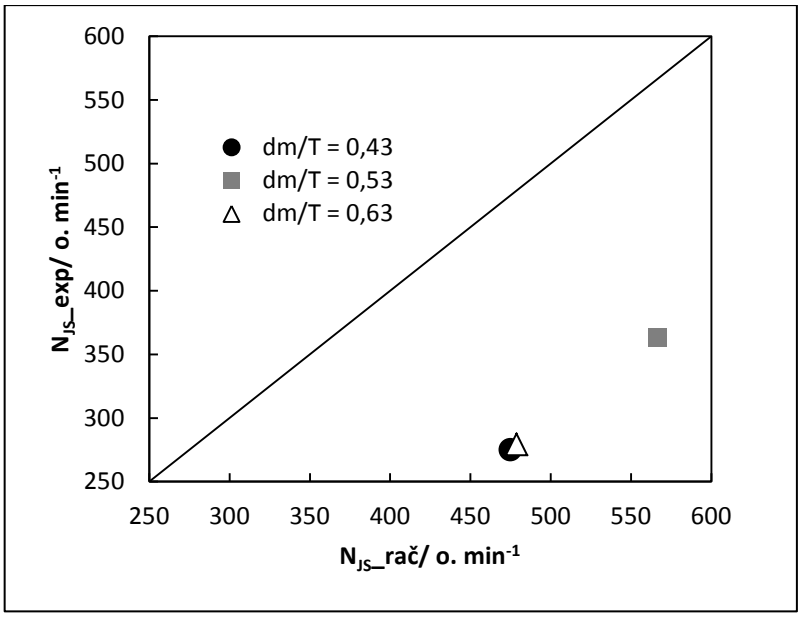
3.3. Usporedba eksperimentalno i računski određenih kritičnih brzina vrtnje miješala za suspendiranje kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru pri različitim promjerima PBT miješala

Za zadanu masu i veličinu kristala boraksa i promjere primijenjenih miješala izračunate su vrijednosti N_{JS} pomoću izraza kojeg je predložio Zwietering.[1] Prilikom određivanja računskih vrijednosti, N_{JS} *rač*, pomoću izraza (3), vrijednosti konstante *S,* koja ovisi o geometrijskim karakteristikama, za svaki promjer PBT miješala uzeta je iz literature, a iznosila je 4,4, 6,7 i 6,8 od manjeg miješala prema većem. υ- kinematička viskoznost otopine iznosila je $1 \cdot 10^{-3}$ m^2s^{-1}; maseni udio kristala u suspenziji, *X*, izračunat je iz omjera masa suspendiranih kristala, m_t, i matične otopine, m_{MO}, pomoću izraza:

$$X = \frac{m_t}{m_{MO}} \tag{17}$$

ρ_L-gustoća matične otopine iznosila je 1031 kg m^{-3}, gravitacijska akceleracija, g_c, iznosila je 9,81 m^2s^{-1}, dok je gustoća boraksa, $\rho_č$, iznosila 1700 kgm^{-3}.

Vrijednosti N_{JS}*_rač*, određene izrazom (3), uspoređene su s eksperimentalno dobivenim vrijednostima, N_{JS}*_eksp*,. na *Slici 17* za sve korištene veličine PBT miješala.

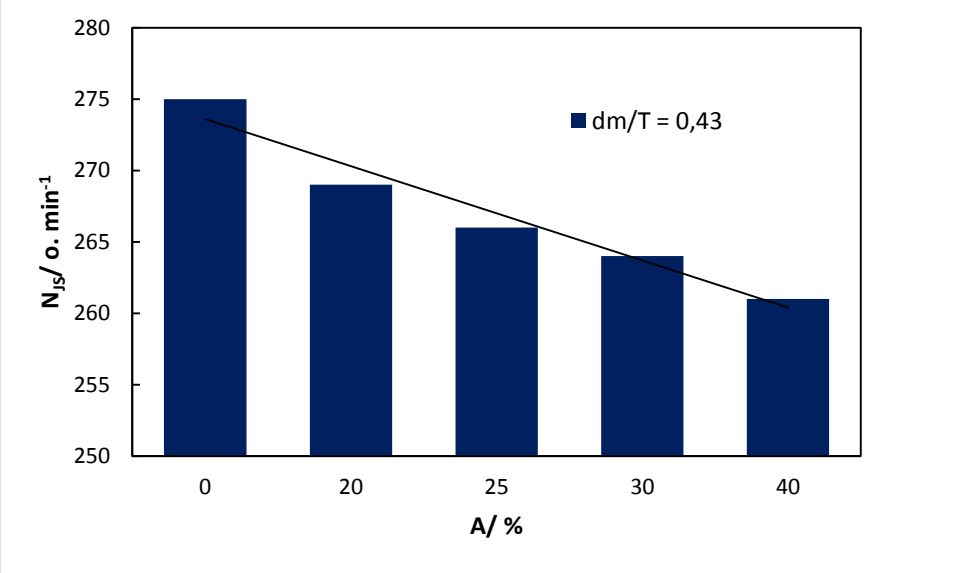


Slika 17.Usporedba računski i eksperimentalno određenih kritičnih brzina vrtnje miješala za suspendiranje kristala boraksa pri različitim promjerima PBT miješala

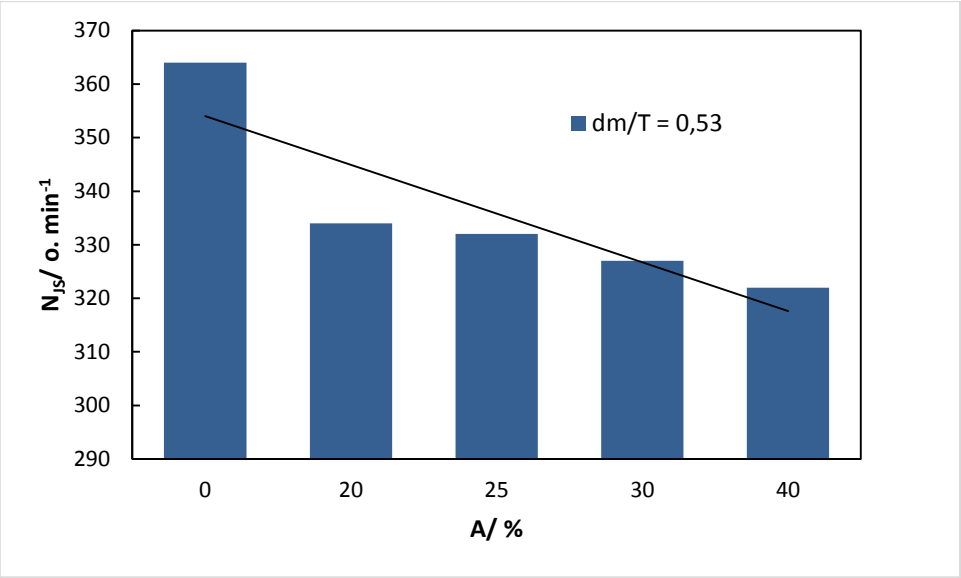
3.4. Utjecaj amplitude ultrazvuka na minimalnu brzinu vrtnje PBT miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije boraksa

U daljnjem dijelu rada sagledan je utjecaj amplitude ultrazvuka na kritične brzine vrtnje PBT miješala za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa. Za svaki ispitivani promjer korištenog PBT miješala podešavana je amplituda ultrazvuka te se pristupilo mjerenju N_{JS} primjenom Zwieteringova kriterija 1 s, prema postupku detaljno opisanom u *Poglavlju 2.2.3*. Masa i karakteristike suspendiranih kristala bile istovjetne onima u prethodnim mjerenjima. Ispitivanje ultrazvučnog djelovanja na N_{JS} pri zadanim promjerima miješala vršilo se pri četiri amplitude ultrazvuka (A = 20, 25, 30 i 40 %).

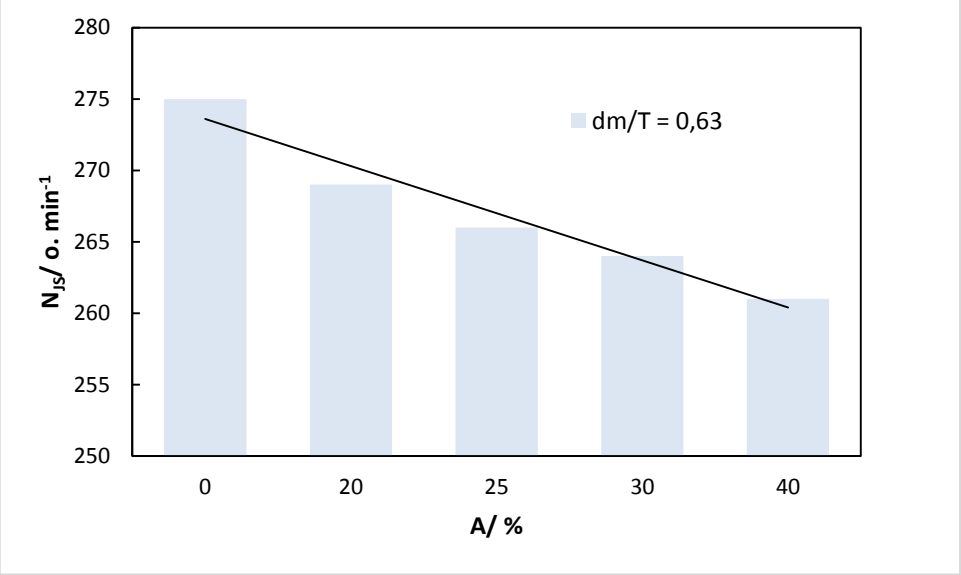
Utjecaj amplitude ultrazvuka na kritičnu brzinu vrtnje PBT miješala pri suspendiranju kristala boraksa u sustavima pri trima promjerima PBT miješala prikazani su na *Slikama* od *18* do *20*.



Slika 18. Utjecaj amplitude ultrazvuka na kritičnu brzinu vrtnje PBT miješala pri suspendiranju boraksa u kristalizatoru s PBT miješalom promjera 0.065 m



Slika 19. Utjecaj amplitude ultrazvuka na kritičnu brzinu vrtnje PBT miješala pri suspendiranju boraksa u kristalizatoru s PBT miješalom promjera 0.080 m



Slika 20. Utjecaj amplitude ultrazvuka na kritičnu brzinu vrtnje PBT miješala pri suspendiranju boraksa u kristalizatoru s PBT miješalom promjera 0.095 m

Tablica 4. Funkcionalna ovisnost kritične brzine vrtnje miješala o amplitudi ultrazvuka pri ispitivanim promjerima miješala

d_m/T = 0,43	N_{JS} = -0,62·A+347 R^2 = 0,98
d_m/T = 0,53	N_{JS} = - 0,36·A+ 282 R^2 = 0,97
d_m/T = 0,63	N_{JS} = - 0,39·A+ 276 R^2 = 0,98

3.5. Određivanje snage privedene sustavu pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa uslijed miješanja i ultrazvučnog djelovanja

Utrošak snage miješanja, u sustavu bez djelovanja ultrazvuka, može se odrediti iz podataka za minimalnu brzinu vrtnje miješala uz poznavanje vrijednosti zakretnog momenta. Vrijednosti zakretnog momenta pri ispitivanim uvjetima miješanja izmjerene na miješalici tipa *Lightnin Lab Master* kako je navedeno u eksperimentalnom dijelu ovog rada (*Poglavlje 2.1.*). Snaga miješanja, P_{JS}, određena je pri stanju potpune suspenzije kristala pomoću izraza:

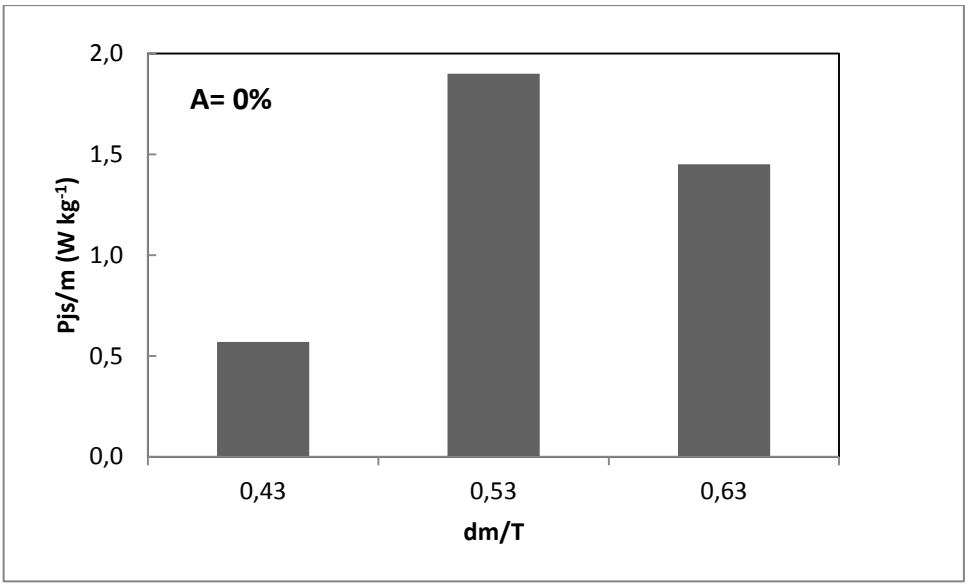
$$P_{JS} = 2\pi \cdot N_{JS} \cdot \tau \tag{18}$$

Snaga privedena sustavu uslijed djelovanja ultrazvuka, P_{uzv}, određuje se izrazom za osjetnu toplinu koja se u sustavu povećala. Mjerenjem razlike temperature sustava na početku i kraju ultrazvučnog djelovanja privedena snaga izračunava se pomoć izraza:

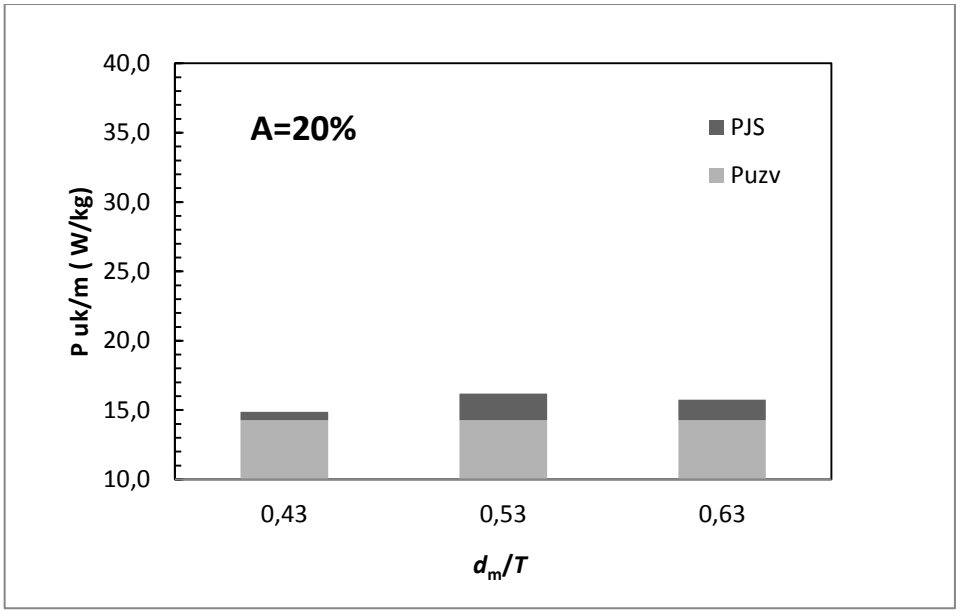
$$P_{uzv} = \frac{Q}{t} = m \cdot c_p \cdot (T_k - T_p) \tag{19}$$

gdje je: m, masa suspenzije, c_p je specifični toplinski kapacitet otopine, T_p je početna temperatura otopine dok je T_k konačna temperatura otopine.

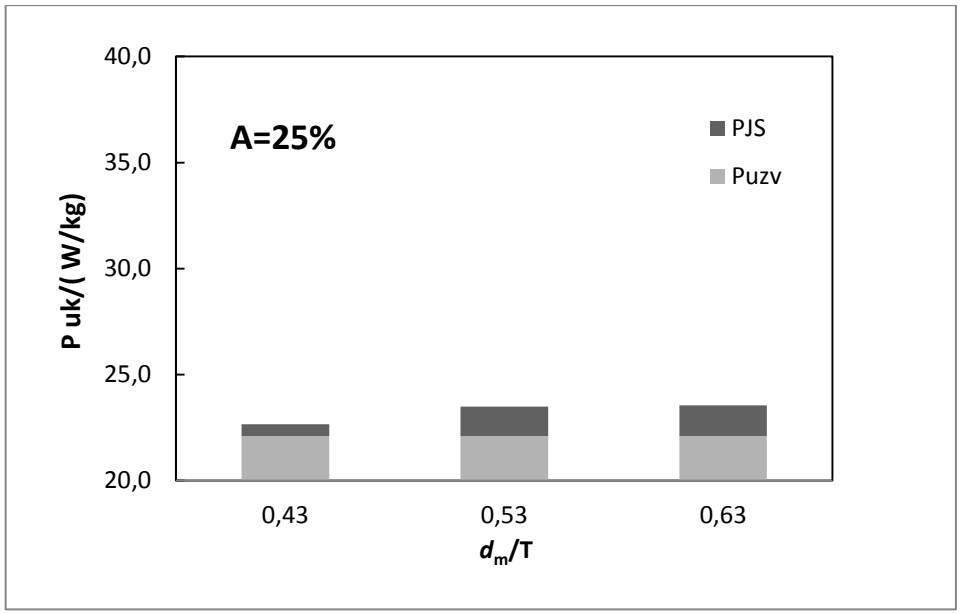
Ukupna snaga, P_{uk}, privedena kristalizatoru pri postizanju potpune suspenzije kristala različitim promjerima PBT miješala, pri pojedinoj primijenjenoj amplitudi ultrazvuka prikazana je na *Slikama 21 do 24* kao omjer snage i jedinične mase suspenzije, P_{uk}/m. .



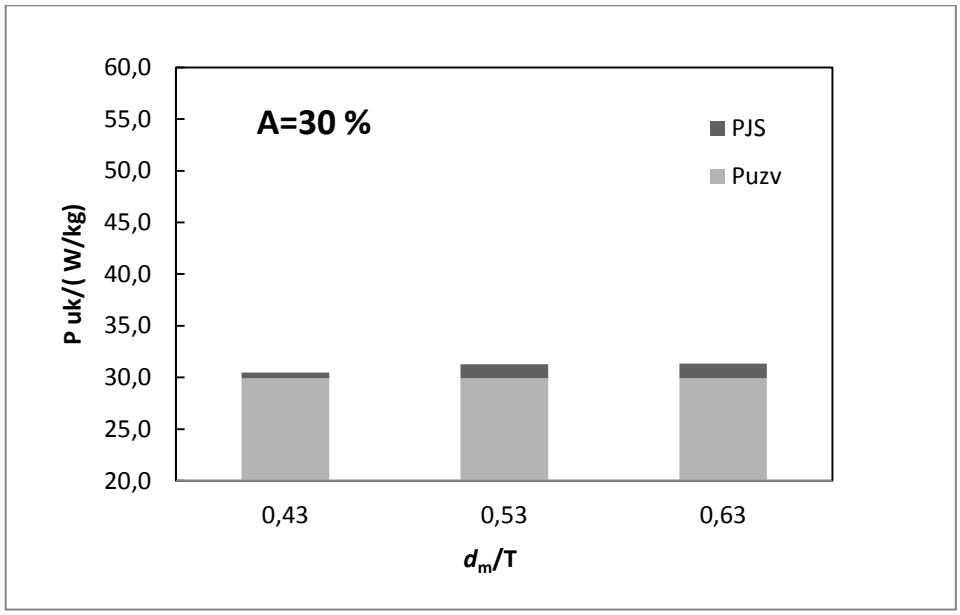
Slika 21. Snaga miješanja privedena kristalizatoru pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa, pri različitim promjerima PBT u sustavu bez ultrazvuka



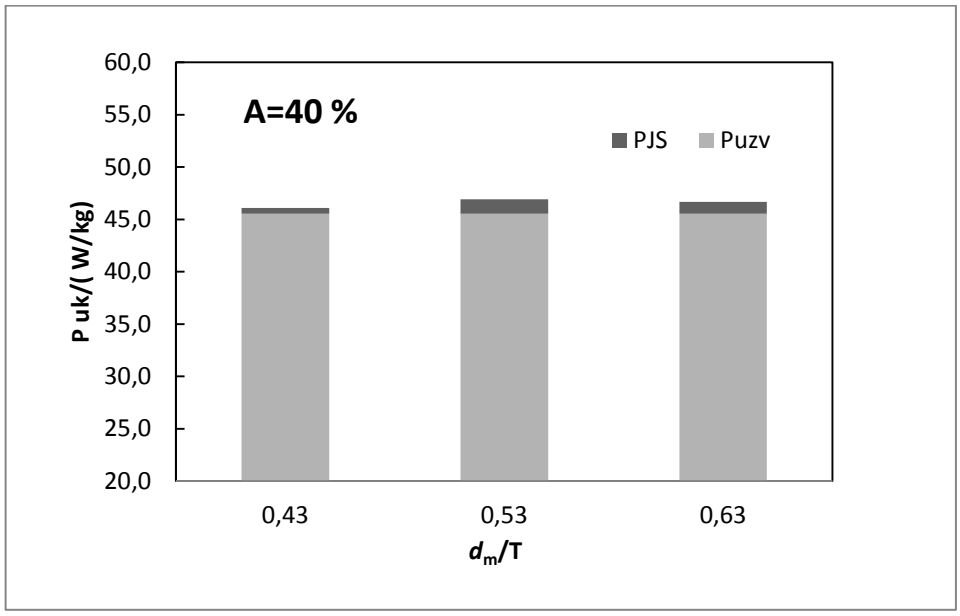
Slika 22. Ukupna snaga privedena kristalizatoru pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa, pri različitim promjerima PBT i amplitudi od 20 %



Slika 23. Ukupna snaga privedena kristalizatoru pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa, pri različitim promjerima PBT i amplitudi od 25 %



Slika 24. Ukupna snaga privedena kristalizatoru pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa, pri različitim promjerima PBT i amplitudi od 30 %



Slika 25. Ukupna snaga privedena kristalizatoru pri stanju potpune suspenzije kristala boraksa, pri različitim promjerima PBT i amplitudi od 40 %

4. RASPRAVA

U velikom broju tehnoloških procesa javlja se potreba za suspendiranjem čvrste faze u kapljevini. Suspendiranje u procesnom inženjerstvu posebno je zahtijevano u operacijama u koje su uključeni prijenos tvari i energije poput otapanja ionske izmjene, katalitičkih reakcija te kristalizacije. Kristalizacija predstavlja vrlo bitnu i zahtjevnu operaciju kojom je moguće dobiti produkt željenih karakteristika i to u samo jednom procesnom koraku. Ukoliko se operacija provodi iz zasićene, bistre otopine mehaničko miješanje osigurava ujednačenost sastava unutar kristalizatora, a kad se u sustavu ostvare temperaturni i koncentracijski uvjeti za početak kristalizacije, odnosno nukleaciju suspendiranje treba omogućiti povoljne hidrodinamičke uvjete za rast kristala, te nastanak kristaličnog produkta ciljanih karakteristika. U kristalizatorima s miješanjem suspendiranje je općenito preporučeno provoditi pomoću aksijalnog tipa miješala, među koje spada i miješalo s nagnutim lopaticama, tzv. *PBT* miješalo (*engl*. pitched blade turbine) čije geometrijske karakteristike, te brzina vrtnje značajno mogu utjecati na uspješnost provedbe procesa.

U posljednje vrijeme su uočene velike prednosti ultrazvučnog djelovanja na proces kristalizacije, među kojima se posebno ističe kontrolirano djelovanje na metastabilnu zonu otopine, a time na kinetiku nukleacije i rasta kristala. U ovom radu sagledavati će se ultrazvučna kristalizacija boraksa. Boraks predstavlja sol bora vrlo značajnu za različite grane procesne industrije. Dobiva se prekristalizacijom prirodne rude tinkala u šaržnom ili kontinuiranom kristalizatoru. Bez obzira na način provedbe procesa, treba poznavati utjecaj procesnih parametara u sustavu na kinetiku nukleacije i rasta kristala u cilju vođenja procesa u smjeru dobivanja željenog produkta. Utjecaj ovih parametara ispituje se u šaržnom laboratorijskom kristalizatoru.

Cilj ovog rada bio je određivanje optimalnih uvjeta miješanja primjenom PBT miješala različitog promjera u kristalizatoru bez i s ultrazvučnim djelovanjem za naknadnu provedbu prekristalizacije dinatrijevog tetrabororat dekahidrata (boraksa) u šaržnom kristalizatoru pri djelovanja ultrazvuka. Optimalni uvjeti miješanja u ovom slučaju bi podrazumijevali one pri kojima je u ispitivanom kristalizatoru postignuto stanje potpune suspenzije kristala boraksa prethodno dobivenih postupkom kontroliranog hlađenja pri brzini vrtnje miješala od 300 o. min^{-1}. Naime, pri ovoj brzini su u sličnim sustavima prethodno dobivani kristali zadovoljavajućih granulometrijskih svojstava. Svi eksperimenti u radu izvršeni su na aparaturi, prikazanoj u *Poglavlju 2.1.* (*Slika 12*), koja se sastojala od: kristalizatora, termostata, ultrazvučnog homogenizatora,

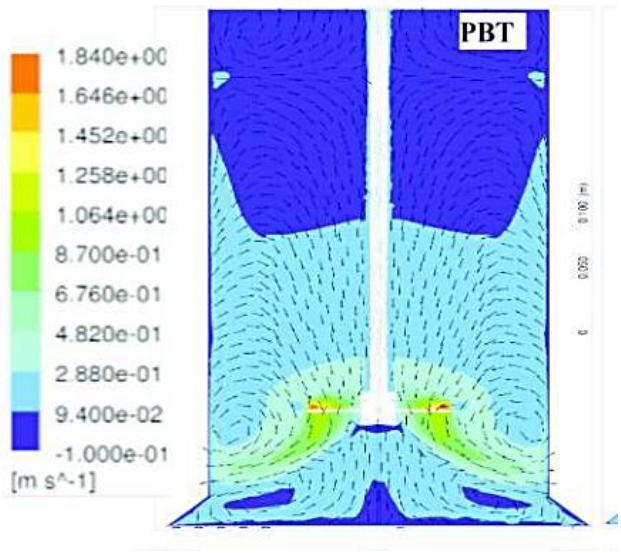
miješalice, računala i ogledala. Kristalizator je predstavljao termostatiranu staklenu posudu s dvostrukom stijenkom. Posuda je bila ravnog dna promjera T= 0,15 m i sadržavala je četiri razbijala virova. Pri dnu razbijala su bila izvedena kod kutom od 45 ^{o} zbog sprječavanja stvaranja nakupina kristala na dnu posude prilikom provedbe procesa.

U prvom dijelu rada izvršena je kristalizacija boraksa hlađenjem otopine zasićene pri temperaturi od 30 °C. Zasićena otopina boraksa, iz koje je vršena kristalizacija, pripremljena je otapanjem boraksa tehničke čistoće u destiliranoj vodi. Masa dodanog boraksa bila je veća od mase koja bi zadovoljila topljivost boraksa na zadanoj temperaturi. Filtrirana, otopina se hladila s temperature zasićenja na temperaturu od 10 ^{o}C brzinom po 6^{o}C h^{-1}. Dobiveni kristali podvrgnuti su granulometrijskoj analizi pomoću sita prema postupku detaljno opisanom u *Poglavlju 2.2.2.*, a rezultati analize predočeni su funkcijom gustoće raspodjele predočene su u rezultatima ovoga rada (*Poglavlje 3.1.*) na *Slici 15.*

Iz prikazanih rezultata je uočljivo da su kristali dobiveni prethodnim procesom kristalizacije raspodijeljeni po svim veličina u analiziranom području, ali je udio pojedinih ve ličina različit. Prisutnost malog udjela finih kristala x_i< 100 μm ukazuje da se u sustavu odigravala sekundarna nukleacija, odnosno ona koja je prisutna uz rast primarno stvorenih kristala. Najveću zastupljenost u ukupnoj masi imali su krupni kristali iz klase srednje veličine 225 μm, tj. oni zaostali između sita otvora od 200 i 250 μm. U procesu suspendiranja korišteni su kristali, po karakteristikama slični onima dobivenim prethodonom kristalizacijom, čija srednja veličina, izračunata pomoću *Izraza 15* za određivanje srednjeg masenog promjera, je iznosila 196 μm, a masa suspendiranih kristala je bila jednaka masi koja bi teorijski iskristalizirala tijekom hlađenja od 30 ^{o}C do 10 °C , a koja a je određena preko *Izraza 16* i iznosila je 106 g.

Suspendiranje pripremljenih kristala boraksa provođeno je u otopini zasićenoj boraksom pri temperaturi od 30 ^{o}C pomoću aksijalnog turbinskog miješala s nagnutim lopaticama, tzv. PBT miješalo. Prilikom suspendiranja prvo se sagledavao utjecaj promjera miješala na najmanju brzinu vrtnje potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS}, kristala u kristalizatoru bez djelovanja ultrazvuka. Promjeri korištenih miješala izraženi omjerom promjera miješala i promjera kristalizatora, d_m/T iznosili su : 0,43, 0,53, i 0,63. Minimalna brzina vrtnje miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije određivana je

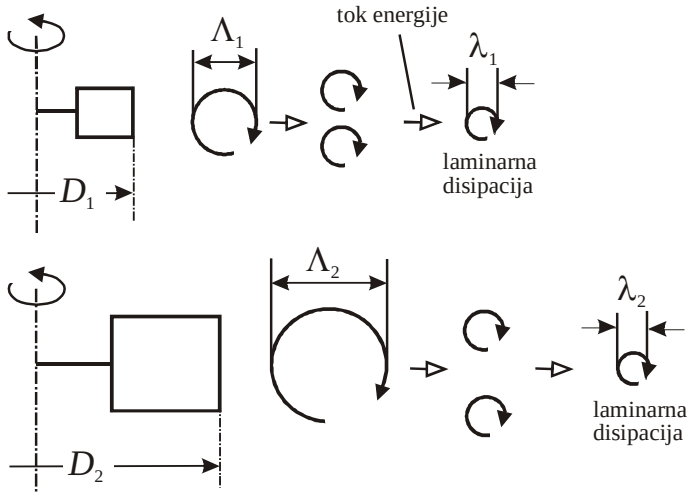
primjenom Zwieteringovog kriterija 1s, prema postupku detaljno opisanom u *Poglavlju 2.2.3.* prema kojem N_{JS} predstavlja brzinu vrtnje pri kojoj se niti jedna čestica na dnu ne zadržava duže od 1s. Rezultati ovisnosti N_{JS} o promjerima PBT miješala prikazani su na *Slici 16.* Za miješalo omjera d_m/T=0,43 kritična brzina vrtnje miješala je najmanja, dok za omjer 0,53 ona raste a potom opada pri omjeru 0,63. Očito hidrodinamička zbivanja u sustavu se mijenjaju s promjenom veličine miješala što se na kraju odrazilo i na vrijednosti N_{JS}. Da bi se razumjelo zašto dolazi do ove pojave potrebno je analizirati tok kapljevine kojeg u sustavu razvija PBT miješalo. U tu svrhu analizirat će se simulacija toka kapljevine ovog miješala, izvršena pomoću računalne simulacije (*engl. Computational Fluid Dynamic- CFD)* –pomoću *programa Ansys Fluent 17.2* softvera u kristalizatoru sličnih geometrijskih karakteristika.[12]



Slika 26. Simulacija toka kapljevine kojeg razvija PBT miješalo simuliran primjenom CFD programa Ansys Fluent 17.2

Iz simulacija se uočava da PBT miješalo kapljevinu odbacuje prema kutu koji čine stijenka i dno posude, te ista potom struji uz stijenku prema površini. Ovaj tok se naziva primarni cirkulacijski tok. Osim primarnog cirkulacijskog toka postoji i drugi, manji tok kapljevine prisutan u području ispod miješala, koji je konusnog oblika i suprotnog smjera u odnosu na primarni, te se naziva reverznim tokom. Za proces

suspendiranja značajni su oni tokovi koji se nalaze u blizini dna posude. Naime, povećanjem veličine miješala Kresta i suradnici[1] su utvrdili da tok kapljevine kojeg razvija PBT miješalo više nije usmjeren prema kutu posude, tj. prema dnu nego je usmjeren prema stijenci. Ovdje dolazi do prijelaza iz aksijalnog u tzv. radijalni tok (*Slika 2)*. Nakon što tok udari u stijenku dijeli se na dva podtoka; donji koji struji prema dnu posude i gornji koji struji prema površini. Međutim, podtok usmjeren prema dnu , koji se može smatrati odgovornim za suspendiranje, prilikom sudara sa stijenkom slabi i predstavlja samo oko polovine ukupnog toka kapljevine koju odbaci miješalo, pa se može razumjeti zašto se stanje potpune suspenzije kristala kod ovakvog toka ostvaruje tek pri većim vrijednostima N_{JS} u odnosu na istovjetno manje aksijalno PBT miješalo. Zanimljivo je da se daljnjim povećanjem veličine miješala N_{JS} smanjuje. Naime, ovo PBT miješalo je već kod omjera d_m/T=0,53 poprimilo karakteristike miješala koje razvija radijalni tok. Daljnjim povećanjem veličine miješala tok je radijalan međutim, veličina primarnog vrtloga odgovornog za suspendiranje kristala je veća. Na *Slici 27* [3] prikazani su makro i mikovrtlozi turbulencije kojeg razvijaju manje i veće miješalo. Veličina makro vrtloga, Λ_1, koji je odgovoran za postupak suspendiranja, proporcionalna je veličini miješala; veće miješalo generira veći primarni vrtlog. S druge strane veličina mikrovrtloga, λ_2, nastalog tijekom smanjenja makrovrtloga uslijed disipacije energije zbog viskoznosti kapljevine, odgovorna je za prijenosne pojave u sustavu s miješanjem.



Slika 27. Mikro i makro mjerilo turbulencije [3]

Na *Slici 17* prikazana je usporedba vrijednosti kritičnih brzina vrtnje miješala dobivenih eksperimentalno i računski korištenjem Zwieteringove formule prikazane izrazom :

$$Njs = Sv^{0,1}\left[\frac{g_c(\rho_s - \rho_l)}{\rho_l}\right]^{0,45} X^{0,13} {d_p}^{0.2} {d_m}^{-0,85} \qquad (3)$$

Iz usporedbe je jasno da su vrijednosti kritične brzine miješanja, određene računski značajno veće od eksperimentalno određenih. Ovo se može pripisati odstupanjem bezdimenzijske konstante *S*, preuzete iz literature[1] za istovjetna miješala ali kod kojih se nisu uzimale u obzir dimenzije razbijala virova i osovine miješala. Ovaj podatak dovodi do zaključka da se Zwieteringova formula ne može primjenjivati za dani kristalizator - miješalicu, već je bilo nužno izvršiti eksperimentalna mjerenja N_{JS}.

U drugom dijelu rada u kristalizator je unesen ultrazvučni homogenizator te su izmjerene brzine vrtnje PBT miješala zadanih promjera za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa pri četiri amplitude ultrazvuka (A = 20, 25, 30, 40 %), prema postupku detaljno opisanom u *Poglavlju 2.1.* Rezultati ovisnosti N_{JS} o amplitudi ultrazvuka za svaki pojedini promjer PBT miješala prikazani su na *Slikama od 18 do 21.* Iz rezultata je uočeno da je pri svim promjerima prisutan sličan utjecaj amplitude ultrazvuka; kada se na sustavu bez ultrazvučnog djelovanja (A=0) uvede ultrazvuk pri najmanjoj primijenjenoj amplitudi od 20% N_{JS} opada, međutim daljnjim povećanjem amplitude ultrazvuka smanjenje N_{JS} je gotovo zanemarivo. Međutim, da bi se detaljnije opisala ova pojava iz ovih grafičkih prikaza procijenjena je ovisnost N_{JS} o amplitudi miješala pri trima korištenim promjerima PBT miješala. Dobivene linearne jednadžbe su prikazane u *Tablici 4.* Koeficijenti smjera svih pravaca su negativni, jer N_{JS} opada s amplitudom. Apsolutna vrijednost koeficijenta smjera je najveća u slučaju omjera d_m/ T= 0,53 ukazujući da je upravo kod ovog miješala prisutan najveći utjecaj ultrazvučnog djelovanja na postupak suspendiranja. Kod ostala dva promjera utjecaj je gotovo podjednak. Pojava da povećanjem amplitude ultrazvuka, uronjenog u sustav u kojem se provodi suspendiranje, dolazi do smanjenja minimalne brzine vrtnje pri postizanju stanja potpune suspenzije može se razumjeti promatranjem djelovanja ultrazvuka na suspenziju. Prilikom ultrazvučnog djelovanja na bazi ultrazvučne sonde formiraju se mjehurići usmjereni prema dnu posude. Ovi mjehurići posljedica su pojave tzv.

ultrazvučne kavitacije koja nastaje prilikom širenja zvučnog vala kroz kapljeviti medij. Pri tome dolazi do pojave izmjeničnih ciklusa kompresije i ekspanzije prostora između molekula kapljevine, te nastajanje ekspanzivnih vrtloga. Kao rezultat oscilacija tlaka u mediju mjehurići nastaju i veličinom osciliraju tako da uvijek u fazi ekspanzije malo više narastu nego što se smanje tijekom faze kompresije (*Slika 11*). U određenom trenutku mjehurić dosegne kritičnu veličinu, nakon čega više ne može učinkovito apsorbirati energiju, a bez ulazne energije, šupljina se ne može sama održavati pa se mjehurić urušava sam u sebe. Ova pojava naziva se implozija, koja izaziva fizikalno-kemijske promjene svojstava molekula u neposrednoj blizini. U radu se miješanjem i hlađenjem matične otopine nastojalo anulirati povećanje temperature matične otopine, međutim nastajanje i implozija mjehurića utjecali su na lakše suspendiranje kristala s dna posude.

Kako bi se sagledali energetski zahtjevi korištenog kristalizatora prilikom miješanja kao i istodobnog djelovanja miješanja i ultrazvuka određeni su utrošci snage pri svim uvjetima provedbe eksperimenta. Utrošak snage miješanja pri stanju potpune suspenzije, P_{JS}, izračunat je iz vrijednosti zakretnog momenta pri kritičnoj brzini vrtnje miješala, dok se kod ultrazvučnog djelovanja snaga ultrazvuka, P_{uzv}, određivala iz promjena osjetne topline kako je to detaljno objašnjeno u *Poglavlju 3.5.* Utrošak snage izražen je kao snaga privedena po jediničnoj masi suspenzije te je za sustave s PBT miješalima zadanih promjera bez i s djelovanjem ultrazvuka prikazan na *Slikama 21* do *25*. Utrošak snage u ustavu bez ultrazvuka je najmanji pri korištenju najmanjeg promjera miješala, a najveći za omjer $d_m/T = 0{,}53$. Uvođenjem ultrazvuka utrošak snage se značajno povećava u odnosu na sustav s miješanjem, a to povećanje je značajno s povećanjem amplitude ultrazvuka. U sustavima s istodobnim miješanjem i ultrazvučnim djelovanjem privedena snage miješanja je gotovo zanemariva u odnosu na snagu privedenu ultrazvukom.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na utjecaj promjera PBT miješala i amplitude ultrazvuka na minimalnu brzinu vrtnje miješala pri postizanju stanja potpune suspenzije kristala boraksa mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Procesom šaržne prekristalizacije boraksa iz matične otopine zasićene na 30°C i hlađene do 10 °C brzinom od 6 °C h^{-1}dobiveni su kristali široke raspodjele veličina s najzastupljenijom klasom 225 μm. Srednji maseni promjer kristala iznosio je 196 μm.

- Pri uporabi PBT miješala povećanjem omjera d_m/T od 0,43 do 0,53 dolazi do porasta minimalne brzine vrtnje miješala potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije boraksa. Ovo je posljedica je promjene strukture toka kapljevine koja s povećanjem promjera prelazi iz aksijalnog u radijalni tok. Daljnjim povećanjem omjera d_m/T od 0,53 do 0,63 N_{JS} ponovno opada zbog povećanja veličine makro vrtloga koji raste s povećanjem promjera miješala.

- Uvođenjem ultrazvučnog djelovanja u sustav s ispitivanim promjerima PBT miješala minimalna brzina vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije kristala boraksa opada. Utjecaj amplitude ultrazvuka manje je izražen od utjecaja promjera miješala. Najveći utjecaj amplitude ultrazvuka na vrijednosti N_{JS} uočen je u sustavu s omjerom d_m/T = 0,53.

- Utrošak snage u sustavu bez ultrazvučnog djelovanja je najniži pri korištenju najmanjeg PBT miješala. U sustavima s istodobnim djelovanjem miješanja i ultrazvuka utrošak snage značajno raste s amplitudom ultrazvuka, a udio snage miješanja u ukupno privedenoj snazi je vrlo mali.

6. Literatura

1. *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta*, Handbook of Industrial Mixing, Science and practice, John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2004, str. 543- 585.
2. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, skripta 2. dio Mehaničke operacije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, str. 1-16; 70-102.
3. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb, 2003, str. 15-38.
4. *R. Žanetić, N. Kuzmanić*, Vrijeme homogenizacije i utrošak snage miješanja pri suspendiranju plutajućih čestica u miješalici s dva turbinska miješala, Kemija u industriji **52 (**2003) 433-441.
5. *V. V. Ranade, Sardeshpande*, Computional fluid dynamics modelling of solid suspension in stirred tanks, Current science **102** (2012) 1539-1551.
6. *J. Urlich, M. J. Jones*, Heat and Mass Transfer Operations-Crystallization, Chemical Engineering and Chemical Process Technology, in Encyclopedia of Life Support System (EOSS, 2006; URL:http://www.eolss.net (12. 6. 2019.)).
7. *J. Wisniak*, Borax Boric acid and Boron - From exotic to commodity, Indian Journal of Chemical Tehnology **12** (2005) 488-500.
8. *A. R. Jambrak*, Utjecaj ultrazvuka na fizikalna i funkcionalana svojstva proteina sirutke, Doktorska disertacija, Prehrambeno- biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008, str. 2-9.
9. A. *R. Jambrak, H. Drmić*, Ultrazvučna ekstrakcija bioaktivnih spojeva, Croat. J. Food Sci. Tehnol. **2** (2010) 22-33.
10. *URL:*http://esava.info/wpcontent/uploads/2017/02/Greti%C4%87_Ultrazvu%C4%8Dna_Mikrovalna_Tla%C4%8Dna-ekstrakcija-otapalom.pdf (27. 7. 2019.).
11. URL: https://syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/ (27. 7. 2019.).

12. *M. Ćosić, A. Čelan, I. Pehnec, N. Kuzmanić*, Investigation of crystal growth of borax in single and dual impeller batch cooling crystallizer, Chem. Eng. Comm. **206** (2019) 1-15.

7. SIMBOLI

- A- amplituda (m, %)
- a-koeficijent prigušenja
- A_0- početna amplituda (m)
- c- koncentracija otopine (mol dm^{-3})
- C_{avg}- prosječna koncentracija suspenzije (kg m^3)
- d_m- promjer miješala (m)
- d_p- promjer čestice (m)
- f-frekvencija (Hz)
- Fr-Froudova značajka
- g-gravitacijsko ubrzanje (m s^{-2})
- H-visina stupca kapljevine (m)
- h_3- udaljenost miješala od dna posude (m)
- m- masa (kg)
- N- brzina vrtnje miješala (o. min^{-1})
- N_P- broj snage
- P- snaga (W)
- Re- Reynoldsova značajka
- S- bezdimenzijska Zwietringova konstanta
- T- promjer posude (m)
- v- brzina širenja vala (m s^{-1})
- X- maseni udio čestica u suspenziji
- x- udaljenost

Grčka slova

- δ- Širina razbijala virova (m)
- λ- valna duljina (m)
- μ - viskoznost kapljevine (Pas)
- v-kinematička viskoznost (m^2 s^{-1})
- $\rho_č$- gustoća čestice (kg m^{-3})

- ρ_L- gustoća kapljevine (kg m^{-3})
- σ- prosječno odstupanje od koncentracije
- Φ- funkcija snage.