Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na dinamiku rasta kristala boraksa

Kevo, Robert

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:167:966343

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 ISTOVREMENE PROVEDBE MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA DINAMIKU RASTA KRISTALA BORAKSA

DIPLOMSKI RAD

ROBERT KEVO

MATIČNI BROJ: 212

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: MATERIALS

UTJECAJ ISTOVREMENE PROVEDBE MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA DINAMIKU RASTA KRISTALA BORAKSA

DIPLOMSKI RAD

ROBERT KEVO

Matični broj: 212

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION: MATERIALS

IMPACT OF SIMULTANEOUS APPLICATION OF MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATION ON THE GROWTH RATE DYNAMICS OF BORAX CRYSTALS

DIPLOMA THESIS

ROBERT KEVO

Parent number: 212

Split, October 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko – tehnološkog fakulteta 23.11.2018.
Mentor: Dr. sc. Antonija Čelan, znanstvena suradnica

UTJECAJ ISTOVREMENE PROVEDBE MIJEŠANJA I ULTRAZVUČNOG DJELOVANJA NA DINAMIKU RASTA KRISTALA BORAKSA

Robert Kevo, 212

Sažetak: Glavni cilj ovoga rada bio je ispitati istovremeno djelovanje mehaničkog miješanja i ultrazvuka na dinamiku rasta kristala boraksa. Sonokristalizacija hlađenjem izvršena je u staklenom kristalizatoru, pri čemu je volumen kapljevine iznosio 2,65 dm^3, a brzina hlađenja 6 °C h^{-1}. Brzine miješanja SBT miješala odgovarale su onima potrebnima za postizanje stanja potpune suspenzije (N_{JS}) po Zwieteringovom kriteriju, a amplitude ultrazvučnog djelovanja (A) iznosile su redom 0, 20, 25 i 30 %. Određena je promjena koncentracije matične otopine potenciometrijski, kao i promjena apsolutne prezasićenosti pri navedenim ultrazvučnim amplitudama pri čemu dobiveni rezultati pokazuju da ultrazvuk utječe na promjenu apsolutne prezasićenosti, a samim time i na promjenu veličine kristala. Prikazana je i promjena veličine kristala s vremenom koja pokazuje prosječno sitnije kristalne produkte s povećanjem amplitude ultrazvuka. Također, određeno je i vrijeme dostizanja konačne veličine kristala te utjecaji ultrazvuka i miješanja na brzinu rasta kristala i njihovu veličinsku raspodjelu metodom laserske difrakcije gdje je uočljivo da se vrijeme potrebno za nastajanje kristala konačne veličine povećava s povećanjem amplitude ultrazvuka, ali i da se raspodjela veličina kristala sužava. Određena je i snaga potrebna za izvođenje eksperimenta. Dobivene vrijednosti ukazuju na to da je utrošak snage izražen po jediničnoj masi otopine boraksa čak do 10 puta veći kod ultrazvučnog djelovanja nego kod mehaničkog miješanja. S obzirom na rezultate eksperimenta, više amplitude ultrazvuka ne čine proces sonokristalizacije učinkovitijim te se amplituda ultrazvuka od 20% čini optimalnom zbog toga što ima najkraće vrijeme dostizanja konačne veličine kristala i energetski je manje zahtjevna od onih pri 25 i 30 %.

Ključne riječi: boraks, miješanje, rast kristala, sonokristalizacija

Rad sadrži: 65 stranica, 35 slika, 24 tablice, 34 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 12. listopada 2020. godine.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 19 on November 23rd 2018.
Mentor: Res. assoc. Antonija Čelan, PhD

IMPACT OF SIMULTANEOUS APPLICATION OF MECHANICAL STIRRING AND ULTRASOUND IRRADIATION ON THE GROWTH RATE DYNAMICS OF BORAX CRYSTALS

Robert Kevo, 212

Abstract: The primary goal of this thesis was to examine the effect of simultaneous application of mechanical stirring and ultrasound irradiation on borax crystals growth rate dynamics. The cooling sonocrystallization has been conducted in a glass crystallizer with the liquid volume being 2.65 dm^3 and the cooling rate of 6 °C h^{-1}. Stirring speeds of the SBT stirrer matched the ones required for achieving the state of a complete suspension (N_{JS}) by Zwietering's criterion, while amplitudes of the ultrasound were as follows: 0, 20, 25 and 30 %.The change of the mother liquor's concentration was determined potentiometrically as well as the change of the absolute supersaturation during above-mentioned amplitudes. According to results, ultrasound irradiation affects absolute supersaturation as well as the change of crystal size during the process. Given the measured sizes of crystals, change in crystal size over time was shown and it is noticeable that continuous sonocrystallization yields averagely smaller crystals. Also, the time required for crystals to attain their final size, effects of both stirring and ultrasound irradiation on the growth rate and the crystal distribution determined by laser diffraction were presented for each amplitude. In general, the time required for attaining the crystalline product of final size extends with an increase of ultrasound amplitude. At the same time, crystal size distribution narrows. Power needed to perform the experiment was also determined. Results suggest that power consumed per unit mass of borax solution by stirring is up to 10 times lower than that of ultrasound irradiation. Considering all obtained results, it can be said that higher ultrasound amplitudes do not imply a more effective sonocrystallization process and therefore, the amplitude of 20 % seems like the optimal one with reasons being that it ensures the shortest time needed for attaining the final size of the crystal as well as not being as costly in terms of energetics as the amplitudes of 25 i 30 %.

Keywords: borax, stirring, crystal growth, sonocrystallization.

Thesis contains: 65 pages, 35 pictures, 24 tables, 34 references.

Original in: Croatian

Defence Committee:

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

Defence date: October 12th, 2020

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

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

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Antoniji Čelan na pomoći pri izradi diplomskog rada kao i na svim korisnim savjetima vezanim za njega, ali i život općenito.

Bogu i roditeljima, uvijek i na svemu.

Robert Kevo

ZADATAK

1. Provesti kristalizaciju boraksa u šaržnom kristalizatoru postupkom kontroliranog hlađenja uz istovremenu primjenu mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja amplitudama (A) od 0, 20, 25 i 30 %.
2. Pri zadanim uvjetima provedbe ispitivanja potenciometrijski odrediti promjenu koncentracije matične otopine tijekom procesa kristalizacije.
3. Iz dobivenih podataka o koncentraciji i topljivosti otopine boraksa, odrediti promjenu apsolutne prezasićenosti nakon nukleacije za sve četiri primjenjene amplitude ultrazvuka.
4. Metodom laserske difrakcije odrediti srednju veličinu čestica te prikazati promjenu linearne veličine kristala u ovisnosti o vremenu nakon početka nukleacije.
5. Korištenjem empirijskih modela koji opisuju promjenu normalizirane veličine kristala s vremenom nakon početka nukleacije, izračunati vremena dostizanja konačne veličine kristala za sve primjenjene amplitude ultrazvuka.
6. Odrediti utjecaj amplituda ultrazvuka na brzinu rasta kristala.
7. Metodom laserske difracije izmjeriti veličinu kristala na kraju procesa te odrediti utjecaj ultrazvuka na na raspodjelu veličina kristala boraksa.
8. Odrediti snagu utrošenu za pogon mehaničkog miješala i ultrazvuka tijekom kristalizacije.

SAŽETAK

Glavni cilj ovoga rada bio je ispitati istovremeno djelovanje mehaničkog miješanja i ultrazvuka na dinamiku rasta kristala boraksa. Sonokristalizacija hlađenjem izvršena je u staklenom kristalizatoru, pri čemu je volumen kapljevine iznosio 2,65 dm^3, a brzina hlađenja 6 °C h^{-1}. Brzine miješanja SBT miješala odgovarale su onima potrebnima za postizanje stanja potpune suspenzije (N_{JS}) po Zwieteringovom kriteriju, a amplitude ultrazvučnog djelovanja (A) iznosile su redom 0, 20, 25 i 30 %. Određena je promjena koncentracije matične otopine potenciometrijski, kao i promjena apsolutne prezasićenosti pri navedenim ultrazvučnim amplitudama pri čemu dobiveni rezultati pokazuju da ultrazvuk utječe na promjenu apsolutne prezasićenosti, a samim time i na promjenu veličine kristala. Prikazana je i promjena veličine kristala s vremenom koja pokazuje prosječno sitnije kristalne produkte s povećanjem amplitude ultrazvuka. Također, određeno je i vrijeme dostizanja konačne veličine kristala te utjecaji ultrazvuka i miješanja na brzinu rasta kristala i njihovu veličinsku raspodjelu metodom laserske difrakcije gdje je uočljivo da se vrijeme potrebno za nastajanje kristala konačne veličine povećava s povećanjem amplitude ultrazvuka, ali i da se raspodjela veličina kristala sužava. Određena je i snaga potrebna za izvođenje eksperimenta. Dobivene vrijednosti ukazuju na to da je utrošak snage izražen po jediničnoj masi otopine boraksa čak do 10 puta veći kod ultrazvučnog djelovanja nego kod mehaničkog miješanja. S obzirom na rezultate eksperimenta, više amplitude ultrazvuka ne čine proces sonokristalizacije učinkovitijim te se amplituda ultrazvuka od 20% čini optimalnom zbog toga što ima najkraće vrijeme dostizanja konačne veličine kristala i energetski je manje zahtjevna od onih pri 25 i 30 %.

Ključne riječi: boraks, miješanje, rast kristala, sonokristalizacija.

SUMMARY

The primary goal of this thesis was to examine the effect of simultaneous application of mechanical stirring and ultrasound irradiation on borax crystals growth rate dynamics. The cooling sonocrystallization has been conducted in a glass crystallizer with the liquid volume being 2.65 dm^3 and the cooling rate of 6 °C h^{-1}. Stirring speeds of the SBT stirrer matched the ones required for achieving the state of a complete suspension (N_{JS}) by Zwietering's criterion, while amplitudes of the ultrasound were as follows: 0, 20, 25 and 30 %.The change of the mother liquor's concentration was determined potentiometrically as well as the change of the absolute supersaturation during above-mentioned amplitudes. According to results, ultrasound irradiation affects absolute supersaturation as well as the change of crystal size during the process. Given the measured sizes of crystals, change in crystal size over time was shown and it is noticeable that continuous sonocrystallization yields averagely smaller crystals. Also, the time required for crystals to attain their final size, effects of both stirring and ultrasound irradiation on the growth rate and the crystal distribution determined by laser diffraction were presented for each amplitude. In general, the time required for attaining the crystalline product of final size extends with an increase of ultrasound amplitude. At the same time, crystal size distribution narrows. Power needed to perform the experiment was also determined. Results suggest that power consumed per unit mass of borax solution by stirring is up to 10 times lower than that of ultrasound irradiation. Considering all obtained results, it can be said that higher ultrasound amplitudes do not imply a more effective sonocrystallization process and therefore, the amplitude of 20 % seems like the optimal one with reasons being that it ensures the shortest time needed for attaining the final size of the crystal as well as not being as costly in terms of energetics as the amplitudes of 25 i 30 %.

Keywords: borax, stirring, crystal growth, sonocrystallization.

SADRŽAJ

UVOD ... 1

1. OPĆI DIO ... 3

1.1. Boraks ... 4

1.2. Kristalizacija ... 5

1.2.1. Utjecaj topljvosti na kristalizaciju ... 7

1.2.2. Teorija metastabilne zone ... 8

1.2.3. Nukleacija ... 10

1.2.4. Rast kristala ... 12

1.3. Mehaničko miješanje ... 15

1.3.1. Snaga miješanja ... 18

1.4. Sonokristalizacija ... 20

1.4.1. Mehanizmi djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije ... 21

1.4.2. Oprema za provedbu sonokristalizacije ... 22

2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 24

2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta ... 25

2.2. Provedba ispitivanja ... 26

2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa ... 27

2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa ... 27

2.2.3. Analiza veličine kristala boraksa tijekom procesa ... 28

2.2.4. Određivanje vremena dostizanja konačne veličine kristala ... 31

2.2.5. Određivanje utroška snage ... 31

3. REZULTATI ... 33

3.1. Utjecaj istovremene provedbe mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa nakon nukleacije ... 34

3.2. Utjecaj istovremene provedbe mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu veličine kristala s vremenom nakon početka nukleacije ... 38

3.3. Određivanje vremena dostizanja konačne veličine kristala ... 42

3.4. Utjecaj amplitude ultrazvuka na brzinu rasta kristala ... 46

3.5. Utjecaj amplitude ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala konačnog produkta kristalizacije boraksa 51
3.6. Utjecaj istovremene provedbe mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage 55
4. RASPRAVA 56
5. ZAKLJUČCI 61
6. LITERATURA 63

UVOD

Kristalizacija je toplinska separacijska operacija kojom iz osnovnih čestica, bilo atoma, molekula ili iona, nastaju kristali krutina koji se prostorno slažu tvoreći kristalnu rešetku. Kristali mogu nastati na razne načine, iz vodenih ili nevodenih otopina koje mogu biti pri sobnoj ili visokoj temperaturi, ali i iz talina, plinova ili čak krutina.

Proces započinje dostizanjem stanja prezasićenosti, tj. kada koncentracija tvari koja kristalizira postane veća od njene topljivosti, što se postiže npr. hlađenjem otopine, isparavanjem otapala te precipitacijom. Tada počinje prvi stupanj kristalizacije – nukleacija. Drugi stupanj, rast kristala, odvija se u nekoliko koraka. Prvi je prijenos osnovne čestice iz mase otopine do površine rastućeg kristala, zatim njena adsorpcija na istu te naposljetku integracija atoma, molekule ili iona u kristalnu rešetku. Ako znamo da se povećanjem brzine sustava smanjuje difuzijski sloj oko čestice, onda na prvi korak možemo utjecati preko hidrodinamike sustava (npr. miješanjem), dok su ostala dva pod značajnim utjecajem temperature.

Kristalizacija se najčešće provodi u kristalizatorima opremljenim miješalicom. Hidrodinamčki uvjeti određuju učinkovitost prijenosa tvari i energije, stoga je način provedbe mehaničkog miješanja od iznimne važnosti za uspješnost samog procesa.

Pored toga, u zadnje vrijeme kristalizacija se provodi i uz primjenu ultrazvuka. Sonokristalizaciji, kako se još zove, svojstveno je „krojenje“ kristala po mjeri pomoću amplitude ultrazvuka kao i ponovljivost izvedbe.

Za potrebe rada, tj. provedbe šaržne kristalizacije uz primjenu ultrazvučnog djelovanja, korišten je dinatrijev tetraborat dekahidrat, komercijalno poznat kao boraks. To je anorganska sol dobivena prekristalizacijom boratnih ruda. Zbog širokog područja primjene, od kućne do industrijske, ima velik komercijalni značaj.

S obzirom na navedeno, cilj ovoga rada bio je ispitati utjecaj istovremenog mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na dinamiku rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru. Određena je promjena apsolutne prezasićenosti kao i granulometrijske karakteristike sustava pri brzinama miješala kod kojih je ostvareno stanje potpune suspenzije ($N = N_{JS}$) te amplitudama ultrazvuka od 0, 20, 25 i 30 %. Uz to određeni su i energetski zahtjevi za provedbu cjelokupnog eksperimenta.

1. OPĆI DIO

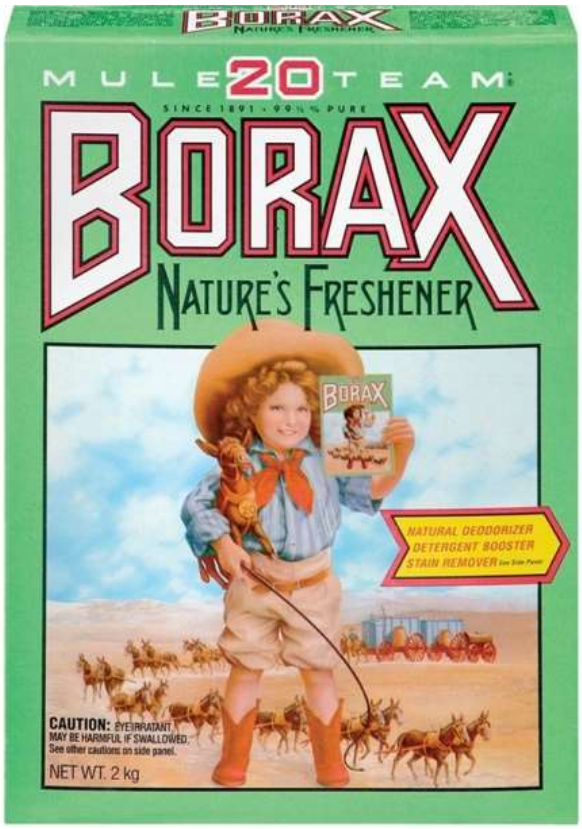
1.1. Boraks

Bor je jedan od 109 elemenata koji grade naš planet pa je time i osnova života na Zemlji. Nalazi se u vodi, tlu, biljkama i hrani koju jedemo. Milijune tona njegovih soli godišnje otpremi se diljem svijeta. U prirodi, on stvara bornu kiselinu i anorganske soli (borate) te ne postoji kao čist element[1].

Dinatrijev tetraborat dekahidrat, tj. boraks, je mineral, sol borne kiseline koji nastaje isparavanjem slanih jezera ili kao nusprodukt pri vađenju boratnih ruda. Predstavlja jedan od oblika hidratiziranog natrijevog borata, formule $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Krutina je i to bez mirisa koja otopljena u vodi daje lužnatu otopinu. Obično je bezbojan, bijel ili svjetlo siv ali može biti svjetlo zelene, plave i žute boje. Građen je od četverojezgrenih $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ strukturnih jedinica. Zbog vode u strukturi je polupropustan za svjetlost, ali razvija bijelu boju, kako voda s vremenom isparava. Ime mu potječe od arapske riječi „buraq“ što znači „bijel“.

Komercijalno najvažnija nalazišta boraksa su u Kaliforniji u SAD-u, Turskoj, Čileu, Tibetu i Rumunjskoj[2]. Ima široku primjenu, kako u kućanstvu kao dodatak deterdžentima, tako i u industriji kao pufer, disperzno sredstvo te podešivač viskoznosti. Značajna je njegova uloga mrežotvorca kod proizvodnje stakla pri čemu staklo čini kemijski i toplinski otpornijim. Također, koristi se pri proizvodnji ultra tankih LCD ekrana, vatrostalnog stakla i stakloplastike[3]. U kombinaciji sa cinkom tvori retardant plamena u proizvodnji polimera koji se koriste za oblaganje električnih kabela. Boraks nastao prirodnim putem pročišćava se rekristalizacijom za potrebe tržišta.

Međutim, boraks ima i određene negativne učinke. Unešen u tijelo, udisanjem ili kroz kožu, pretvara se u bornu kiselinu. Niske koncentracije nisu opasne, ali duže izlaganje može dovesti do iritacije dišnih organa i kože, a iznimno velike koncentracije dovode do poteškoća u radu probave pa čak i mozga[4]. Zato je u nekim zemljama i zabranjen kao dodatak hrani, iako poboljšava njenu hrskavost i elastičnost. Ipak, cijena i široko područje primjene, od sredstava za čišćenje pa sve do gnojiva i insekticida, nadoknađuju njegove nedostatke. Primjer pakiranja boraksa dan je na *slici 1*.



Slika 1. Pakiranje boraksa tvrtke *20 Mule Team*[3].

1.2. Kristalizacija

Kristalizacija je jedna od najstarijih jediničnih operacija, stara koliko i kuhinjska sol koja se pomoću nje i proizvodila. Danas ne postoji grana kemijske industrije koja barem u jednom od koraka proizvodnje ne koristi kristalizaciju kao metodu pročišćavanja, oporabe ili dobivanja proizvoda. Uz to, ona je relativno jednostavan i jeftin način dobivanja čistih proizvoda željenih svojstava iz nečistih otopina.

Zasniva se na tome da se otopina zasiti i (najčešće) hladi dok koncentracija otopljene tvari ne bude veća od njene topljivosti pri određenoj temperaturi, tj. dok se ne dovede u stanje prezasićenosti, što je ujedno i pokretačka sila kristalizacije.

S obzirom na način postizanja prezasićenosti otopine, uz navedeno hlađenje, moguća je i[5]:

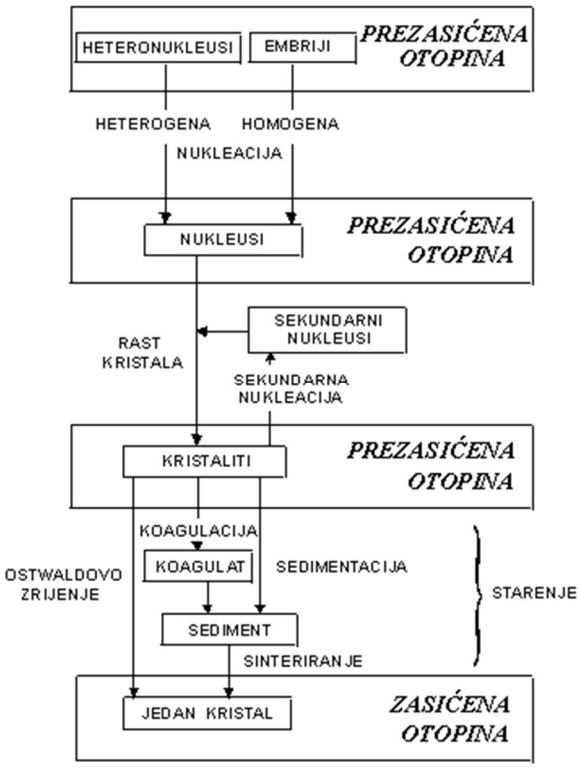
- kristalizacija isparavanjem otapala,
- kristalizacija uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,

- kristalizacija isoljavanjem (dodavanjem tvari koja sadržava zajednički ion kao i tvar koja kristalizira),
- kristalizacija uz kemijsku reakciju, tzv. precipitacija,
- kristalizacija iz talina.

Odabir metode ovisi o topljivosti, željenoj čistoći, veličini čestica, ali i termičkoj stabilnosti sustava.

Osim same količine i čistoće kristala, bitna je i njihova veličina, ali i oblik. Također je često poželjna i jednolika raspodjela veličine kristala. Ona smanjuje sljepljivanje kristala u pakiranju i olakšava rukovanje. Isto tako, ujednačena raspodjela znači i ujednačena djelotvornost i osobine kristala, što posebno dolazi do izražaja u farmaceutskoj industriji. Općenito, kristalizacija se odvija u dva stupnja: nukleacija i rast kristala. Do nukleacije dolazi pri uvjetima visoke prezasićenost otopine, a može biti homogena, gdje embriji nastaju iz otopine visoke prezasićenosti ili heterogena, u kojoj nukleusi nastaju na česticama nečistoća ili na lopaticama miješala, pri nižem stupnju prezasićenosti, što je i zastupljenije u industrijskoj praksi. Vrsta nukleusa i brzina njihovog nastajanja utječu na raspodjelu veličina kristala.

Proces se nastavlja rastom kristala koji svojom fragmentacijom mogu poslužiti za nastajanje novih, tzv. sekundarnih nukleusa. Rast kristala ima veliki utjecaj na čistoću i oblik kristala, a ovisi o prezasićenosti, o tome je li kristal nastao iz taline ili otopine, o otapalu i o prisutnosti nečistoća[6]. Shema procesa kristalizacije po Nielsenu prikazana je na *slici 2*.

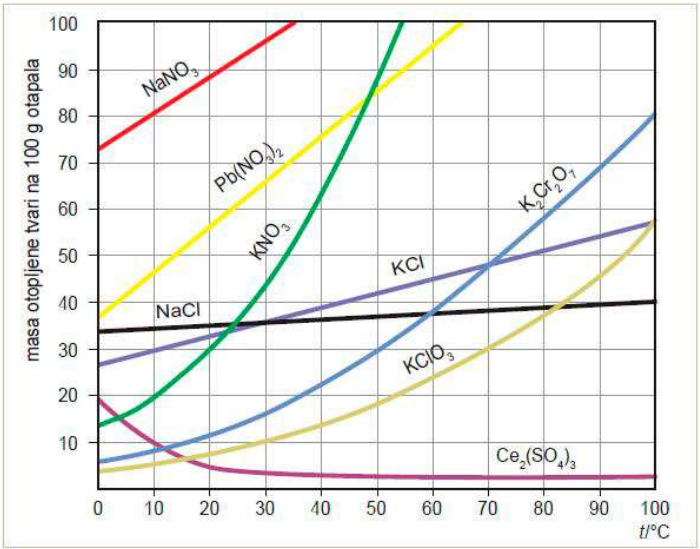


Slika 2. Nielsenova shema procesa kristalizacije[7].

Treba spomenuti da proces kristalizacije nije određen samo navedenim čimbenicima jer se industrijska kristalizacija odvija u realnim uvjetima gdje se specifične interakcije između otapala i otopljene tvari koja kristalizira ne mogu zanemariti.

1.2.1. Utjecaj topljvosti na kristalizaciju

Topljivost predstavlja najveću količinu neke tvari koja se može otopiti pri danoj temperaturi i ovisi ponajviše o temperaturi, dok tlak ima zanemariv utjecaj. Najčešće se izražava množinskom ili masenom koncentracijom, odnosno kao množinski ili maseni udio otopljene tvari u otapalu. Podaci za topljivost najčešće su prikazani krivuljama topljivosti.



Slika 3. Topljivost anorganskih soli u vodi[8].

Iz *slike 3* vidljivo je da soli uglavnom pokazuju veći ili manji rast topljivosti s povećanjem temperature, tj. imaju pozitivni koeficijent topljivosti. Poznavanje topljivosti soli je bitno pri odabiru pravilnog načina provođenja kristalizacije.

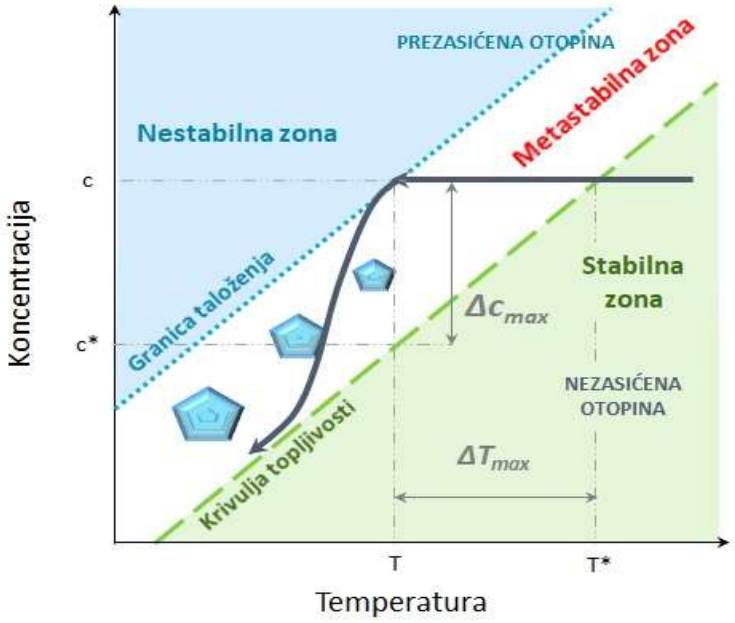
U većini kristalizacijskih procesa, matična otopina i kristali su dovoljno dugo vremena u kontaktu te između njih dolazi do ravnoteže[6]. To znači da je matična otopina zasićena na konačnoj temperaturi procesa i da se konačna koncentracija otopljene tvari u otopini može dobiti iz krivulje topljivosti. Iskoristivost na produktu se, dakle, može izračunati iz početne i konačne temperature otopljene tvari te topljivosti pri toj temperaturi.

Topljivost je i bitan čimbenik pri projektiranju sustava za kristalizaciju, jer s obzirom na egzotermnost ili endotermnost pri otapanju, određena količina topline se adsorbira ili oslobađa. Uglavnom soli s pozitivnim koeficijentom topljivosti adsorbiraju, a s negativnim oslobađaju toplinu. Ovaj podatak je ključan za proračun energetske bilance, tj. projektiranje sustava za dovođenje ili odvođenje topline.

1.2.2. Teorija metastabilne zone

Kako bi pobliže objasnio prezasićene otopine iz kojih bi spontano mogli nastati primarni nukleusi, Ostwald[9] uvodi pojmove nestabilne i metastabilne prezasićene otopine. Nakon njega, Miers i Isaac[10] istražuju vezu između prezasićene otopine i spontane kristalizacije,

a njihova suradnja rezultira grafičkim prikazom metastabilne zone na faznom dijagramu danom na *slici 4*.



Slika 4. Fazni dijagram čvrsto/kapljevito[11].

Krivulja topljivosti može se odrediti raznim metodama određivanja topljivosti (politermna i izotermna tehnika, mjerenje pod tlakom itd.). Za razliku od krivulje topljivosti, položaj granice taloženja, koja predstavlja koncentracije pri kojima dolazi do pojave prvih spontanih nukleusa u ovisnosti o temperaturi, nije precizno određen. Njen položaj je pod utjecajem nekih od čimbenika kao što su brzina postizanja prezasićenosti, brzina vrtnje miješala i tragovi nečistoća u otopini.

Također, na dijagramu su uočljiva 3 područja:

- stabilno (nezasićeno) područje gdje spontana kristalizacija nije moguća, a nalazi se desno od krivulje topljivosti,
- metastabilno (prezasićeno) područje gdje spontana kristalizacija nije vjerojatna, a nalazi se između krivulje topljivosti i granice taloženja.
- nestabilno (prezasićeno) područje gdje je spontana kristalizacija moguća, lijevo od granice taloženja.

Dijagram je važan jer se, ovisno o topljivosti kristalizirane soli, može odrediti način provedbe kristalizacije.

Širina metastabilne zone bitan je čimbenik pri provedbi kristalizacije jer utječe na cjelokupnu uspješnost procesa. Ukoliko je zona preuska, prijelaz iz zasićenog u prezasićeno stanje će biti prebrz zbog čega će biti teže kontrolirati proces kristalizacije. S druge strane, ako je metastabilna zona preširoka, raspodjela veličina kristala će također biti preširoka.

Širina metastabilne zone može se izraziti kao:

a) maksimalno postignuta prezasićenost:

$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \qquad (1)$$

gdje je:

Δc_{max} - maksimalno postignuta prezasićenost [kg m^{-3}],

c_s - koncentracija otopine u trenutku nukleacije [kg m^{-3}],

c^* - ravnotežna topljivost pri danoj temperaturi [kg m^{-3}].

b) maksimalno postignuto pothlađenje:

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \qquad (2)$$

gdje je:

ΔT_{max} - maksimalno postignuto pothlađenje [K],

T_s - temperatura zasićenja otopine [K],

T^* - temperatura nukleacije [K].

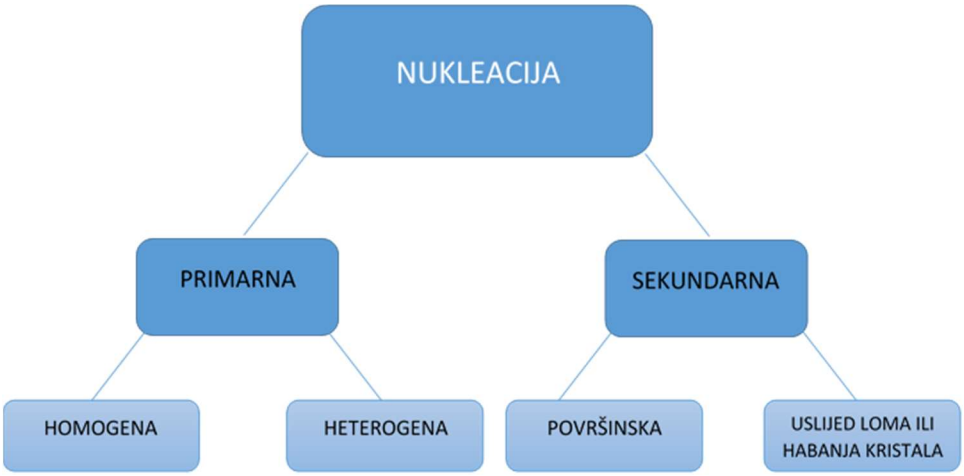
1.2.3. Nukleacija

Nakon postizanja prezasićenosti, u otopini može doći do stvaranja nukleusa. Kontrola nukleacije je od iznimne važnosti za konačna svojstva proizvoda. Vrsta nukleusa i brzina njihovog nastajanja određuju raspodjelu veličina i polimorfiju kristala.

Ukoliko je generiranje jezgri kristala uvjetovano nasumičnim gibanjima i spajanjem jedinki otopljene tvari u klastere, nukleacija je primarna i to homogena. U uvjetima prezasićenosti, ovi klasteri rastu do određene veličine nakon čega se ili razdvoje ili nastavljaju rast.

Heterogena nukleacija nastupa kada se nukleusi razvijaju uz pomoć sitnih čestica prašine ili nečistoća i učestalija je od homogene. Ovdje je bitan kut kvašenja između strane čestice i nukleusa koji nastaje. Ukoliko je kut manji od 90°, jedinke tvari koja kristalizira dobro prianjaju uz česticu nečistoće uslijed čega započinje nukleacija.

Kada su centri nukleacije kristali koji su uvedeni u sustav izvana, riječ je o sekundarnoj nukleaciji. Prisutni kristali crpe tvari iz prezasićene otopine te ih koriste za rast nukleusa pri čemu onemogućuju primarnu nukleaciju koja zahtijeva veći stupanj prezasićenosti. Osnovni mehanizmi nukleacije dani su na *slici 5.*



Slika 5. Osnovni mehanizmi nukleacije

Proces se može prikazati i kao savladavanje energetskih barijera izraženih preko Gibbsovih slobodnih energija. Pretpostavljeno je da su nakupljene čestice molekule sferičnog oblika polumjera, r. Za stvaranje nove kristalne površine potrebna je površinska energija, ΔG_s, proporcionalna površini nukleusa, r^2, a s druge strane je volumna energija, ΔG_V, proporcionalna volumenu nastalih nukleusa, r^3. Bilanca ova dva člana daje reverzibilan rad potreban za formiranje nukleusa:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = \frac{4\pi r^3 \Delta g}{3} + 4\pi r^2 \sigma \qquad (3)$$

gdje je:

ΔG - ukupna slobodna Gibbsova energija [J],

ΔG_V - volumna Gibbsova energija [J],

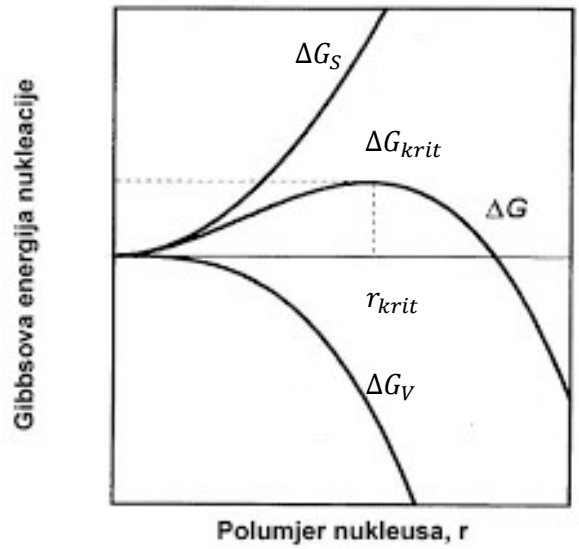
ΔG_S - površinska Gibbsova energija [J],

r - polumjer nukleusa [m],

σ - međupovršinska napetost [J m^{-2}],

Δg - slobodna energija izražena po jedinici volumena [J m^{-3}].

Ovisnost Gibbsove energije nukleacije o polumjeru nukleusa prikazana je na *slici 6*.



Slika 6. Ovisnost Gibbsove energije nukleacije o polumjeru nukleusa[12].

Zbroj krivulja volumne i površinske energije daje krivulju na kojoj se nalazi maksimum koji označava maksimalnu moguću vrijednost Gibbsove energije, ΔG_{krit}. On odgovara kritičnoj veličini nukleusa r_{krit} pri kojoj je nukleus termodinamički stabilan, pa nukleusi polumjera $r > r_{krit}$ nastavljaju svoj rast[13].

1.2.4. Rast kristala

Nakon nukleacije kristali nastavljaju svoj rast koji se može izraziti kao:

- prirast plohe rastućeg kristala u smjeru okomitom na plohu izražen po jedinici vremena,
- linearna brzina rasta, gdje se specifična dimenzija kristala (npr. promjer kod kruga) mijenja s vremenom,
- promjena mase kristala.

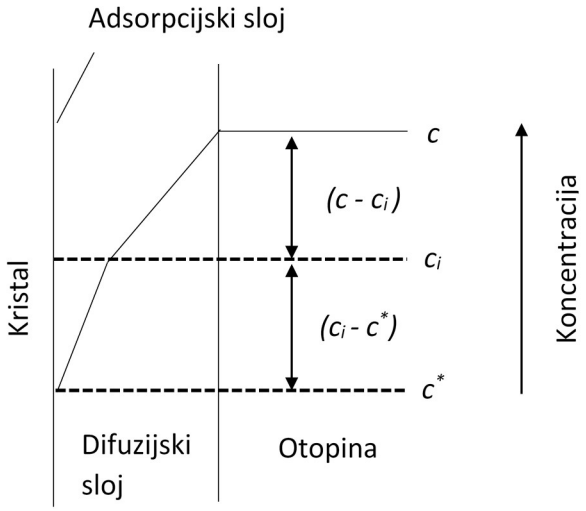
Kada se stabilni nukleusi formiraju u prezasićenoj otopini, oni nastavljaju svoj rast u kristale mjerljivih veličina. Mehanizmi koji objašnjavaju rast kristala dani su preko teorije slobodne energije, teorije adsorpcijskih slojeva te difuzijsko-integracijske teorije[14].

Ideja da kristal zauzima oblik u kojem je njegova slobodna energija po volumenu najmanja, rijetko se koristi, uglavnom zato što ne objašnjava utjecaj prezasićenosti i

hidrodinamike na rast kristala. Također, nema dovoljno kvantitativnih pokazatelja koji ju dokazuju[14].

Prema teoriji adsorpcijskih slojeva, rast kristala je diskontinuiran proces i odvija se sloj po sloj. Točnije, kada jedinke tvari koja kristalizira dođu do plohe kristala, one se ne uklapaju u njegovu rešetku odmah, nego se fizički adsorbiraju na mjesta s najmanjom aktivacijskom energijom pri čemu su u ravnoteži s ostatkom otopine[14].

Difuzijsko-integracijski mehanizam se može podijeliti na dva dijela: difuziju jedinki iz otopine prema površini kristala i njihovu ugradnju u kristalnu rešetku. Oba procesa karakteriziraju različite pokretačke sile. Koncentracijski profil tijekom rasta kristala okomit na kristalnu površinu dan je na *slici 7.*



Slika 7. Koncentracijski profil difuzijsko-integracijske teorije rasta kristala.

Prvi se može opisati izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A_c \cdot (c - c_i) \qquad (4)$$

gdje je:

dm/dt - čvrsta tvar mase m istaložena u vremenu t [kg s^{-1}],

k_d - koeficijent prijenosa tvari difuzijom [m s^{-1}],

A_c - površina kristala [m^2],

(c-c_i) - razlika koncentracija otopljene tvari u masi otopine i na granici kristal/otopina [kg m^{-3}].

Ugradnja u kristalnu rešetku opisuje se izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A_c \cdot (c_i - c^*) \quad (5)$$

gdje je:

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

(c_i - c^*) - pokretačka sila koja predstavlja razliku koncentracija otopljene tvari na granici adsorpcijskog sloja i zasićene otopine uz površinu kristala [kg m^{-3}].

Obično se član c_i izbaci zato jer ga je teško izmjeriti te ukupni izraz poprima oblik:

$$\frac{dm}{dt} = K_G \cdot A_c \cdot (c - c^*)^g \quad (6)$$

gdje je:

g - red ukupnog rasta kristala,

K_G - koeficijent prolaza tvari [m s^{-1}],

koji je izražen preko otpora difuziji i otpora ugradnji u rešetku:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (7)$$

Ukoliko je difuzija predominantni mehanizam, brzina rasta povećava se s turbulencijom sustava, a ako povećanje brzine miješanja ne utječe na rast kristala, onda utjecaj preuzima ugradnja. Koji mehanizam predvodi, najviše ovisi o temperaturi. Općenito, više temperature pogoduju difuziji, a niže ugradnji u kristalnu rešetku[14].

Isto tako, osim molekularne strukture i sustava otapala, na rast utječu i otopljene nečistoće koje se za aktivno mjesto na površini kristala natječu skupa s tvari koja kristalizira te na taj način mogu usporiti sam rast ili ga zaustaviti, ali ga isto tako mogu i ubrzati[14].

Rast kristala je od iznimne važnosti u industriji. Nepoželjna svojstva kristala kao što su visoki stupanj aglomeriranosti, težnja sljepljivanju, loša tecljivost i poteškoće pri pakiranju smanjuju njihovu vrijednost. Zato se skoro svaki proces kristalizacije vodi na način da se mijenja brzina hlađenja ili isparavanja, podešava pH otopine ili uvode nečistoće koje djeluju kao modifikatori rasta kristala. Te nečistoće po prirodi su najčešće razni ionski i neionski surfaktanti. Primjer utjecaja dodataka na konačan izgled kristala dan je na *slici 8*.



Slika 8. Konačan izgled kristala NaCl[14]: a) bez dodatka, b) uz dodatak 0.1 % $Fe(CN)_6^{4-}$, c) uz dodatak 1% $Fe(CN)_6^{4-}$.

1.3. Mehaničko miješanje

Miješanje u kemijskom inženjerstvu podrazumijeva prisilno strujanje kapljevine u posudi, a najčešće se izvodi pomoću mehaničkog miješala. Miješala to izvode na način da izbacuju kapljevinu u određenom smjeru koji ovisi o brzini miješanja te fizikalnim svojstvima kapljevine. Odabir vrste miješala ovisi o fazama koje se miješaju te viskoznosti kapljevine.

S obzirom na broj faza koje se miješaju, miješanje može biti jednofazno, dvofazno ili trofazno. Uobičajen primjer jednofaznog miješanja bio bi onaj mješljivih kapljevina (npr. voda i etanol) kako bi se postigao odgovarajući stupanj izmiješanosti. Pri ovom obliku miješanja nema kemijske reakcije ni prijenosa tvari. Naizgled jednostavan, može postati složen ukoliko su razlike između gustoća i viskoznosti kapljevina velike.

Miješanje dviju faza uključuje sustave plin-kapljevina (kontakt plina i kapljevine), miješanje nemješljivih kapljevina (npr. emulzije) i krutina-kapljevina (suspendiranje). Pri kontaktu plina i kapljevine, plin se raspršuje u obliku mjehurića, dok se kod nemješljivih kapljevina miješanjem nastoji povećati kontaktna površina. Suspendiranjem se uzgibava kapljevina pri čemu se nastoji izbjeći taloženje ili plutanje čestica, a cilj je što viša razina homogenosti sustava.

S obzirom na razinu homogenosti, suspenzija može biti nepotpuna, potpuna, intermedijalna i homogena. Kod nepotpune suspenzije dolazi do nakupljanja čestica koje mogu mirovati ili se povremeno obnavljati na dnu miješalice. Potpuna suspenzija ima više definicija pri čemu je ona Zwieteringova[15] najprihvaćenija. Prema toj definiciji, stanje potpune suspenzije ostvareno je kada su sve čestice podignute s dna posude i ne zadržavaju se na njenom dnu duže od 1 do 2 sekunde. Intermedijalnu suspenziju

karakterizira zadržavanje čestice kraće od onog pri stanju potpune suspenzije, a kod homogene suspenzije nije moguće uočiti područje čiste kapljevine pri vrhu posude te se sustav doima ujednačenim. Ipak, za postizanje i održavanje intermedijalnog i homogenog stanja suspenzije potrebni su mnogo veći utrošci snage miješanja nego za dostizanje stanja potpune suspenzije. Upravo zato što daje dobar odnos između učinka i ekonomičnosti, većina procesa vodi se pri stanju potpune suspenzije.

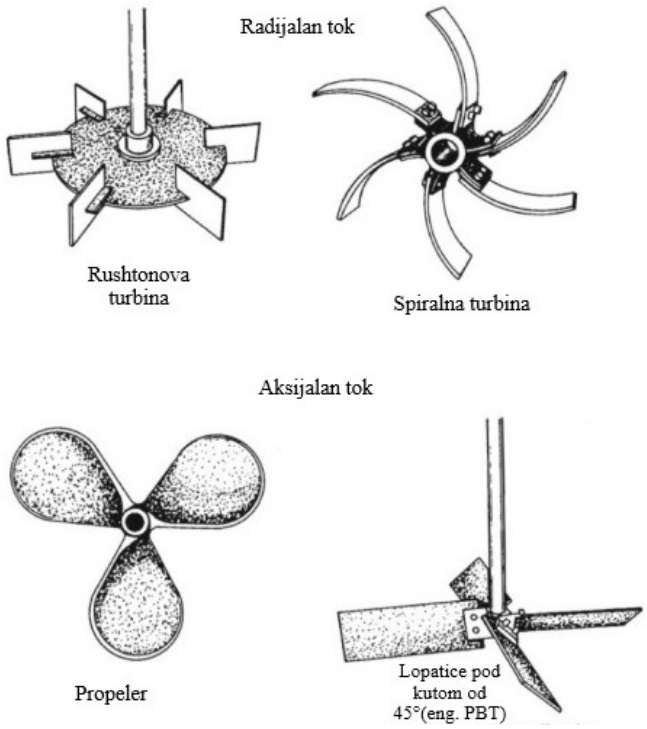
Trofazno miješanje, iako još nedovoljno istraženo, ima primjenu u nekim reakcijskim sustavima kao pri npr. katalitičkom hidrogeniranju kapljevina pri čemu je vodik raspršen u kapljevini u kojoj su suspendirane i krute čestice katalizatora[16].

Općenito, cilj miješanja je povećanje međufazne površine kako bi se poboljšali uvjeti za prijenos tvari i energije do kojega pritom dolazi.

Isto tako, miješanje je moguće podijeliti s obzirom na režim strujanja na laminarno ili turbulentno, a ovisi o brzini miješnja, vrsti miješala i viskoznosti kapljevine koja se miješa. Laminarni režim strujanja prisutan je kod kapljevina viskoznosti veće od 10 Pa s. Karakteriziraju ga veliki otpori strujanju pa je samim time potrebno uložiti i veće napore za cirkulaciju kapljevine te samo miješalo mora zauzeti veći dio posude kako bi se ostvarilo gibanje cjelokupne mase kapljevine.

Turbulentno strujanje svojstveno je kapljevinama viskoznosti manje od 10 mPa s, gdje kaotično strujanje kapljevine pospješuje prijenos topline i količine gibanja u sustavu[16,17].

Miješanje se uglavnom provodi mehaničkim miješalima koja se razlikuju po obliku i veličini i mogu se podijeliti na propelerska, turbinska i lopatasta. Propelerska odlikuje rad pri velikim brzinama s uglavnom aksijalnim tokom kapljevine, turbinska srednje do velike brzine strujanja uz pretežno radijalni tok, a lopatasta niske brzine i tangencijalan tok. Aksijalni tok, kako sam naziv navodi (*eng.* axis - os), je tok kapljevine paralelan s osi vrtnje, točnije s osovinom miješala. Miješalo izbacuje kapljevinu prema dnu posude gdje se ona zakreće te putuje prema vrhu kapljevine. Radijalan tok odbacuje kapljevinu prema stijenci posude, gdje se ona dijeli na dva toka. Jedan dio struji prema dnu posude, a drugi prema vrhu kapljevine i tako iznova. Neke od izvedbi miješala navedenih u tekstu dane su na *slici 9*.



Slika 9. Izvedbe miješala[18].

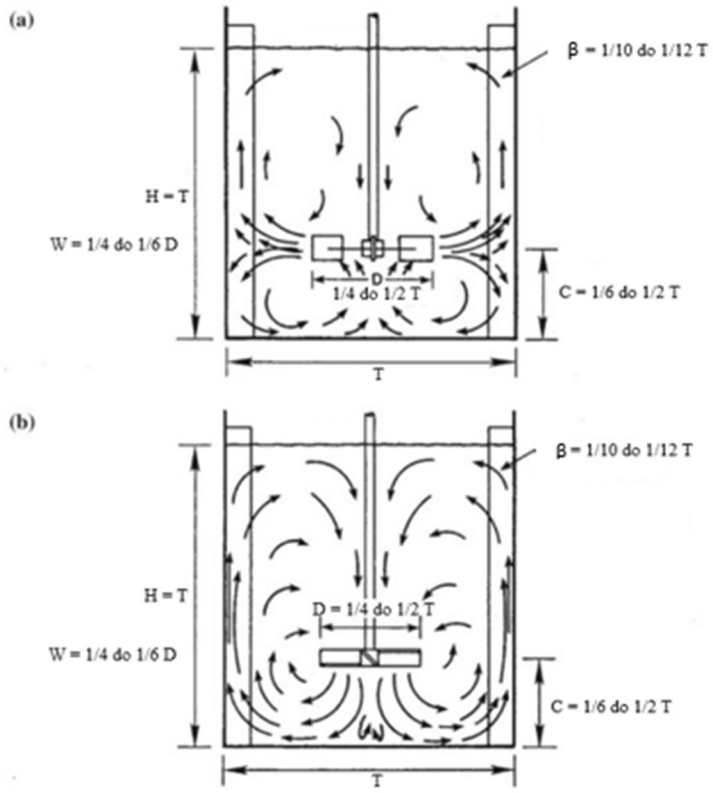
Tangencijalan tok svojstven je viskoznim kapljevinama i kod njega su relativne brzine miješala i kapljevine male te je ostvarivanje cirkulacije sustava zahtjevno. Stoga se nastoji prevesti u druga dva tipa toka (najčešće aksijalni) gdje je to moguće.

Propeleri i turbine koriste se kod kapljevina nižih viskoznosti, dok se lopatice koriste za veoma viskozne kapljevine ili u procesima gdje je poželjnije sporije miješanje kako se npr. ne bi oštetili kristali. Valja istaknuti da se lopatice mogu preoblikovati na način da kutovi između njih budu različiti pa se tako mijenja i tok kapljevine koji one stvaraju. Isto tako, tok jedne vrste nije isključiv te više njih može biti prisutno ovisno o geometriji miješala i svojstvima kapljevine[16].

Posude u kojima se odvija miješanje variraju prema obliku i izvedbi. Uglavnom se koriste vertikalne i cilindrične standardnih dimenzija kako bi se izbjegli kutovi u kojima ne dolazi do miješanja. U miješalice se ugrađuju i razbijala virova kako bi se izbjegla pojava istih. Najčešće se postavljaju vertikalno uz stijenku posude, ali su moguće i izvedbe uz njeno dno, na površini kapljevine ili u obliku diska. Tako ugrađena razbijala virova ispravljaju tangencijalni, a promiču aksijalni tok u sustavu[18].

Ne postoji univerzalna izvedba miješalice, već se nastoji napraviti optimalan dizajn s obzirom na specifičnost procesa te se tu još mogu pojaviti i izmjenjivači topline, cijevi za

dovod i odvod kapljevine, sonde i košarice za neotopljene krutine. Da bi se olakšala izrada, kao referenca koriste se standardne konfiguracije miješalica dane na *slici 10*.



Slika 10. Strujanje kapljevine radijalnog (a) i aksijalnog (b) toka u posudi standardnih dimenzija, gdje je: β - širina razbijala virova, *C* - udaljenost miješala od dna posude, *D* - promjer miješala, *H* - visina stupca kapljevine, *T* - promjer posude i *W* - širina lopatica miješala[18].

Iako se čini sasvim jednostavnom i intuitivnom operacijom, financijska izvješća pokazuju da loše miješanje može dovesti do znatnih novčanih gubitaka[19]. Stoga je potrebno odrediti utrošak snage miješanja, s ciljem određivanja energetskih zahtjeva procesa koji se provodi.

1.3.1. Snaga miješanja

Pri izradi miješalice bitan čimbenik je snaga potrebna za pogon miješala. Budući da se ona ne može teoretski predvidjeti, izvedeni su emprijiski izrazi pomoću kojih se izračunava. Odsutnost ili prisutnost turbulentnog režima povezani su s modificiranim Reynoldsovim brojem Re_m, definiranim kao[6]:

$$Re_m = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (8)$$

gdje je:

D - promjer miješala [m],

N - brzina miješala [o. s^{-1}],

ρ - gustoća kapljevine [kg m^{-3}],

μ - viskoznost kapljevine [Pa s].

Strujanje u sustavu je laminarno za $Re_m < 10$, turbulentno za vrijednosti veće od 10 000, a prijelazno za vrijednosti između tih dviju, pri čemu su turbulencije najizraženije u blizini miješala.

Utrošak snage može se iščitati iz krivulja koje daju međuovisnost N_p (broj snage) o Re_m za različite tipove miješala kod Newtonovskih kapljevina, pri čemu je N_p:[6]

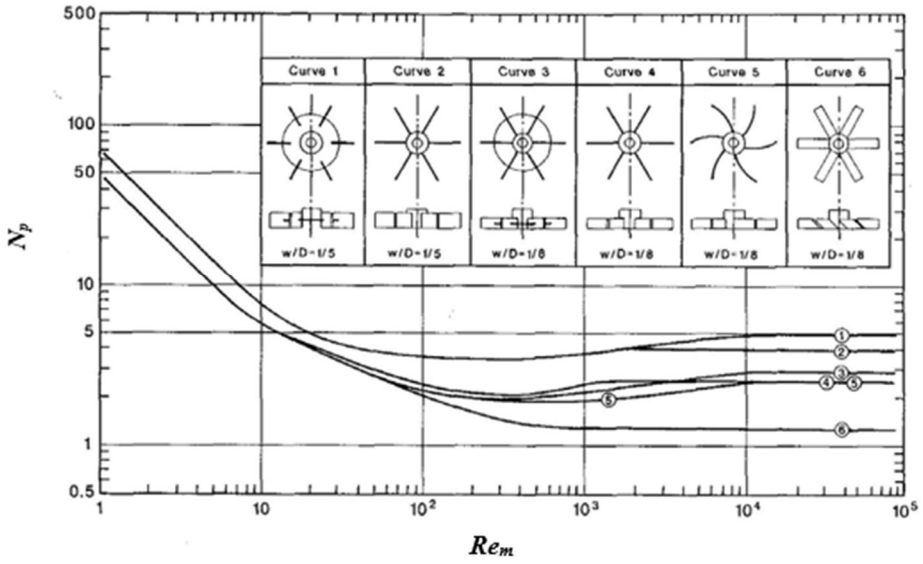
$$N_p = \frac{Pg}{\rho N^3 D^5} \quad (9)$$

gdje je:

P - snaga miješala [W],

g - gravitacijska akceleracija [m s^{-2}]

Primjer „krivulja snage“ za različite tipove miješala dan je na *slici 11*.



Slika 11.„Krivulje snage“ za različite tipove miješala.[20]

1.4. Sonokristalizacija

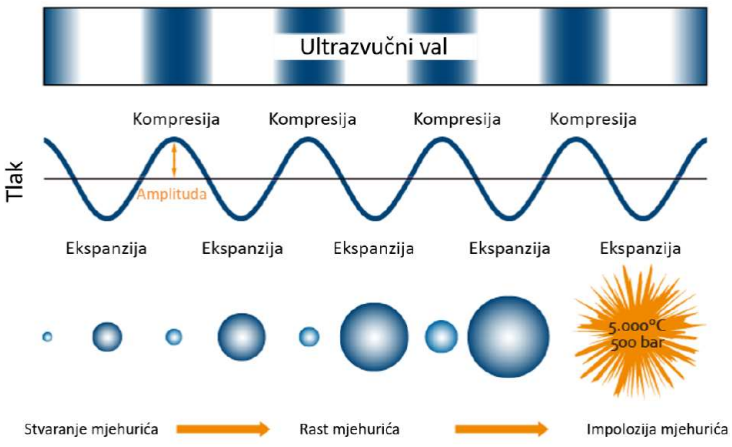
Iako relativno jeftine, konvencionalne metode kristalizacije imaju određene mane. Najčešće su vezane uz filtriranje taloga i njegovu kvalitetu te svojstva filtarskog kolača uslijed inkluzije matične otopine, što može dovesti do aglomeracije čestica kristala. Također, raspodjela veličina čestica često nije zadovoljavajuća.

Kristalizacija pod utjecajem ultrazvuka naziva se sonokristalizacija i svoju primjenu našla je u farmaceutskoj industriji te proizvodnji finih kemikalija. Budući da mehanizam djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije nije u potpunosti poznat, predloženo je nekoliko teorija koje su opisane kasnije, a koje se oslanjaju na učinak ultrazvučne kavitacije.

Ultrazvuk je oscilirajući zvuk čiji valovi imaju raspon frekvencija od 15 kHz do 10 MHz. Ukoliko se ultrazvuk dovoljno visoke amplitude primjeni na kapljevinu, dolazi do stvaranja podtlaka koji je veći od njene lokalne vlačne čvrstoće pri čemu nastaju mjehurići[21].

Mjehurići nastaju uglavnom na već postojećim nečistoćama (npr. česticama prašine) koji rastu tijekom izmjeničnih ciklusa ekspanzije i kompresije pri čemu mjehurići apsorbiraju energiju ultrazvuka do određene (rezonantne) veličine. Ukoliko mjehurići ne mogu više apsorbirati ultrazvučnu energiju, dolazi do njihove asimetrične implozije nakon što dosegnu rezonantnu veličinu. Ova pojava se zove akustična kavitacija ili sonokavitacija i upravo se na njoj temelji djelovanje ultrazvuka pri provedbi sonokristalizacije.

Na *slici 12* prikazana je dinamika kavitacije mjehurića, odnosno njegov rast i asimetrična implozija zbog šupljina koje nastaju pri niskom tlaku, što za posljedicu ima nastajanje mikromlaza (*eng*. micro-jet).



Slika 12. Mehanizam implozije mjehurića[22].

Kako mjehurić raste, tako u sebe uvlači paru okolne kapljevine kao i otopljene plinove koji difundiraju u unutrašnjost mjehura. Svo ovo vrijeme tlak je dovoljno nizak što pospješuje imploziju. Kada mjehurić implodira, nastaje udarni val pri čemu se mjehurić raspršti na sitne dijelove koji opet služe kao mediji za buduće kavitacije.[23]

Prilikom implozije mjehurića dolazi i do stvaranja udarnih valova koji potiču sudaranje mikročestica pri velikim brzinama i dovode do njihovog loma (sonofragmentacija). S obzirom na navedeno, ultrazvuk se primjenjuje i za otplinjavanje, deaglomeraciju te dispergirānje čestica[23 25].

1.4.1. Mehanizmi djelovanja ultrazvuka na proces kristalizacije

Prema teoriji "žarišta" (*eng*. hot spot theory), nukleacija se odvija u tzv. vrućim zonama koje nastaju ili zbog koncentriranja kinetičke energije u implodirajućem mjehuriću ili zbog naglog hlađenja uslijed implozije. Zabilježene temperature u vrućim zonama iznose više od 5000 K u plinskoj te 2000 K u kapljevitoj fazi, dok su brzine hlađenja reda veličine 10^9 K/s[26].

Sljedeća teorija pretpostavlja lokalno povišenje tlaka uslijed udarnog vala koji nastaje raspadom mjehurića. Navedeni učinak povećava lokalnu prezasićenost tvarima kojima se topljivost snižava s tlakom te se tako može inicirati nukleacija[24].

Također, teorije povezane s efektom udarnog vala pretpostavljaju nukleaciju koja je inducirana odvajanjem otapala i otopljene tvari u blizini granice mjehurića uslijed visokog tlaka koji se javlja u posljednjoj fazi pucanja mjehurića[27].

Pri nukleaciji molekule otopljene tvari se nakupljaju u klastere. Ovi klasteri trebaju ostati stabilni i doseći određenu veličinu kako bi započeo rast kristala, u protivnom se otapaju. Upravo je ovaj trenutak ključan i određuje strukturu kristala. Sonokavitacijom mjehurića nastaje energija koja potiče nukleaciju zato što se savladava energetska barijera potrebna za formiranje kritičnog nukleusa[28].

Također, kako bi se utjecalo na rast kristala, odnosno na njihovu veličinu i brojnost, primjenjuju se različite frekvencije ultrazvuka. Npr. kontinuirano izlaganje prezasićene otopine ultrazvuku dovodi do stvaranja većeg broja nukleusa, posljedica čega su manji kristali, dok pulsirajućim ultrazvukom nastaju kristali tražene veličine[28].

Prednosti sonokristalizacije u odnosu na tradicionalne metode kristalizacije su[28]:

- smanjeno vrijeme indukcije, jer akustična energija dovedena ultrazvukom pomaže pri savladavanju energetske barijere nukleacije,

- sužavanje metastabilne zone, što znači kristalizaciju pri nižim razinama prezasićenosti otopine,
- brži rast kristala zbog poboljšanog prijenosa tvari uslijed turbulencije izazvane implozijom,
- mogućnost stvaranja kristala tražene veličine ovisno o načinu rada sonde,
- uža raspodjela veličina čestica,
- veća ponovljivost rezultata.

1.4.2. Oprema za provedbu sonokristalizacije

Prvi korak u provedbi sonokristalizacije je odabir izvora ultrazvuka. Da bi se upotrijebio bilo koji komercijalni instrument, potreban je ultrazvučni pretvornik. To je naprava koja pretvara mehaničku ili električnu energiju u zvučnu. Tri su glavna tipa pretvornika: onaj pogonjen kapljevinom, magnetostrikcijski te piezoelektrični pretvornik.

Prvi i najjednostavniji oslanja se na vibracije tanke metalne igle. Vibracije stvara nastrujavanje kapljevine velikom brzinom na samu iglu, a kako oštrica vibrira, tako se proizvode valovi. Dakle, igla je izvor ultrazvuka.

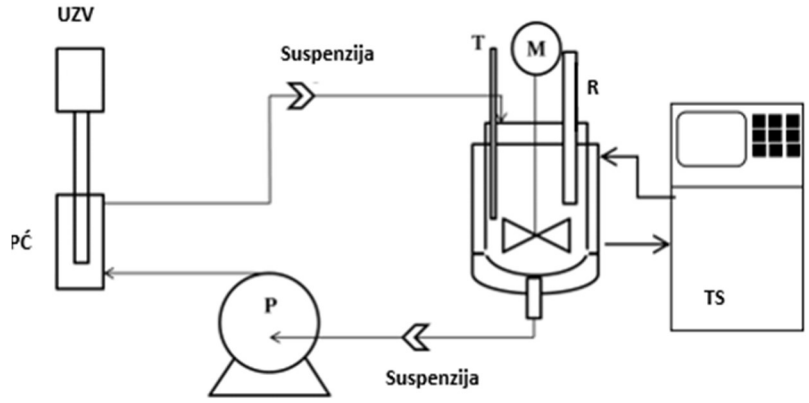
Magnetostrikcijski pretvornici se zasnivaju na promjeni dimenzija feromagnetičnih metala (npr. nikla) uslijed njihovog izlaganja magnetskom polju. Priključen na izvor napona, naizmjeničnim stezanjem i opuštanjem, metal proizvodi mehaničke vibracije, odnosno ultrazvuk.

Piezoelektrični pretvornici temelje se na polariziranosti odrezanog kristala koja nastaje njegovom elastičnom deformacijom uslijed djelovanja vanjske sile. Slično magnetostrikciji, deformiranjem materijala djelovanjem električnog polja na materijal, dolazi do vibracija, tj. ultrazvuka. Sastavljeni su od piezoloektrične keramike (kvarc, topaz, turmalin) uklopljene između metalnih blokova, jer je sama po sebi lomljiva. Ova vrsta pretvornika najčešće je korištena u sonokemiji i sonokristalizaciji[29].

Izgled uređaja za provedbu sonokristalizacije može biti izveden u obliku ultrazvučne kupelji ili uz upotrebu sonde, ovisno o potrošnji energije i dimenzijama posude ili ćelije[29].

Ultrazvučne kupelji su najjeftiniji izvori ultrazvuka u kemijskom laboratoriju. Iako se ultrazvučna kupelj može koristiti sama, zbog problema s korozijom uvodi se u kristalizatore pri čemu se postiže ravnomjerna raspodjela energije kroz kristalizator. Također, održavanje temperature u sustavima s kupelji je općenito slabo te su potrebni dodatni termostati[29].

Najčešće korišten instrument u insonaciji visokog intenziteta je ultrazvučna sonda. Ona omogućuje direktan dovod akustične energije u kristalizator. Njen rad lako se kontrolira, uz snagu koja može doseći i nekoliko stotina W cm^{-2}. Naravno, ima i svojih nedostataka. Prvi je oštećenje sonde uslijed implozije mjehurića pri čemu nastaju jamice na sondi, a drugi je nejednolika raspodjela snage same sonde unutar kristalizatora, zbog slabljenja njene sposobnosti da stvara kavitacijsko područje nekoliko centimetara ispod njenog vrha slabi. Samim time teško je postići energetsku uniformnost u cijelom kristalizatoru[28,29]. Tome se doskače uvođenjem protočne ćelije u kojoj se nalazi sonda. Prikaz jednog takvog sustava dan je na *slici 13*. Princip je sljedeći: sadržaj iz kristalizatora se uvodi u ćeliju da se potakne nukleacije te se zatim ispumpava natrag u kristalizator na daljnji rast kristala. Iako ni ova metoda nije idealna, raspodjela snage unutar kristalizatora je ujednačenija nego bez protočne ćelije[28,29].

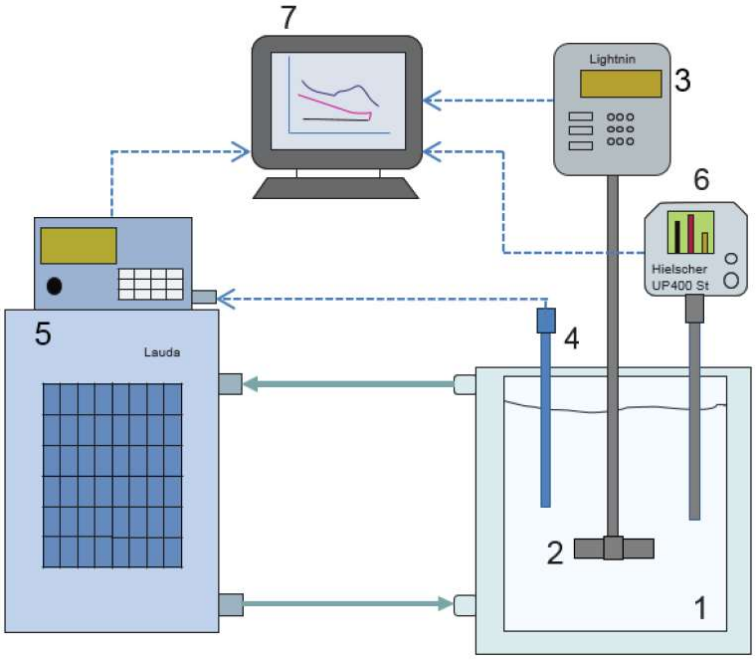


Slika 13. Shematski prikaz sonokristalizacije korištenjem protoćne ćelije, gdje je M - miješalo, P - pumpa, PĆ - protoćna ćelija, R - razbijalo virova, T - sonda termostata, TS - termostat, UZV - ultrazvučna sonda[30].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

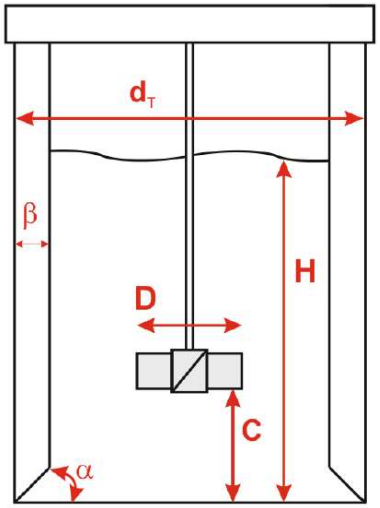
Šaržna kristalizacija boraksa postupkom kontroliranog hlađenja uz istovremeno djelovanje mehaničkog miješanja i ultrazvuka izvedena je pomoću aparature prikazane na *slici 14*.



Slika 14. Aparatura za provedbu eksperimenta[22].

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

Kristalizacija se provodila u staklenom kristalizatoru s plaštom promjera d_T = 0.15 m. Volumen matične otopine u njemu iznosio je 2,65 dm^3, pri čemu je visina stupca kapljevine, H, bila jednaka promjeru kristalizatora ($H = d_T$). Također su korištena i razbijala virova standardnih dimenzija ($\beta = 0.1\ d_T$) postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stijenku kristalizatora, gdje je njihovo dno bilo pod kutom od 45° kako bi se izbjegle tzv. „mrtve zone“ u kojima je miješanje slabo ili ga uopće nema. Mehaničko miješanje izvedeno je pomoću turbinskog miješala s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješala (*eng.* straight blade turbine), a razvijalo je radijalan tok kapljevine. Omjer promjera miješala i kristalizatora (D / d_T) iznosio je 0,43, a omjer udaljenosti miješala od dna i visine stupca kapljevine (C / H) 0,33. Navedene geometrijske karakteristike kristalizatora prikazane su na *slici 15*.



Slika 15. Geometrijske karakteristike kristalizatora[22].

Kontrolirano hlađenje matične otopine boraksa ostvareno je korištenjem termostata *Lauda Proline RP855 C X Edition*. Temperatura matične otopine vođena je prema zadanoj brzini hlađenja od 6 °C h^{-1}, pri čemu je upravljano temperaturom rashladne vode koja je cirkulirala kroz plašt kristalizatora. Točnost izmjerenih temperatura kupelji i matične otopine iznosile su ± 0,01 °C.

Zakretni moment, τ, potreban u proračunu za utrošak snage pri miješanju u procesu kristalizacije, određen je pomoću miješalice *Lightning Labmaster L1U10F* opremljene osjetilom zakretnog momenta.

Učinak ultrazvuka na proces kristalizacije ispitan je pomoću ultrazvučnog homogenizatora *Hielscher UP400St* maksimalne snage 400 W i frekvencije 24 kHz uz pripadajuću sonotrodu *H22L2D*.

2.2. Provedba ispitivanja

Sva ispitivanja u ovom radu provedena su u prethodno opisanom kristalizatoru laboratorijskih mjerila. Utjecaj istovremenog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na dinamiku procesa rasta kristala, granulometrijska svojstva dobivenih kristala te količinu privedene snage po jediničnoj masi matične otopine sagledan je na temelju provedenih mjerenja. Točnije, *in-line* su mjerene temperature kupelji i matične otopine, *on-line* je praćen zakretni moment na osovini miješala, dok je *off-line* mjeren potencijal natrijeve ion selektivne elektrode kao i veličina kristala pomoću uređaja za lasersku difrakciju, *Horiba LA-300*. Brzina vrtnje miješala održavana je konstantnom, a odgovarala je minimalnoj brzini vrtnje potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS} i to po

Zwieteringovom kriteriju. Ultrazvuk je kontinuirano primjenjivan tijekom cijelog procesa pri četiri različite amplitude. Numeričke vrijednosti ispitivanih parametara navedene su u *tablici 1*.

Tablica 1. Osnovni procesni parametri

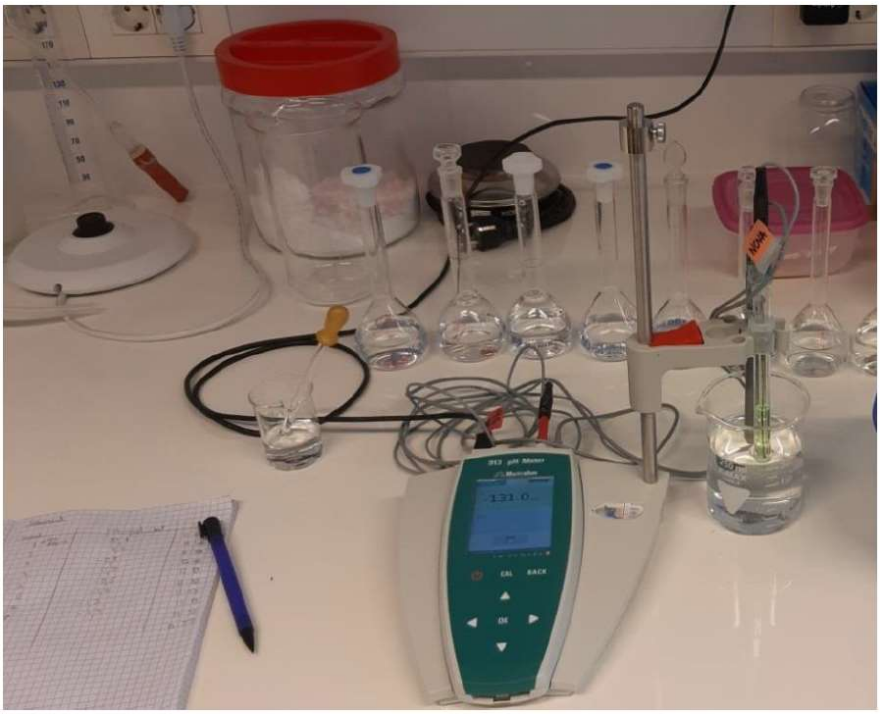
AMPLITUDA ULTRAZVUKA A, %	**BRZINA VRTNJE MIJEŠALA** N_{JS}, o. min^{-1}	**REYNOLDSOVA ZNAČAJKA** Re_m, /
0	350	27 123
20	324	25 108
25	284	22 008
30	278	21 543

2.2.1. Priprava zasićene otopine boraksa

Pri temperaturi od 30 °C zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala dinatrijevog tetraborata dekahidrata tehničke čistoće 99,9 % proizvođača *Eti Maden Isletmeleri Turska* u ultračistoj vodi vodljivosti $\kappa = 0.054$ μS cm^{-1}. Zasićenje otopine osigurano je dodavanjem veće mase boraksa od one koja odgovara njegovoj topljivosti pri danoj temperaturi. Miješanje je provođeno do postizanja konstantne vrijednosti vodljivosti suspenzije pri brzini od 350 o. min^{-1} pri stalnoj temperaturi, gdje je vodljivost mjerena konduktometrom *WMW LF 325-B*. Zatim je zasićena otopina filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje, a kako bi se spriječilo pothlađivanje otopine, tj. moguća pojava nukleacije, filtrat je zagrijavan nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja. Naposljetku je filtrat vraćen u kristalizator te je nakon ustaljenja temperature zasićenja podvrgnut kontroliranom hlađenju pri brzini od 6 °C h^{-1}.

2.2.2. Određivanje koncentracije otopine boraksa

Promjena koncentracije otopine u kristalizatoru praćena je uporabom aparature prikazane na *slici 16*.



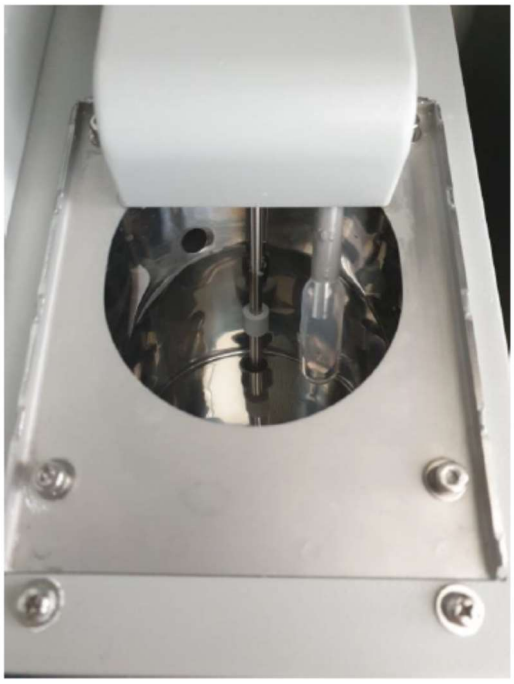
Slika 16. Aparatura za mjerenje koncentracije matične otopine u kristalizatoru[22].

Potenciometrijska metoda temelji se na činjenici da promjena koncentracije natrijevih iona u otopini uzrokuje promjenu potencijala natrij-ion selektivne elektrode (Na-ISE) te se mjeri razlika potencijala između nje i referentne Ag/AgCl elektrode čiji je napon stalan. *Off-line* mjerenje provedeno je korištenjem Na-ISE priključene na milivoltmetar *Metrohm 913.* Prije samog mjerenja elektroda je baždarena na način da su razrijeđenim uzorcima matične otopine poznate koncentracije mjereni potencijali, na temelju čega je izrađena baždarna krivulja koja prikazuje ovisnost izmjerenog potencijala o koncentraciji uzorka. Iz tako izrađene baždarne krivulje određivana je koncentracija otopine boraksa tijekom izvođenja eksperimenta. Pomoću određenih vrijednosti koncentracija i podataka za topljivost otopine boraksa, izračunata je promjena apsolutne prezasićenosti matične otopine te je prikazana u ovisnosti o vremenu nakon nukleacije, t_{NN}. Rezultati mjerenja obrađeni su u programu *SigmaPlot* provođenjem nelinearne regresije pomoću koje su određeni empirijski modeli prema kojima se mijenja apsolutna prezasićenost otopine boraksa tijekom vremena nakon nukleacije.

2.2.3. Analiza veličine kristala boraksa tijekom procesa

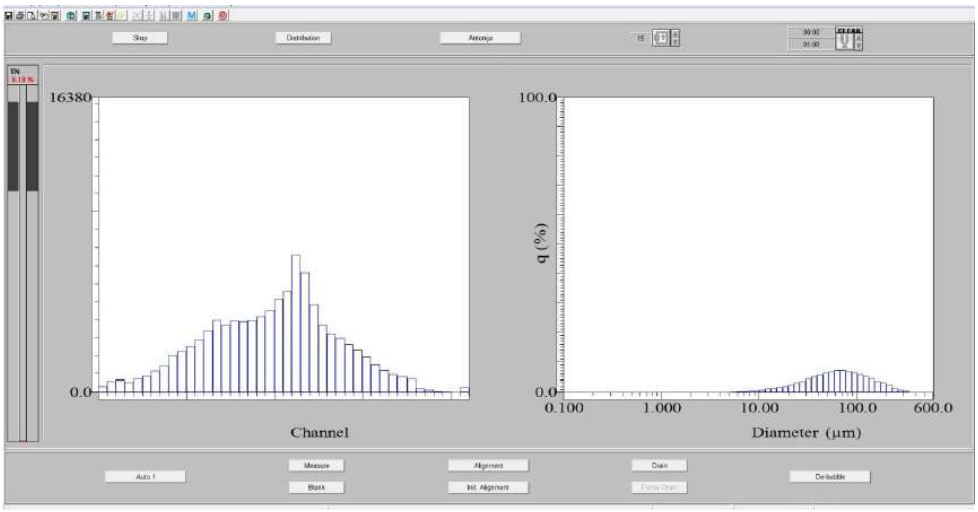
Provedba granulometrijske karakterizacije kristala boraksa ostvarena je pomoću uređaja za određivanje veličina čestica laserskom difrakcijom *Horiba LA-300.* Njegov rad zasniva se na Mieovoj teoriji raspršenja svjetlosti[31]. Mjerenje se provodi pomoću šest

širokokutnih detektora i 36-kanalne mreže fotodiodnih prstenastih detektora koje je prije samog mjerenja nužno poravnati. Prvo poravnanje u danu, tj. pri paljenju uređaja, vrši se odabirom funkcije *Init. Alignment*, a za brzo poravnanje prije svakog mjerenja služi funkcija *Alignment.* Isto tako, priprema za mjerenje uključuje dolijevanje disperznog sredstva u spremnik prikazan na *slici 17* i poticanje njegove cirkulacije kroz sustav odabirom funkcije „*Circulation"*. U slučaju prisutnosti zračnih mjehurića, njihovo uklanjanje obavlja se pomoću funkcije „*De-Bubble"*. Dodavanju uzorka prethodi slijepa proba odabirom funkcije *„Blank"*.



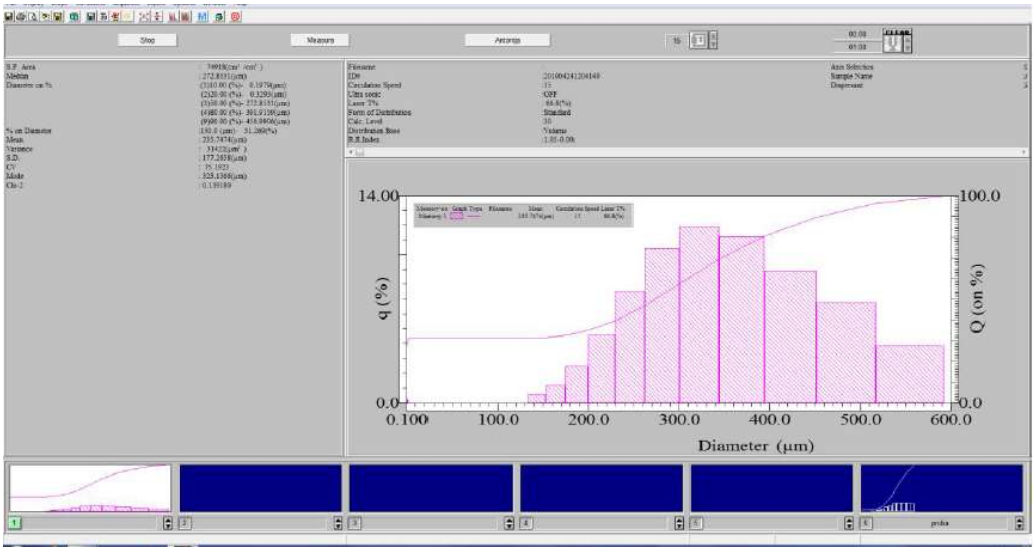
Slika 17*.* Prikaz spremnika uređaja *Horiba LA-300*[32].

Nakon što je uzorak dodan, a ukoliko nisu uočeni aglomerati i dodana koncentracija zadovoljava, funkcijom *„Measure"* započinje mjerenje. Tijekom mjerenja na zaslonu je prikazan prozor za provedbu mjerenja (*slika18*).



Slika 18. Prozor za provedbu mjerenja (*eng.* Measure Window)[32].

Pri završetku mjerenja, svi relevantni rezultati mjerenja obrađeni su te prikazani tablično u prozoru rezultata mjerenja (*slika 19*).



Slika 19. Prozor rezultata mjerenja (*eng.* Distribution Window)[32].

Svi uzorci uzimani su u pravilnim vremenskim razmacima, s istog mjesta. Detaljan postupak mjerenja, kao i opis uređaja, dan je u prethodno objavljenom radu[32].

Rezultati mjerenja obrađeni su u programu *SigmaPlot* provođenjem nelinearne regresije pomoću koje su određeni empirijski modeli prema kojima se mijenjaju veličine kristala boraksa tijekom vremena nakon nukleacije.

Konačni produkt šaržne kristalizacije boraksa također je analiziran metodom laserske difrakcije kako bi se odredila njegova granulometrijska svojstva.

2.2.4. Određivanje vremena dostizanja konačne veličine kristala

Kako bi se odredilo vrijeme potrebno za dostizanje konačne veličine kristala, izračunate su normalizirane vrijednosti veličine kristala prema izrazu:

$$L_{NORM} = \frac{L_n - L_{poč}}{L_{poč} - L_{kon}} \tag{10}$$

gdje je:

L_{NORM} - normalizirana vrijednost veličine kristala boraksa,

$L_{poč}$ - veličina kristala boraksa na početku mjerenja [m],

L_{kon} - veličina kristala boraksa na kraju mjerenja [m].

Vrijeme potrebno za dostizanje konačne veličine kristala, $t_{0,95}$, definirano je kao t_{NN} pri kojem je L_{NORM} = 0,95. Izrazi pomoću kojih su određene vrijednosti $t_{0,95}$ izvedeni su iz empirijskih modela dobivenih metodom opisanom u prethodnom poglavlju.

2.2.5. Određivanje utroška snage

Snaga mehaničkog miješala, P_m, izračunata je na temelju podataka o zakretnom momentu koji je kontinuirano mjeren, korištenjem izraza:

$$P_m = N \cdot \tau \cdot 2\pi \tag{11}$$

gdje je:

P_m - snaga mehaničkog miješala [W],

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

m - masa suspenzije [kg],

τ - zakretni moment [N m].

Snaga ultrazvuka izračunata je prema izrazu koji uključuje početne i konačne temperaturu matične otopine dobivene kalorimetrijskim mjerenjem:

$$P_{uzv} = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_{kon} - T_{poč})}{t} \tag{12}$$

gdje je:

P_{uzv} – snaga ultrazvuka [W],

c_p - specifični toplinski kapacitet otopine boraksa zasićene pri 30 °C [J kg^{-1} K^{-1}],

m - masa suspenzije [kg],

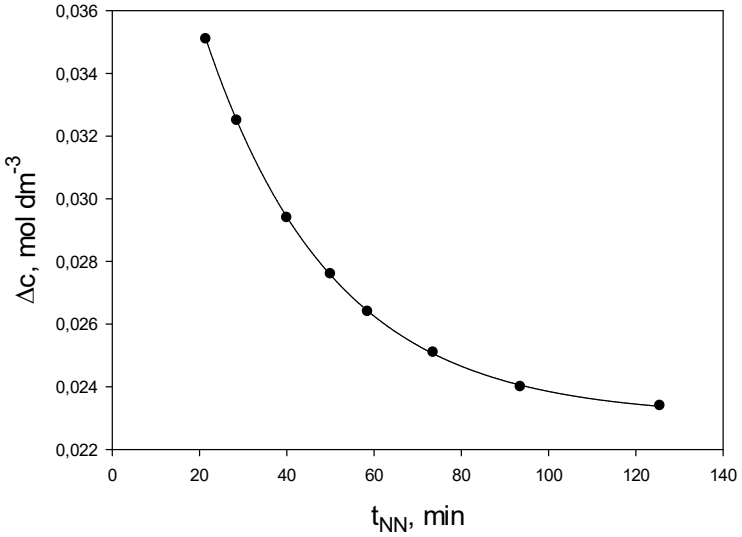
T_{kon} - konačna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C],

$T_{poč}$ - početna temperatura matične otopine pri djelovanju ultrazvuka [°C].

Konačna temperatura rezultat je ultrazvučnog djelovanja na otopinu kroz 1 sat. Sva izračunata snaga izražena je kao utrošak snage po jediničnoj otopine boraksa, P / m

3. REZULTATI

3.1. Utjecaj istovremene provedbe mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa nakon nukleacije

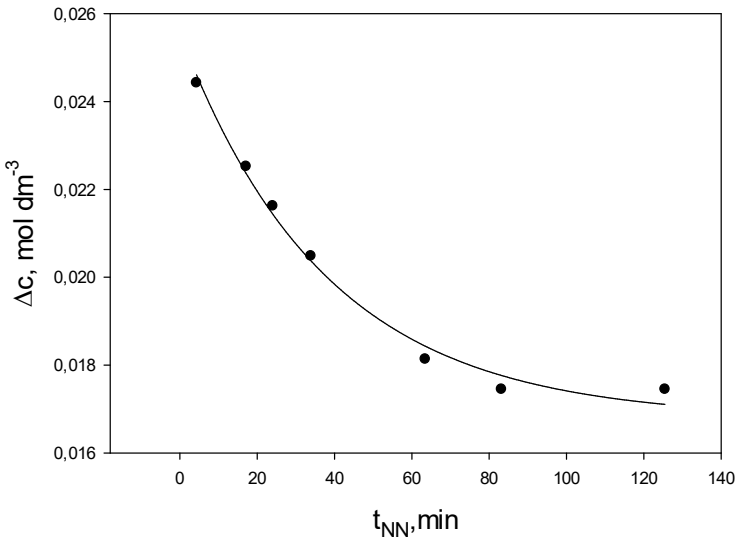


Slika 20. Promjena prezasićenosti matične otopine s vremenom pri A = 0 %.

Empirijski model: $\Delta c = a^{(-b \cdot t_{NN})} + c^{(-d \cdot t_{NN})}$ (13)

Tablica 2. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
a	0,0252	0,020
b	0,0343	0,012
c	0,0230	0,040
d	$4{,}8765 \cdot 10^{-13}$	0,010

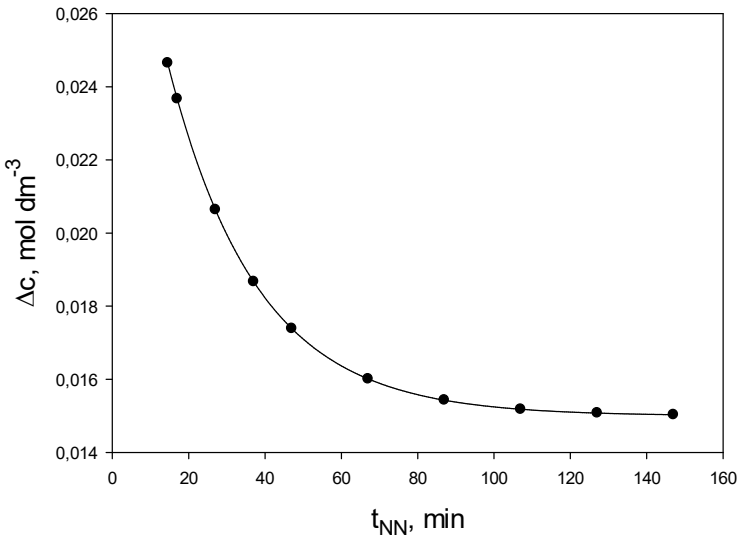


Slika 21. Promjena prezasićenosti matične otopine s vremenom pri A = 20 %.

Empirijski model: $\Delta c = a^{(-b \cdot t_{NN})} + c^{(-d \cdot t_{NN})}$ (13)

Tablica 3. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
a	0,0088	0,380
b	0,0263	1,380
c	0,0168	0,410
d	$1{,}3814 \cdot 10^{-13}$	0,170

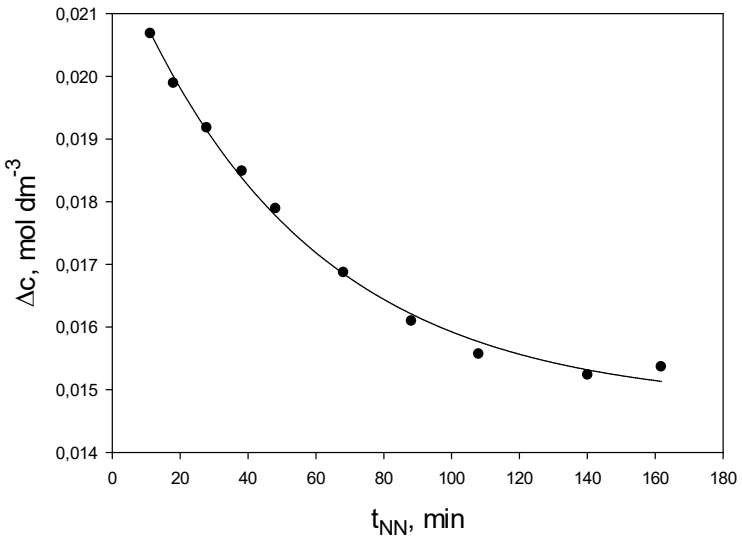


Slika 22. Promjena prezasićenosti matične otopine pri A = 25 %.

Empirijski model: $\Delta c = a^{(-b \cdot t_{NN})} + c^{(-d \cdot t_{NN})}$ (13)

Tablica 4. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
a	0,018	$7{,}171 \cdot 10^{-4}$
b	0,043	$5{,}063 \cdot 10^{-3}$
c	0,015	$8{,}430 \cdot 10^{-4}$
d	$2{,}1953 \cdot 10^{-6}$	$2{,}195 \cdot 10^{-4}$



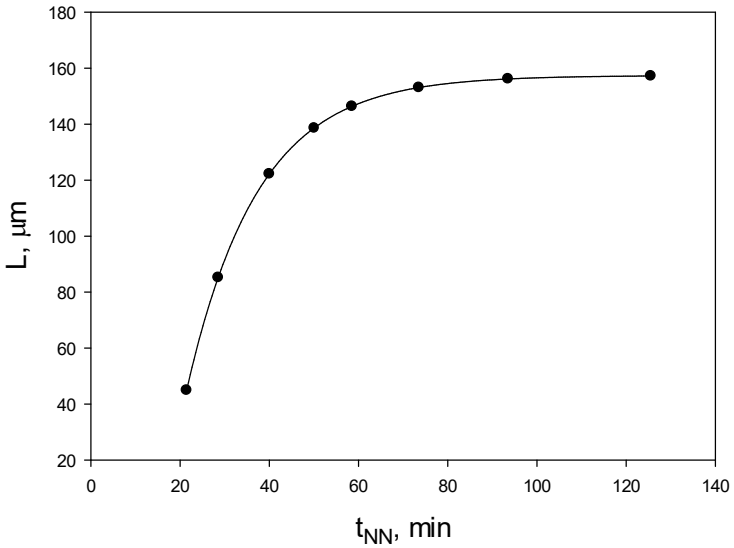
Slika 23. Promjena prezasićenosti matične otopine pri A = 30 %.

Empirijski model: $\Delta c = a^{(-b \cdot t_{NN})} + c^{(-d \cdot t_{NN})}$ (13)

Tablica 5. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
a	0,0073	0,220
b	0,0183	0,680
c	0,0148	0,240
d	$8{,}0006 \cdot 10^{-14}$	0,080

3.2. Utjecaj istovremene provedbe mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na promjenu veličine kristala s vremenom nakon početka nukleacije

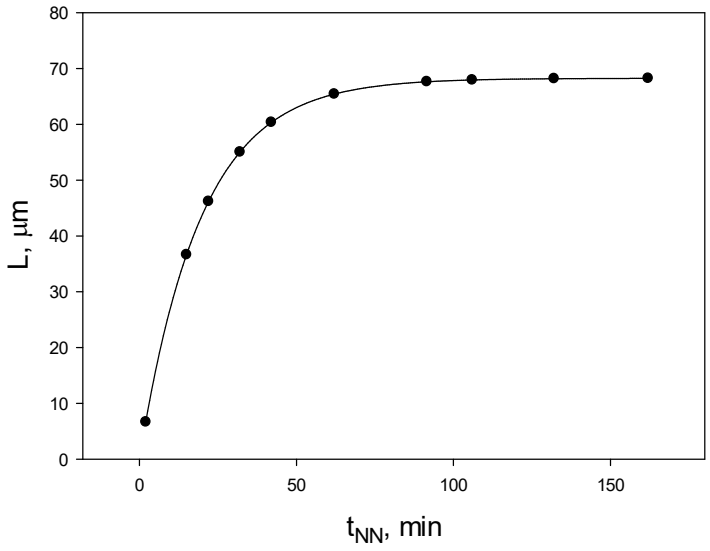


Slika 24. Ovisnost veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 0 %.

Empirijski model: $L = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN}))$ (14)

Tablica 6. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	-274,2846	8,0400
a	431,6788	7,8400
b	0,0627	$8{,}1933 \cdot 10^{-4}$

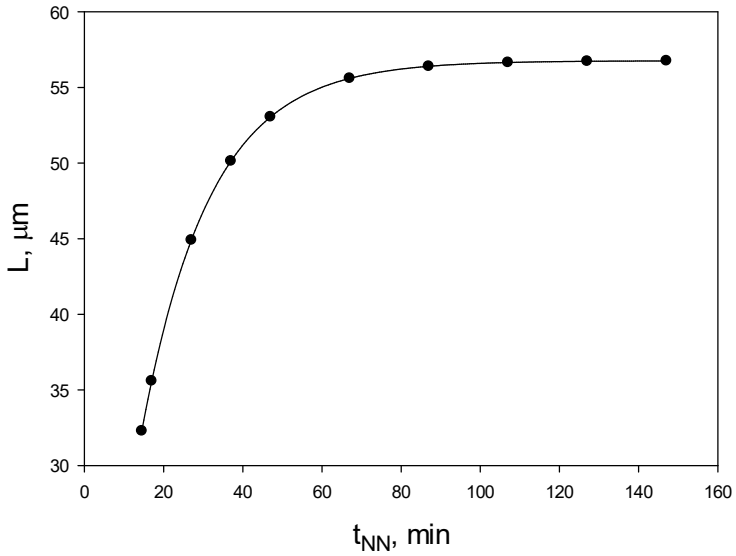


Slika 25. Ovisnost veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 20 %.

$$\text{Empirijski model: } L = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN})) \qquad (14)$$

Tablica 7. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	0,0033	0,3800
a	68,2556	0,3800
b	0,0513	$5{,}6501 \cdot 10^{-4}$

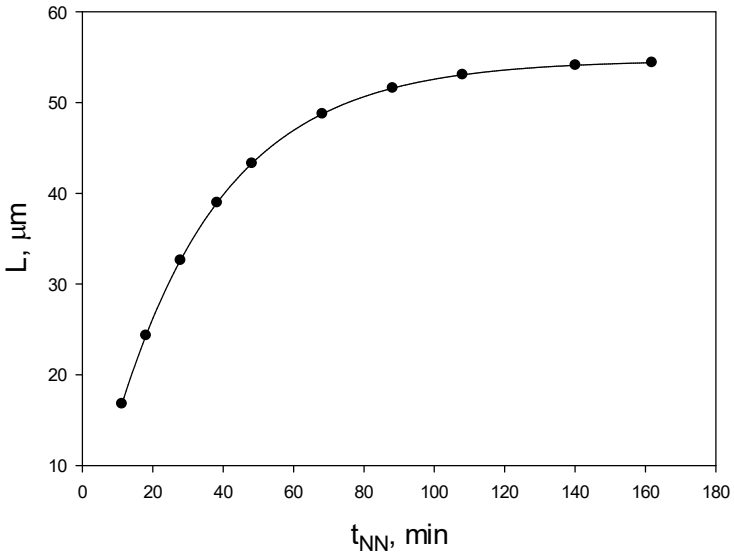


Slika 26. Ovisnost veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 25 %.

Empirijski model: $L = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN}))$ (14)

Tablica 8. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	-0,0175	1,3400
a	56,7837	1,2900
b	0,0580	$1{,}3902 \cdot 10^{-3}$



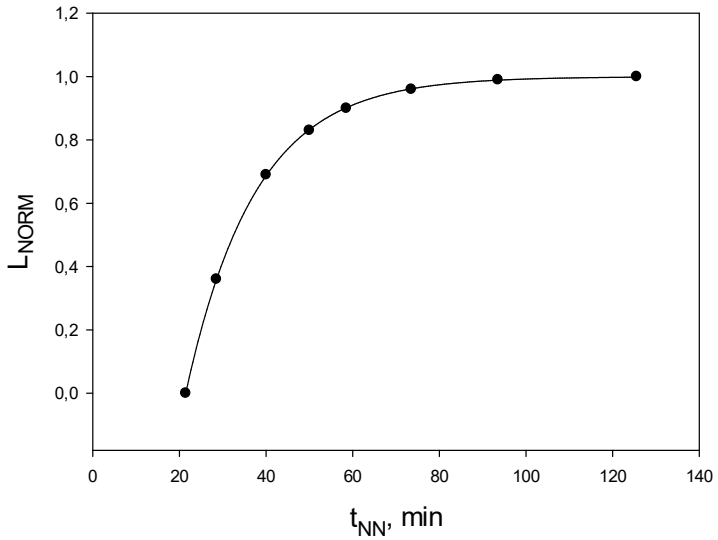
Slika 27. Ovisnost veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 30 %.

Empirijski model: $L = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN}))$ (14)

Tablica 9. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	0,0013	0,6700
a	54,6787	0,6000
b	0,0326	$6{,}7989 \cdot 10^{-4}$

3.3. Određivanje vremena dostizanja konačne veličine kristala



Slika 28. Ovisnost normalizirane veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 0 %.

Empirijski model: $L_{NORM} = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN}))$ (15)

Tablica 10. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

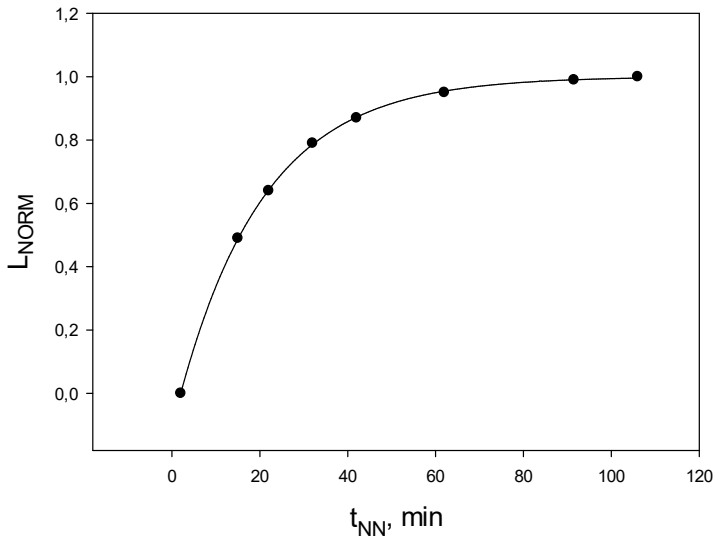
Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	-2,8307	3,46
a	3,8303	3,37
b	0,0627	0,04

Vrijeme dostizanja konačne veličine kristala, $t_{0,95}$, određeno je iz empirijskog modela (21).

Pri L_{NORM} = 0,95, odnosno y = 0,95, vrijeme dostizanja konačne veličine je:

$$t_{0,95} = \frac{\ln(\frac{y_0 - L_{NORM}}{a} + 1)}{-b} \quad (16)$$

i iznosi $t_{0,95}$ = 69,32 min pri A = 0 %.



Slika 29. Ovisnost normalizirane veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 20 %.

Empirijski model: $L_{NORM} = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN}))$ (15)

Tablica 11. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

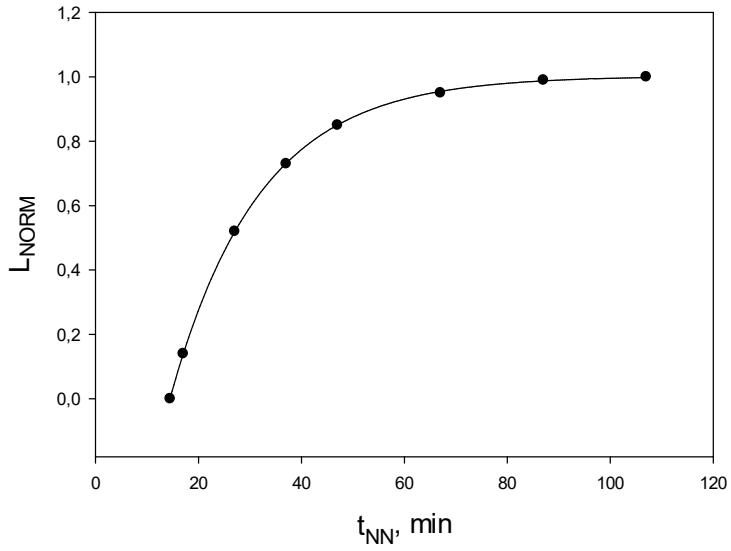
Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	-0,1075	0,46
a	1,1080	0,47
b	0,0513	0,05

Vrijeme dostizanja konačne veličine kristala, $t_{0,95}$, određeno je iz empirijskog modela (23).

Pri L_{NORM} = 0,95, odnosno y = 0,95, vrijeme dostizanja konačne veličine je:

$$t_{0,95} = \frac{\ln(\frac{y_0 - L_{NORM}}{a} + 1)}{-b} \quad (16)$$

i iznosi $t_{0,95}$ = 60,2 min pri A = 20%.



Slika 30. Ovisnost normalizirane veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 25 %.

Empirijski model: $L_{NORM} = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN}))$ (15)

Tablica 12. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

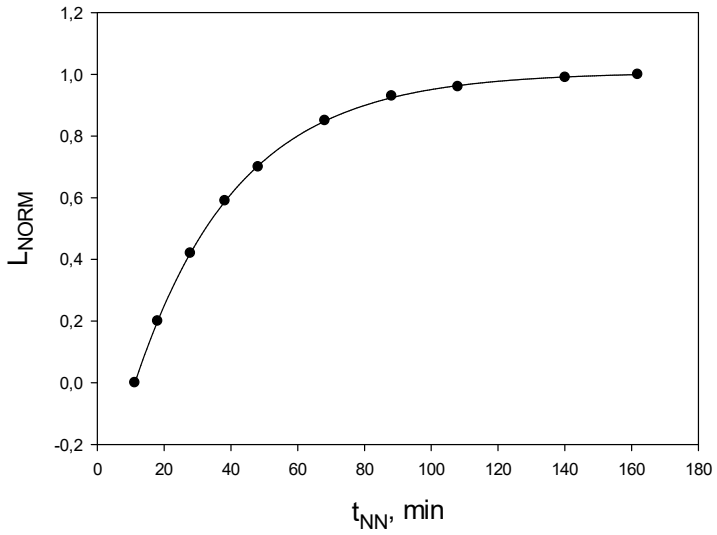
Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	-1,3143	1,85
a	2,3168	1,74
b	0,0579	0,05

Vrijeme dostizanja konačne veličine kristala, $t_{0,95}$, određeno je iz empirijskog modela (25).

Pri L_{NORM} = 0,95, odnosno y = 0,95, vrijeme dostizanja konačne veličine je:

$$t_{0,95} = \frac{\ln(\frac{y_0 - L_{NORM}}{a} + 1)}{-b} \quad (16)$$

i iznosi $t_{0,95}$ = 65,4 min pri A = 25 %.



Slika 31. Ovisnost normalizirane veličine kristala o vremenu nakon početka nukleacije pri A = 30 %.

Empirijski model: $L_{NORM} = y_0 + a \cdot (1 - \exp(-b \cdot t_{NN}))$ (15)

Tablica 13. Vrijednosti parametara modela i njihove standardne pogreške.

Parametri	Vrijednost parametra	Standardna pogreška, %
y_0	-0,4455	0,64
a	1,4522	0,57
b	0,0326	0,02

Vrijeme dostizanja konačne veličine kristala, $t_{0,95}$, određeno je iz empirijskog modela (27).

Pri L_{NORM} = 0,95, odnosno y = 0,95, vrijeme dostizanja konačne veličine je:

$$t_{0,95} = \frac{\ln(\frac{y_0 - L_{NORM}}{a} + 1)}{-b} \quad (16)$$

i iznosi $t_{0,95}$ = 99,5 min pri A = 30 %.

3.4. Utjecaj amplitude ultrazvuka na brzinu rasta kristala

Iz podataka za apsolutnu prezasićenost i gustoće otopine boraksa te molarne mase boraksa, izračunata je apsolutna prezasićenost izražena po masi otopine boraksa, Δ*w*, prema izrazu:

$$\Delta w = \Delta c \cdot \frac{M}{\rho} \tag{17}$$

gdje je:

Δ*w* - apsolutna prezasićenost izražena po masi otopine boraksa [g g^{-1}],

Δ*c* - apsolutna prezasićenost otopine boraksa [mol dm^{-3}],

M - molarna masa boraksa [g mol^{-1}],

ρ - gustoća otopine boraksa [g dm^{-3}].

Također, iz podataka za veličine kristala boraksa i vremena nakon početka nukleacije, izračunata je brzina rasta kristala, *G*, prema izrazu:

$$G = \frac{L_{n+1} - L_n}{t_{NN_{n+1}} - t_{NN_n}} \tag{18}$$

gdje je:

G - brzina rasta kristala [m s^{-1}],

L - veličina kristala [m],

t_{NN} - vrijeme nakon početka nukleacije [s].

Izračunate vrijednosti *G* i Δ*w* tijekom 160 min od početka nukleacije prikazane su tablično.

Tablica 14. Promjena brzine rasta kristala pri A = 0%.

t_{NN}, min	Δw, g g^{-1}	$\Delta w \cdot 10^3$, g g^{-1}	G, m·s^{-1}	$G \cdot 10^8$, m s^{-1}
0	$1{,}830 \cdot 10^{-2}$	18,30	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	170000
5	$1{,}678 \cdot 10^{-2}$	16,78	$1{,}282 \cdot 10^{-3}$	128162
10	$1{,}551 \cdot 10^{-2}$	15,51	$9{,}662 \cdot 10^{-4}$	96621
15	$1{,}443 \cdot 10^{-2}$	14,43	$7{,}284 \cdot 10^{-4}$	72842
20	$1{,}352 \cdot 10^{-2}$	13,52	$5{,}492 \cdot 10^{-4}$	54916
25	$1{,}276 \cdot 10^{-2}$	12,76	$4{,}140 \cdot 10^{-4}$	41401
30	$1{,}212 \cdot 10^{-2}$	12,12	$3{,}121 \cdot 10^{-4}$	31212
35	$1{,}158 \cdot 10^{-2}$	11,58	$2{,}353 \cdot 10^{-4}$	23531
40	$1{,}112 \cdot 10^{-2}$	11,12	$1{,}774 \cdot 10^{-4}$	17740
45	$1{,}074 \cdot 10^{-2}$	10,74	$1{,}337 \cdot 10^{-4}$	13374
50	$1{,}042 \cdot 10^{-2}$	10,42	$1{,}008 \cdot 10^{-4}$	10082
55	$1{,}015 \cdot 10^{-2}$	10,15	$7{,}601 \cdot 10^{-5}$	7601
60	$9{,}919 \cdot 10^{-3}$	9,92	$5{,}730 \cdot 10^{-5}$	5730
65	$9{,}726 \cdot 10^{-3}$	9,73	$4{,}320 \cdot 10^{-5}$	4320
70	$9{,}564 \cdot 10^{-3}$	9,56	$3{,}257 \cdot 10^{-5}$	3257
75	$9{,}427 \cdot 10^{-3}$	9,43	$2{,}455 \cdot 10^{-5}$	2455
80	$9{,}312 \cdot 10^{-3}$	9,31	$1{,}851 \cdot 10^{-5}$	1851
85	$9{,}216 \cdot 10^{-3}$	9,22	$1{,}396 \cdot 10^{-5}$	1396
90	$9{,}134 \cdot 10^{-3}$	9,13	$1{,}052 \cdot 10^{-5}$	1052
95	$9{,}066 \cdot 10^{-3}$	9,07	$7{,}932 \cdot 10^{-6}$	793
100	$9{,}008 \cdot 10^{-3}$	9,01	$5{,}980 \cdot 10^{-6}$	598
105	$8{,}959 \cdot 10^{-3}$	8,96	$4{,}508 \cdot 10^{-6}$	451
110	$8{,}918 \cdot 10^{-3}$	8,92	$3{,}399 \cdot 10^{-6}$	340
115	$8{,}884 \cdot 10^{-3}$	8,88	$2{,}562 \cdot 10^{-6}$	256
120	$8{,}855 \cdot 10^{-3}$	8,85	$1{,}932 \cdot 10^{-6}$	193
125	$8{,}830 \cdot 10^{-3}$	8,83	$1{,}456 \cdot 10^{-6}$	146
130	$8{,}810 \cdot 10^{-3}$	8,81	$1{,}098 \cdot 10^{-6}$	110
135	$8{,}792 \cdot 10^{-3}$	8,79	$8{,}277 \cdot 10^{-7}$	83
140	$8{,}778 \cdot 10^{-3}$	8,78	$6{,}240 \cdot 10^{-7}$	62
145	$8{,}765 \cdot 10^{-3}$	8,77	$4{,}704 \cdot 10^{-7}$	47
150	$8{,}755 \cdot 10^{-3}$	8,76	$3{,}547 \cdot 10^{-7}$	35
155	$8{,}746 \cdot 10^{-3}$	8,75	$2{,}674 \cdot 10^{-7}$	27
160	$8{,}739 \cdot 10^{-3}$	8,74	$2{,}016 \cdot 10^{-7}$	20

Tablica 15. Promjena brzine rasta kristala pri A = 20%.

t_{NN}, min	Δw, g g^{-1}	Δw·10^3, g g^{-1}	G, m s^{-1}	G·10^8, m s^{-1}
0	$1{,}010\cdot10^{-2}$	10,10	$3{,}000\cdot10^{-4}$	30000
5	$9{,}692\cdot10^{-3}$	9,69	$2{,}272\cdot10^{-4}$	22719
10	$9{,}328\cdot10^{-3}$	9,33	$1{,}720\cdot10^{-4}$	17205
15	$9{,}003\cdot10^{-3}$	9,00	$1{,}303\cdot10^{-4}$	13029
20	$8{,}713\cdot10^{-3}$	8,71	$9{,}867\cdot10^{-5}$	9867
25	$8{,}454\cdot10^{-3}$	8,45	$7{,}472\cdot10^{-5}$	7472
30	$8{,}223\cdot10^{-3}$	8,22	$5{,}659\cdot10^{-5}$	5659
35	$8{,}017\cdot10^{-3}$	8,02	$4{,}285\cdot10^{-5}$	4285
40	$7{,}833\cdot10^{-3}$	7,83	$3{,}245\cdot10^{-5}$	3245
45	$7{,}668\cdot10^{-3}$	7,67	$2{,}458\cdot10^{-5}$	2458
50	$7{,}521\cdot10^{-3}$	7,52	$1{,}861\cdot10^{-5}$	1861
55	$7{,}390\cdot10^{-3}$	7,39	$1{,}409\cdot10^{-5}$	1409
60	$7{,}273\cdot10^{-3}$	7,27	$1{,}067\cdot10^{-5}$	1067
65	$7{,}169\cdot10^{-3}$	7,17	$8{,}083\cdot10^{-6}$	808
70	$7{,}076\cdot10^{-3}$	7,08	$6{,}121\cdot10^{-6}$	612
75	$6{,}992\cdot10^{-3}$	6,99	$4{,}636\cdot10^{-6}$	464
80	$6{,}918\cdot10^{-3}$	6,92	$3{,}511\cdot10^{-6}$	351
85	$6{,}852\cdot10^{-3}$	6,85	$2{,}659\cdot10^{-6}$	266
90	$6{,}793\cdot10^{-3}$	6,79	$2{,}013\cdot10^{-6}$	201
95	$6{,}740\cdot10^{-3}$	6,74	$1{,}525\cdot10^{-6}$	152
100	$6{,}693\cdot10^{-3}$	6,69	$1{,}155\cdot10^{-6}$	115
105	$6{,}650\cdot10^{-3}$	6,65	$8{,}744\cdot10^{-7}$	87
110	$6{,}613\cdot10^{-3}$	6,61	$6{,}622\cdot10^{-7}$	66
115	$6{,}579\cdot10^{-3}$	6,58	$5{,}015\cdot10^{-7}$	50
120	$6{,}549\cdot10^{-3}$	6,55	$3{,}798\cdot10^{-7}$	38
125	$6{,}523\cdot10^{-3}$	6,52	$2{,}876\cdot10^{-7}$	29
130	$6{,}499\cdot10^{-3}$	6,50	$2{,}178\cdot10^{-7}$	22
135	$6{,}477\cdot10^{-3}$	6,48	$1{,}649\cdot10^{-7}$	16
140	$6{,}458\cdot10^{-3}$	6,46	$1{,}249\cdot10^{-7}$	12
145	$6{,}441\cdot10^{-3}$	6,44	$9{,}459\cdot10^{-8}$	9
150	$6{,}426\cdot10^{-3}$	6,43	$7{,}163\cdot10^{-8}$	7
155	$6{,}413\cdot10^{-3}$	6,41	$5{,}425\cdot10^{-8}$	5
160	$6{,}401\cdot10^{-3}$	6,40	$4{,}108\cdot10^{-8}$	4

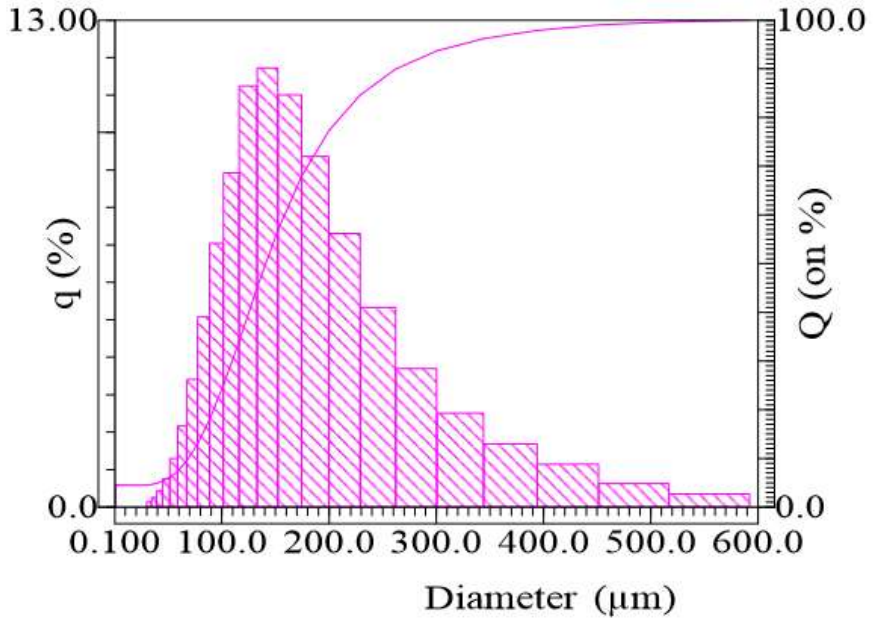
Tablica 16. Promjena brzine rasta kristala pri A = 25%.

t_{NN}, min	Δw, g g^{-1}	$\Delta w \cdot 10^3$, g g^{-1}	G, m s^{-1}	$G \cdot 10^8$, m s^{-1}
0	$1{,}250 \cdot 10^{-2}$	12,50	$2{,}000 \cdot 10^{-4}$	20000
5	$1{,}118 \cdot 10^{-2}$	11,18	$1{,}585 \cdot 10^{-4}$	15851
10	$1{,}012 \cdot 10^{-2}$	10,12	$1{,}256 \cdot 10^{-4}$	12563
15	$9{,}268 \cdot 10^{-3}$	9,27	$9{,}957 \cdot 10^{-5}$	9957
20	$8{,}578 \cdot 10^{-3}$	8,58	$7{,}891 \cdot 10^{-5}$	7891
25	$8{,}021 \cdot 10^{-3}$	8,02	$6{,}254 \cdot 10^{-5}$	6254
30	$7{,}572 \cdot 10^{-3}$	7,57	$4{,}957 \cdot 10^{-5}$	4957
35	$7{,}210 \cdot 10^{-3}$	7,21	$3{,}928 \cdot 10^{-5}$	3928
40	$6{,}918 \cdot 10^{-3}$	6,92	$3{,}113 \cdot 10^{-5}$	3113
45	$6{,}682 \cdot 10^{-3}$	6,68	$2{,}468 \cdot 10^{-5}$	2468
50	$6{,}492 \cdot 10^{-3}$	6,49	$1{,}956 \cdot 10^{-5}$	1956
55	$6{,}339 \cdot 10^{-3}$	6,34	$1{,}550 \cdot 10^{-5}$	1550
60	$6{,}215 \cdot 10^{-3}$	6,22	$1{,}228 \cdot 10^{-5}$	1228
65	$6{,}116 \cdot 10^{-3}$	6,12	$9{,}736 \cdot 10^{-6}$	974
70	$6{,}035 \cdot 10^{-3}$	6,04	$7{,}716 \cdot 10^{-6}$	772
75	$5{,}970 \cdot 10^{-3}$	5,97	$6{,}115 \cdot 10^{-6}$	612
80	$5{,}918 \cdot 10^{-3}$	5,92	$4{,}847 \cdot 10^{-6}$	485
85	$5{,}876 \cdot 10^{-3}$	5,88	$3{,}841 \cdot 10^{-6}$	384
90	$5{,}842 \cdot 10^{-3}$	5,84	$3{,}044 \cdot 10^{-6}$	304
95	$5{,}814 \cdot 10^{-3}$	5,81	$2{,}413 \cdot 10^{-6}$	241
100	$5{,}792 \cdot 10^{-3}$	5,79	$1{,}912 \cdot 10^{-6}$	191
105	$5{,}774 \cdot 10^{-3}$	5,77	$1{,}516 \cdot 10^{-6}$	152
110	$5{,}760 \cdot 10^{-3}$	5,76	$1{,}201 \cdot 10^{-6}$	120
115	$5{,}748 \cdot 10^{-3}$	5,75	$9{,}520 \cdot 10^{-7}$	95
120	$5{,}739 \cdot 10^{-3}$	5,74	$7{,}545 \cdot 10^{-7}$	75
125	$5{,}731 \cdot 10^{-3}$	5,73	$5{,}980 \cdot 10^{-7}$	60
130	$5{,}725 \cdot 10^{-3}$	5,73	$4{,}739 \cdot 10^{-7}$	47
135	$5{,}720 \cdot 10^{-3}$	5,72	$3{,}756 \cdot 10^{-7}$	38
140	$5{,}717 \cdot 10^{-3}$	5,72	$2{,}977 \cdot 10^{-7}$	30
145	$5{,}713 \cdot 10^{-3}$	5,71	$2{,}359 \cdot 10^{-7}$	24
150	$5{,}711 \cdot 10^{-3}$	5,71	$1{,}870 \cdot 10^{-7}$	19
155	$5{,}709 \cdot 10^{-3}$	5,71	$1{,}482 \cdot 10^{-7}$	15
160	$5{,}707 \cdot 10^{-3}$	5,71	$1{,}175 \cdot 10^{-7}$	12

Tablica 17. Promjena brzine rasta kristala pri A = 30%.

t_{NN}, min	Δw, g g^{-1}	$\Delta w \cdot 10^3$, g g^{-1}	G, m s^{-1}	$G \cdot 10^8$, m s^{-1}
0	$7{,}900 \cdot 10^{-3}$	7,90	$1{,}000 \cdot 10^{-4}$	10000
5	$7{,}779 \cdot 10^{-3}$	7,78	$8{,}629 \cdot 10^{-5}$	8629
10	$7{,}661 \cdot 10^{-3}$	7,66	$7{,}445 \cdot 10^{-5}$	7445
15	$7{,}544 \cdot 10^{-3}$	7,54	$6{,}424 \cdot 10^{-5}$	6424
20	$7{,}429 \cdot 10^{-3}$	7,43	$5{,}543 \cdot 10^{-5}$	5543
25	$7{,}316 \cdot 10^{-3}$	7,32	$4{,}783 \cdot 10^{-5}$	4783
30	$7{,}204 \cdot 10^{-3}$	7,20	$4{,}127 \cdot 10^{-5}$	4127
35	$7{,}095 \cdot 10^{-3}$	7,09	$3{,}561 \cdot 10^{-5}$	3561
40	$6{,}987 \cdot 10^{-3}$	6,99	$3{,}073 \cdot 10^{-5}$	3073
45	$6{,}881 \cdot 10^{-3}$	6,88	$2{,}651 \cdot 10^{-5}$	2651
50	$6{,}776 \cdot 10^{-3}$	6,78	$2{,}288 \cdot 10^{-5}$	2288
55	$6{,}673 \cdot 10^{-3}$	6,67	$1{,}974 \cdot 10^{-5}$	1974
60	$6{,}572 \cdot 10^{-3}$	6,57	$1{,}703 \cdot 10^{-5}$	1703
65	$6{,}473 \cdot 10^{-3}$	6,47	$1{,}470 \cdot 10^{-5}$	1470
70	$6{,}375 \cdot 10^{-3}$	6,37	$1{,}268 \cdot 10^{-5}$	1268
75	$6{,}278 \cdot 10^{-3}$	6,28	$1{,}094 \cdot 10^{-5}$	1094
80	$6{,}183 \cdot 10^{-3}$	6,18	$9{,}442 \cdot 10^{-6}$	944
85	$6{,}090 \cdot 10^{-3}$	6,09	$8{,}147 \cdot 10^{-6}$	815
90	$5{,}998 \cdot 10^{-3}$	6,00	$7{,}030 \cdot 10^{-6}$	703
95	$5{,}908 \cdot 10^{-3}$	5,91	$6{,}066 \cdot 10^{-6}$	607
100	$5{,}819 \cdot 10^{-3}$	5,82	$5{,}234 \cdot 10^{-6}$	523
105	$5{,}731 \cdot 10^{-3}$	5,73	$4{,}516 \cdot 10^{-6}$	452
110	$5{,}645 \cdot 10^{-3}$	5,64	$3{,}897 \cdot 10^{-6}$	390
115	$5{,}560 \cdot 10^{-3}$	5,56	$3{,}362 \cdot 10^{-6}$	336
120	$5{,}477 \cdot 10^{-3}$	5,48	$2{,}901 \cdot 10^{-6}$	290
125	$5{,}394 \cdot 10^{-3}$	5,39	$2{,}503 \cdot 10^{-6}$	250
130	$5{,}314 \cdot 10^{-3}$	5,31	$2{,}160 \cdot 10^{-6}$	216
135	$5{,}234 \cdot 10^{-3}$	5,23	$1{,}864 \cdot 10^{-6}$	186
140	$5{,}156 \cdot 10^{-3}$	5,16	$1{,}608 \cdot 10^{-6}$	161
145	$5{,}079 \cdot 10^{-3}$	5,08	$1{,}388 \cdot 10^{-6}$	139
150	$5{,}003 \cdot 10^{-3}$	5,00	$1{,}197 \cdot 10^{-6}$	120
155	$4{,}928 \cdot 10^{-3}$	4,93	$1{,}033 \cdot 10^{-6}$	103
160	$4{,}855 \cdot 10^{-3}$	4,85	$8{,}915 \cdot 10^{-7}$	89

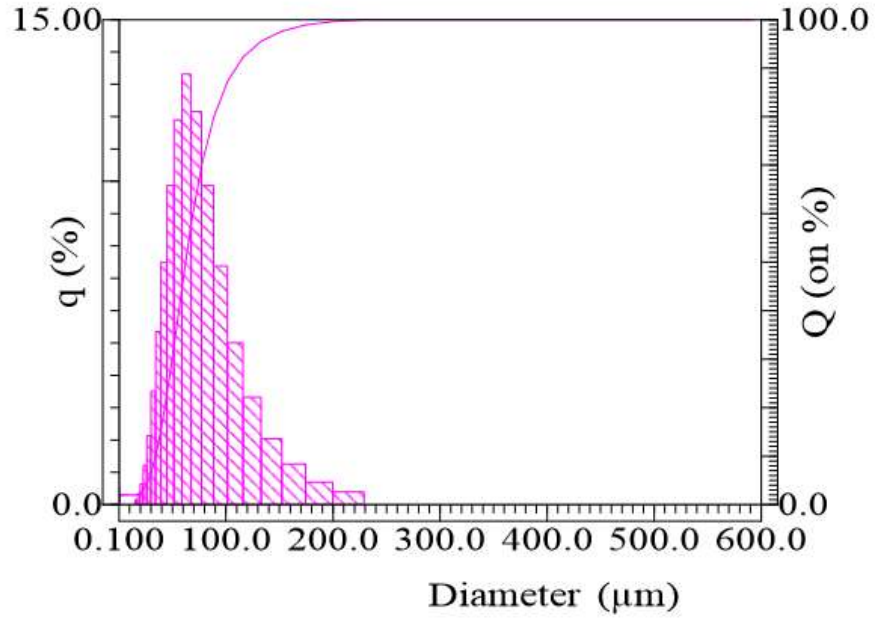
3.5. Utjecaj amplitude ultrazvuka na raspodjelu veličina kristala konačnog produkta kristalizacije boraksa



Slika 32. Prikaz raspodjele veličina kristala boraksa pri A = 0 %.

Tablica 18. Prikaz rezultata mjerenja raspodjele veličina kristala boraksa uređajem za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* za sustav pri A = 0 %.

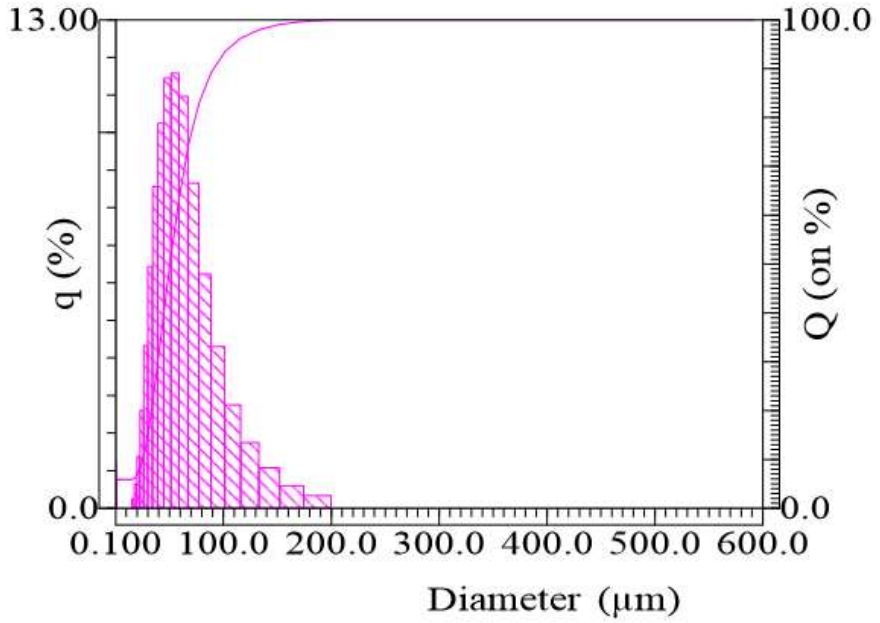
Ukupna površina čestica po jediničnom volumenu, cm^2/cm^3	7562,4
Medijan, µm	140, 6037
Kvantili % - µm	10 % - 68,6904 20 % - 91,9661 50 % - 140, 6037 80 % - 210,0879 90 % - 262,5109
Udio čestica manjih od zadane veličine čestica µm - %	150 - 55,587 %
Srednja vrijednost promjera čestica, µm	155,1182
Varijanca, $µm^2$	7549,7
Standardna devijacija, µm	86,8893
Standardna devijacija podijeljena sa srednjom vrijednošću čestica, /	56, 0149
Mod, µm	142,2523
Širina raspodjele, /	1,3785



Slika 33. Prikaz raspodjele veličina kristala boraksa pri *A* = 20 %.

Tablica 19. Prikaz rezultata mjerenja raspodjele veličina kristala boraksa uređajem za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* za sustav pri *A* = 20 %.

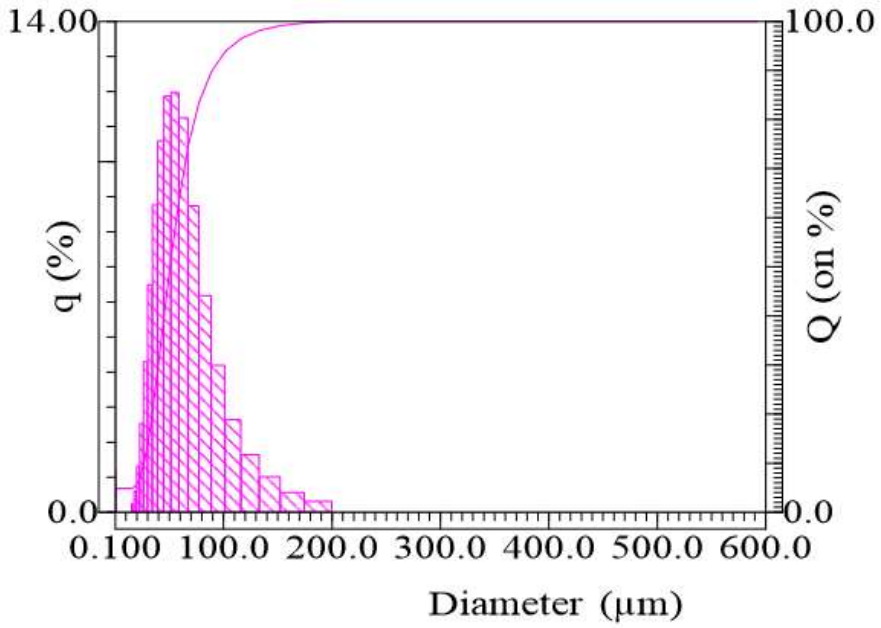
Ukupna površina čestica po jediničnom volumenu, cm^2/cm^3	3306,9
Medijan, µm	62,3045
Kvantili % - µm	10 % - 34,2901 20 % - 42,7132 50 % - 62,3045 80 % - 88,7188 90 % - 97,406
Udio čestica manjih od zadane veličine čestica µm - %	150 - 97, 406 %
Srednja vrijednost promjera čestica, µm	67,6636
Varijanca, $µm^2$	1057,9
Standardna devijacija, µm	32,5253
Standardna devijacija podijeljena sa srednjom vrijednošću čestica, /	48,0691
Mod, µm	63,1752
Širina raspodjele, /	1,2021



Slika 34. Prikaz raspodjele veličina kristala boraksa pri *A* = 25 %.

Tablica 20. Prikaz rezultata mjerenja raspodjele veličina kristala boraksa uređajem za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* za sustav pri *A* = 25 %.

Ukupna površina čestica po jediničnom volumenu, cm^2/cm^3	8622,9
Medijan, µm	50,4040
Kvantili % - µm	10 % - 25,1015 20 % - 33,1774 50 % - 50, 4040 80 % - 73,8299 90 % - 90,8564
Udio čestica manjih od zadane veličine čestica µm - %	150 - 98,943 %
Srednja vrijednost promjera čestica, µm	54,4036
Varijanca, $µm^2$	865,76
Standardna devijacija, µm	29,4239
Standardna devijacija podijeljena sa srednjom vrijednošću čestica, /	54,0844
Mod, µm	54,9280
Širina raspodjele, /	1,3046



Slika 35. Prikaz raspodjele veličina kristala boraksa pri *A* = 30 %.

Tablica 21. Prikaz rezultata mjerenja raspodjele veličina kristala boraksa uređajem za lasersku difrakciju *Horiba LA-300* za sustav pri *A* = 30 %.

Ukupna površina čestica po jediničnom volumenu, cm^2/cm^3	6873,9
Medijan, µm	50,5844
Kvantili % - µm	10 % - 26,5086 20 % - 34,0394 50 % - 50,5844 80 % - 73,2698 90 % - 89,5803
Udio čestica manjih od zadane veličine čestica µm - %	150 - 99,009 %
Srednja vrijednost promjera čestica, µm	54,6379
Varijanca, $µm^2$	811,26
Standardna devijacija, µm	28,4827
Standardna devijacija podijeljena sa srednjom vrijednošću čestica, /	52,1299
Mod, µm	54,8922
Širina raspodjele, /	1,2469

3.6. Utjecaj istovremene provedbe mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na utrošak snage

Snaga utrošena na provedbu mehaničkog miješanja navedena je u *tablici 22*.

Tablica 22. Utrošak snage pri provedbi mehaničkog miješanja.

A, %	N, o. s^{-1}	τ, N m	P_m/m, W kg^{-1}
0	0,0972	$5 \cdot 10^{-4}$	0,6721
20	0,0900	$4 \cdot 10^{-4}$	0,4977
25	0,0956	$3 \cdot 10^{-4}$	0,3963
30	0,0772	$3 \cdot 10^{-4}$	0,3203

Snaga utrošena na djelovanje ultrazvuka navedena je u *tablici 23*.

Tablica 23. Utrošak snage uslijed ultrazvučnog djelovanja.

A, %	T_{kon}, °C	P_{uzv}/m, W kg^{-1}
0	/	/
20	33,84	13,7674
25	40,32	21,3022
30	46,79	28,8254

4. RASPRAVA

Borati su anorganske soli borne kiseline, a komercijalno najvažnija je dinatrijev tetraborat dekahidrat, poznat kao boraks. Otkriven je u koritima suhih jezera na Tibetu odakle je preko Puta svile doveden na Arapski poluotok. Prisutan u mnogim industrijama, kao npr. u industriji sapuna, deterdženata i kozmetici, najčešće se dobiva šaržnom prekristalizacijom tinkala, uz kontrolirano hlađenje. Iako je inicijalno slabo topljiv u vodi, njegova topljivost znatno se povećava s temperaturom.

Operacija kojom iz kapljevite ili plinovite faze nastaje krutina naziva se kristalizacija. Ova težnja da se kruta tvar izluči zapravo je reakcija sustava na njegovu neuravnoteženost do koje došlo zbog stanja prezasićenosti. Drugim riječima, koncentracija tvari koja kristalizira mnogo je veća od one koja se može otopiti pri danoj temperaturi te kristalizacijom sustav uklanja višak tvari s ciljem da se vrati u stanje ravnoteže. Budući da topljivost tvari ovisi o temperaturi, kristalizacija je toplinska operacija. Njena prednost je što se uz malu energetsku potrošnju mogu dobiti kristalni produkti željene čistoće i granulometrijskih osobina.

Hidrodinamička zbivanja su od iznimne važnosti i utjecaja na cjelokupnu uspješnost kristalizacije. Svrha miješanja je ostvariti što veći stupanj izmiješanosti u kristalizatoru kako bi prezasićenost matične otopine bila što ujednačenija, ali i omogućiti stanje potpune suspenzije. Za ovaj rad odabran je Zwieteringov kriterij prema kojem su sve suspendirajuće čestice podignute s dna posude i ne zadržavaju se na njenom dnu duže od 1 do 2 sekunde. Određivanje brzine miješala potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije po Zwieteringu objašnjeno je u prethodnom radu[33].

Ultrazvuk preko djelovanja sonokavitacije višestruko pogoduje procesu kristalizacije. Osim što omogućuje odvijanje procesa pri nižem stupnju prezasićenosti, energija oslobođena pucanjem mjehurića pomaže pri savladavanju energetskih barijera nukleacije. Još jedna pogodnost je korištenje kavitacijskog područja[34] kao nukleacijskog centra pri čemu nema potrebe za cijepljenjem vanjskim kristalima. Također, odabirom načina rada ultrazvučnog homogenizatora može se utjecati na oblik i veličinsku raspodjelu kristalnog produkta.

Za potrebe ovoga rada provedena je šaržna kristalizacija boraksa uz kontrolirano hlađenje brzinom od 6 °C h^{-1}. Eksperiment je izveden u staklenom kristalizatoru laboratorijskih mjerila, gdje je volumen matične otopine boraksa iznosio 2,65 dm^3. Promatran je utjecaj sinergije mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja, gdje su brzine miješala vrijednosno odgovarale onima potrebnima za postizanje stanja potpune suspenzije prema Zwieteringovom kriteriju, a amplitude ultrazvuka iznosile su 0, 20, 25 i 30 %.

Za mehaničko miješanje korišteno je radijalno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice (*eng.* SBT - Straight Blade Turbine) u sklopu miješalice *LightninLab Master,* a ultrazvučno djelovanje ostvareno je pomoću *Hielscher UP400St* ultrazvučnog homogenizatora, sa sonotrodom valjkastog oblika. Detaljan opis opreme dan je u poglavlju 2.1.

Prvi zadatak bio je promotriti utjecaj zajedničkog djelovanja miješanja i ultrazvuka na promjenu apsolutne prezasićenosti otopine boraksa, nakon početka nukleacije. Apsolutna prezasićenost, koja predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije, određena je na temelju mjerenja potencijala otopine boraksa, metodom opisanom u poglavlju 2.2.2. Eksperimentalni rezultati prikazani su na *slikama 19 – 22*, a opisani su empirijskim modelom čiji parametri su dani u *tablicama 2 - 5*. Iz prikazanih rezultata zamjetan je pad apsolutne prezasićenosti pri svim uvjetima, što je očekivano jer se prezasićenost troši na daljni rast kristala. Općenito je primijećeno da s povećanjem amplitude ultrazvuka ukupno postignuta prezasićenost, odnosno ukupna promjena prezasićenosti u sustavu, s vremenom opada. Pored toga, iz grafičkih prikaza je vidljivo da je brzina promjene apsolutne prezasićenosti najveća u sustavu u kojem ultrazvuk nije bio primijenjen. Povećanje amplitude ultrazvuka rezultira smanjenjem brzine promjene apsolutne prezasićenosti u sustavu.

Upravo je ukupna promjena prezasićenosti usko vezana s veličinom kristala na kraju procesa stoga je praćena i promjena veličina kristala s vremenom nakon nukleacije. Veličina kristala određena je metodom laserske difrakcije koja je opisana u poglavlju 2.2.3. Veličina kristala u ovisnosti o vremenu nakon početka nukleacije prikazana je na *slikama 23 - 26*. Ta promjena je opisana empirijskim modelom čiji parametri su navedeni u *tablicama 6 - 9*. Ovdje se očituje djelovanje kontinuiranog ultrazvuka na promjer kristala, jer se s povećanjem amplitude ultrazvuka smanjuje veličina kristala.

Kako bi se odredilo vrijeme pri kojem se dostiže konačna veličina kristala, veličine kristalnog produkta normalizirane su. Za vrijeme dostizanja konačne veličine, $t_{0,95,}$ uzeto je ono vrijeme pri kojem se dostiže konačna vrijednost veličine kristala i zadržava ju unutar intervala ± 5%. Rezultati su obrađeni na način opisan u poglavlju 2.2.4., a njihov prikaz dan je na *slikama 28 – 31.* Izrazi pomoću kojih su izračunate vrijednosti $t_{0,95}$ dobiveni su na temelju empirijskih modela čiji parametri se nalaze u *tablicama 10 - 13*. Iz dobivenih rezultata vidljiv je učinak ultrazvuka na dinamiku procesa rasta kristala. Naime, u sustavima u kojima je primijenjen ultrazvuk, primjećuje se da se povećanjem amplitude ultrazvuka produljuje vrijeme dostizanja konačne veličine.

Na temelju promjene vrijednosti veličine kristala tijekom procesnog vremena, izračunata je brzina rasta kristala prema izrazu (18). Brzina rasta kristala sagledavana je u vremenu od 160 min, a nakon početka nukleacije. Tablično su prikazane njene vrijednosti, zajedno s vrijednostima apsolutne prezasićenosti matične otopine koja je izražena kao masa boraksa po masi njegove otopine. Promatrajući *tablice 14 – 17*, primjećuje se pad brzine rasta kristala pri svim ispitivanim amplitudama ultrazvuka. Iz prikazanih vrijednosti vidljivo je da brzina rasta kristala opada s vremenom, što je i očekivano s obzirom na to da se smanjuje pokretačka sila, odnosno apsolutna prezasićenost otopine.

Kako bi se odredio utjecaj amplitude ultrazvuka na karakteristike konačnog produkta, provedena je granulometrijska analiza metodom laserske difrakcije koja je opisana u poglavlju 2.2.3. Dobivene raspodjele veličina kristala prikazane su na *slikama 32 - 35*, dok su u *tablicama 18 - 21* navedene karakteristične vrijednosti. Uvidom u prikazane rezultate, može se zaključiti da se s povećanjem amplitude ultrazvuka na suspenziju boraksa postiže uža raspodjela veličina kristala boraksa kao i sitniji kristalni produkt što potvrđuju vrijednosti medijana i standardne devijacije. Također, primjećuje se njihova sličnost kod amplituda ultrazvuka od 25 i 30 % što ukazuje na to da daljnje povećanje amplitude ultrazvuka vjerojatno ne bi rezultiralo sitnijim kristalnim produktom ni užom raspodjelom veličina. Naravno, navedenu tvrdnju je potrebno potvrditi dodatnim eksperimentima.

Naposljetku su izračunati energetski zahtjevi sustava, izraženi kao privedena snaga po jediničnoj masi suspenzije boraksa. Iz prikaza u *tablicama 22* i *23* vidljivo je da se s povećanjem brzine vrtnje miješala i amplitude ultrazvuka povećavaju i njihovi energetski utrošci. Isto tako, s obzirom na to da je utrošak snage kod primjene ultrazvuka veći za jedan red veličine, može se zaključiti i da je energetski zahtjevniji.

Za lakšu usporedbu, u *tablici 24* dane su vrijednosti svih veličina određenih u ovom radu, za pojedine amplitude.

Tablica 24. Odnosi između amplituda ultrazvuka i ključnih veličina određenih u radu.

A, %	$t_{0,95}$, min	x_{50}, µm	σ, µm	$(P/m)_{uk}$, W kg^{-1}
0	69,32	140,6037	86,8893	0,6721
20	60,2	62,3045	32,5253	14,2651
25	65,4	50,4040	29,4239	21,6985
30	99,5	50,5844	28,4827	29,1457

Uzimajući u obzir dobivene rezultate, očigledno je da su prosječno sitniji kristalni produkt i uska veličinska raspodjela karakteristike kontinuiranog ultrazvučnog djelovanja na proces kristalizacije koje ovaj rad i potvrđuje. Isto tako, dobivanje konačnog produkta, tj. dostizanje njegove konačne veličine je uglavnom nešto brže pri nižim amplitudama ultrazvuka, tj. 20 i 25 %.

Međutim, ako uzmemo u obzir i energetski aspekt, više amplitude ultrazvuka ne znače nužno i učinkovitiji proces kristalizacije. U *tablici 24* dana je usporedba snage utrošene za kontinuirano djelovanje ultrazvučne sonde na otopinu boraksa pri različitim amplitudama i vremena dostizanja konačne veličine kristalnog produkta.

Iz tablice je vidljivo da se konačna veličina (u ispitivanom intervalu uvjeta provedbe procesa) najbrže dostiže pri amplitudi od 20 %. Ovaj podatak je bitan jer ukazuje na to koliko dugo je potrebno kontinuirano primjenjivati djelovanje ultrazvuka da bi kristali dosegli svoju konačnu veličinu. Daljne nepotrebno izlaganje ultrazvuku može uzrokovati lom kristala koji, osim što mijenja veličinu kristala, može dovesti do neželjene sekundardne nukleacije. A osim toga, povećava se iznos utroška snage, odnosno rastu energetski zahtjevi procesa.

S obzirom na navedeno, kontinuirano ultrazvučno djelovanje pogodno djeluje na proces kristalizacije, ukoliko je cilj dobiti što sitniji kristalni produkt, ali do određene granice. Bilo bi zanimljivo ispitati djelovanje pulsnog ultrazvuka na granulometrijska svojstva kristala boraksa i njegov utjecaj na energetske zahtjeve cijelokupne izvedbe kao tema nekog sljedećeg rada.

5. ZAKLJUČCI

S obzirom na već iznesene rezultate mjerenja kao i napisana obrazloženja, o istovremenom utjecaju mehaničkog miješanja i ultrazvučnog djelovanja na dinamiku rasta kristala boraksa mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- ✓ $\Delta c - t_{NN}$ dijagram predočava pad apsolutne prezasićenosti otopine boraksa nakon započete nukleacije, pri svim brzinama miješanja i amplitudama ultrazvuka. Kod sustava bez djelovanja ultrazvuka ukupni pad apsolutne prezasićenosti je i najveći.
- ✓ Povećanje amplitude ultrazvuka rezultira smanjenjem brzine promjene apsolutne prezasićenosti tijekom procesa.
- ✓ Primjena ultrazvuka uzrokuje ranije stvaranje kristala.
- ✓ Dostizanje konačne veličine kristala pri najvećoj amplitudi iziskuje najviše vremena i to zamjetno više ako se uspoređuje s uvjetima bez prisutnosti ultrazvuka.
- ✓ Gledajući izvješća o granulometrijskim karakteristikama dobivenim metodom laserske difrakcije sustava, može se zaključiti da kontinuirana primjena ultrazvuka tijekom cijelog procesa šaržne kristalizacije boraksa rezultira užom raspodjelom veličina konačnog produkta te prosječno sitnijim kristalima.
- ✓ Iz izračunatih snaga potrebnih za odvijanje eksperimenta, primjetno je da je ultrazvuk u prosjeku 10 puta energetski zahtjevniji od mehaničkog miješanja.
- ✓ Promatrajući dobivene rezultate, amplituda ultrazvuka od 20 % doima se optimalnom. Iako ona od 25 % daje u prosjeku sitnije kristale, amplitudu od 20 % odlikuju kraće vrijeme dostizanja konačne veličine kristala i niži energetski troškovi.

6. LITERATURA

[1] *R. Beatty*, Boron, Marshall Cavendish Corporation, 2006, str 4-14.

[2] *Donald E. Garett*, Borates: Handbooks of Deposits, Academic Press, SAD, str. 23-100.

[3]URL:https://www.20muleteamlaundry.com/about/. (1. 7. 2019.)

[4]URL:https://www.medicalnewstoday.com/articles/324167. (1. 7. 2019.)

[5]*D. Skansi, I. Širola, S. Starčević*, Utjecaj načina provedbe kristalizacije na raspodjelu veličina kristalnog produkta, Kem. Ind. **44** (1995) 141-145.

[6]*C. J. Geankoplis*, Transport Processes and Separation Process Principles, 4. izdanje, 2003, str. 227-237, 767, 805, 1162-1178.

[7]URL:http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=1660. (12. 8. 2019.)

[8]URL:https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/86f1fc06-2ff6-4615-ad1b-dbaa72f50497/kemija-2/m02/j02/index.html. (12.8.2019.)

[9]*W. Z. Ostwald*, Physik. Chem. **22** (1897) 302.

[10]*H. A. Miers; F. Isaac*, The Spontaneous Crystallisation of Binary Mixtures. Experiments on Salol and Betol, Proceedings of the Royal Society of London, Series **A 79** (531) (1907) 322-351.

[11]*A. Čelan*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, 2016.

[12]*S. Šafranko*, Taloženje kalcijeva oksalata u umjetnom urinu, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2018.

[13]URL:https://depts.washington.edu/solgel/documents/class_docs/MSE502/Ch_3_Section_3.2.1-3.2.5.3.pdf. (1. 8. 2019.)

[14]*J. W. Mullin*, Crystallization, Fourth Edition, Butterworth - Heimann, 2001, str. 181-260

[15]*N. Zwietering*, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chem. Eng. Sci. **8** (1958) 244-253, DOI:https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85031-9.

[16]*W. L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott*, Unit Operations of Chemical Engineering, Mc-Graw-Hill, New York, 1993, str. 235-265.

[17]*I. Tennekes, J. L. Lumley*, A First Course in Turbulence, The MIT Press, Cambridge, 1989, str. 1-24.

[18]*H. A. Jacobsen*, Chemical Reactor Modelling: Multiphase Reactive Flows, 2. izdanje, Springer, 2014, str. 679-703.

[19]URL:https://www.processingmagazine.com/mixing-blending-size-reduction/article/15587712/5-ways-to-reduce-labor-costs-in-mixing-operations. (3. 9. 2020.)

[20]*G. A. Padron*, Measurement and Comparison of Power Draw in Batch Rotor-Stator Mixers Master of Science Thesis, University of Maryland, 2001.

[21]URL:https://www.tecnoveritas.net/media/newsletters/introduction-to-ultrasounds/ (23. 9. 2020.)

[22]*I. Milanović*, Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, 2019.

[23]URL:http://blog.sonomechanics.com/blog/acoustic-cavitation-the-driving-force-behind-ultrasonic-processing. (15. 7. 2019.)

[24]*J. van der Graaf*, Nucleation of ammonium sulfate and alfa-lactose monohydrate due to ultrasonic irradiation, Master of Science Thesis, Delft University of Technology, 2011.

[25]*H. N. Kim, K. S. Suslick*, The Effects of Ultrasound on Crystals:Sonocrystallization and Sonofragmentation, Crystals **8** (2018) 280, DOI:https://www.mdpi.com/2073-4352/8/7/280.

[26]*K. S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint*, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. Ultrasonics **28** (**5**) (1990) 280-290, DOI:https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0041624X9090033K.

[27]*R. Grossier, O. Louisnard, Y. Vargas*, Mixture segregation by an inertial cavitation bubble, Ultrasonics sonochemistry **14** (**4**) (2007) 431-437, DOI:https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.010.

[28]URL:https://syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/what-is-sonocrystallization/ (1. 7. 2019.)

[29]*O. Narducci*, Particle Engineering via Sonocrystallization: The Aqueous Adipic Acid System, Doctoral Thesis, Universitiy College London, 2012.

[30]*M. Hrkovac*, Utjecaj ultrazvučnog zračenja na proces kristalizacije maleatne soli aktivne farmaceutske supstance, Sajam ideja, 2017.

[31]*W. Hergert, T. Wriedt*, The Mie Theory, Basics and Application, Springer, Njemačka, 2012, str. 53-55

[32]*A. Jozić*, Karakterizacija disperznog sustava metodom laserske difrakcije, Završni rad, Sveučilište u Splitu, 2019.

[33]*R. Kevo*, Utjecaj pozicije aksijalnog miješala na suspendiranje zeolita i snagu miješanja, Završni rad, Sveučilište u Splitu, 2017.

[34]*K. Kezia, J. Lee, B. Zisu, M. Weeks, G.Chen, S. Gras, S. Kentish*, The use of ultrasound to enhance crystallization of minerals from concentrated saline effluent, Proceedings of the 22nd International Congress on Acoustics, 2016, str. 1-9.