# Utjecaj brzine vrtnje miješala na rast kristala boraksa u kristalizatoru s dvama aksijalnim turbinskim miješalima

**Crnjak, Dina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:167:841602

*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 BRZINE VRTNJE MIJEŠALA NA RAST KRISTALA BORAKSA U KRISTALIZATORU S DVAMA AKSIJALNIM TURBINSKIM MIJEŠALIMA

**ZAVRŠNI RAD**

**DINA CRNJAK**

**Matični broj: 795**

**Split, rujan 2017.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# UTJECAJ BRZINE VRTNJE MIJEŠALA NA RAST KRISTALA BORAKSA U KRISTALIZATORU S DVAMA AKSIJALNIM TURBINSKIM MIJEŠALIMA

**ZAVRŠNI RAD**

**DINA CRNJAK**

**Matični broj: 795**

**Split, rujan 2017.**

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

# IMPACT OF IMPELLER SPEED ON GROWTH OF BORAX CRYSTALS IN DUAL AXIAL IMPELLER CRYSTALLIZER

**BACHELOR THESIS**

**DINA CRNJAK**

**Parent number: 795**

**Split, September 2017**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

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

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo
**Tema rada:** prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
**Mentor:** doc. dr. sc. Marija Ćosić
**Pomoć pri izradi:** dr.sc. Antonija Kaćunić

# UTJECAJ BRZINE VRTNJE MIJEŠALA NA RAST KRISTALA BORAKSA U KRISTALIZATORU S DVAMA AKSIJALNIM TURBINSKIM MIJEŠALIMA

Dina Crnjak, 795

**Sažetak:**
U ovom radu ispitan je utjecaj brzine vrtnje dvaju aksijalnih turbinskih miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini na kinetiku rasta kristala dinatrijevog tetraborata dekahidrata (boraksa) tijekom njegove šaržne prekristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja. Eksperimenti u radu izvodili su se u kristalizatoru ravnog dna volumena 15 $dm^3$ s omjerom visine stupca matične otopine i promjera kristalizatora, $H/d_T$, od 1.3. Ovako visoka vrijednost navedenog omjera zahtijevala je da se na osovinu u reaktor u postave dva miješala. Oba korištena miješala bila su istog tipa, radilo se o miješalu s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od 45 ° (tzv. PBT miješalo), čiji je promjer u odnosu na promjer posude, $D/d_T$, iznosio 0.33. U radu je detaljno ispitan utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu prezasićenosti matične otopine, linearnu veličinu rastućih kristala te brzinu rasta kristala. Konačno, za sve primijenjene brzine vrtnje miješala procijenjeni su kinetički parametri rasta kristala.

Rezultati ispitivanja ukazali su da se s povećanjem brzine vrtnje miješala prezasićenost u sustavu se smanjuje dok se linearna veličina kristala povećava. Brzine rasta kristala povećavaju se s povećanjem brzine vrtnje miješalo što s odrazilo i na povećanje konstante brzine rasta kristal. Dobiveni rezultati posljedica su pozitivnog međudjelovanja tokova dvaju miješala koja se stapaju čineći jednocirkulacijski tok. Opseg ovog toka se povećava s povećanjem brzine vrtnje što se odrazilo na poboljšanje uvjeta za rast kristala boraksa u ispitivanom sustavu.

**Ključne riječi:** boraks, kristalizator s dvama miješalima, PBT, rast kristala,
**Rad sadrži:** 51 stranica, 21 slika, 5 tablica, 34 literaturne reference, 1 prilog

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**
1. Izv. prof.dr.sc. Sandra Svilović - predsjednik
2. Doc.dr.sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc.dr.sc. Marija Ćosić – član-mentor

**Datum obrane:** 29.09.2017.

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**UNIVERSITY OF SPLIT**
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**
**Undergraduate study of Chemical Technology, Orientation: Chemical Engineering**

**Scientific area:** Technical area
**Scientific field:** Chemical Engineering
**Thesis subject:** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.
**Mentor:** Marija Ćosić, PhD, assistant prof
**Technical assistance:** Antonija Čelan, PhD, postdoctoral researcher

# IMPACT OF IMPELLER SPEED ON GROWTH OF BORAX CRYSTALS DURNG CRYSTALLIZATION IN DUAL AXIAL IMPELLER CRYSTALLIZER

Dina Crnjak, 795

**Abstract:** In this work the influence of speed of two axial impellers mounted on the same shaft on crystal growth of borax decahydrate during process of batch cooling crystallization were analysed. Experiments have been performed in a flat bottom, 15 $dm^3$ crystallizer whose tank diameter to liquid height ratio equalled 1.3. This aspect ratio required the use of a second impeller which was mounted on the same shaft. Stirring was conducted by using two impeller of same types, axial pitched blade turbine (PBT) with impeller to tank diameter ratio, $D/d_T$, of 0.33.The aim was analysed the influence on impeller speeds on the changes of absolute supersaturation, linear crystal size and crystal growth rates as well. Eventually, the values of the kinetics parameters of crystal growth of for all impeller speed applied were estimated.

The experimental results showed that during the process time absolute supersaturation of the mother liquor decreases while the linear crystal size increases with impeller speed increment. Crystal growth rates increases with impeller speed what reflected on the values of constant of crystal growth rate. Obtained results are the consequence of interaction of flows generated by each of impellers which merged in single loop flow. The size of this loop increases as impeller speed increases what improved conditions for crystal growth in system analysed.

**Keyrowds:** borax, dual impeller crystallizer, PBT impeller, crystal growth
**Thesis contains:** 51 pages, 21 figures, 5 tables, 1 supplements, 34 references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:**

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Sandra Svilović - PhD, associate prof. | chair person |
| 2. | Ivana Smoljko - PhD, assistant prof. | member |
| 3. | Marija Ćosić – PhD, assistant prof. | supervisor |

**Defence date:** 29 September 2017

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

*Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marije Ćosić od listopada do prosinca 2016. godine.*

*Ispitivanja u ovom radu sastavni su dio projekta HETMIX (8959) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost.*

*Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Mariji Ćosić na strpljenju i pomoći pri izradi ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem majci, sestri i mom Marku na pruženoj potpori pri studiranju.*

*Posebna zahvala Emmi, mojoj najvećoj podršci pri studiranju i pisanju ovog završnog rada.*

# ZADATAK

1. Tijekom šaržne prekristalizacije boraksa izvršiti miješanje matične otopine pomoću dva istovjetna miješala s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od 45° (tzv. PBT miješala), a koja se nalaze na zajedničkoj osovini
2. Sagledati utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu apsolutne prezasićenosti matične otopine tijekom kristalizacijskog procesa.
3. Ispitati utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu linearne dužine kristala tijekom procesa.
4. Odredit brzinu rasta kristala boraksa pri različitim brzinama vrtnje dvaju PBT miješala.
5. Pri ispitivanim uvjetima miješanja odrediti kinetičke parametre rasta kristala; konstantu brzine rasta kristala te red rasta kristala.

# SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj brzine vrtnje dvaju aksijalnih turbinskih miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini na kinetiku rasta kristala dinatrijevog tetraborata dekahidrata (boraksa) tijekom njegove šaržne prekristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja. Eksperimenti u radu izvodili su se u kristalizatoru ravnog dna volumena 15 $dm^3$ s omjerom visine stupca matične otopine i promjera kristalizatora, $H/d_T$, od 1.3. Ovako visoka vrijednost navedenog omjera zahtijevala je da se na osovinu u reaktor u postave dva miješala. Oba korištena miješala bila su istog tipa, radilo se o miješalu s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od 45 ° (tzv. PBT miješalo), čiji je promjer u odnosu na promjer posude, $D/d_T$, iznosio 0.33. U radu je detaljno ispitan utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu prezasićenosti matične otopine, linearnu veličinu rastućih kristala te brzinu rasta kristala. Konačno, za sve primijenjene brzine vrtnje miješala procijenjeni su kinetički parametri rasta kristala.

Rezultati ispitivanja ukazali su da se s povećanjem brzine vrtnje miješala prezasićenost u sustavu se smanjuje dok se linearna veličina kristala povećava. Brzine rasta kristala povećavaju se s povećanjem brzine vrtnje miješalo što s odrazilo i na povećanje konstante brzine rasta kristal. Dobiveni rezultati posljedica su pozitivnog međudjelovanja tokova dvaju miješala koja se stapaju čineći jednocirkulacijski tok. Opseg ovog toka se povećava s povećanjem brzine vrtnje što se odrazilo na poboljšanje uvjeta za rast kristala boraksa u ispitivanom sustavu.

**Ključne riječi:** boraks, kristalizator s dva miješala, PBT miješalo, rast kristala.

# SUMMARY

In this work the influence of speed of two axial impellers mounted on the same shaft on crystal growth of borax decahydrate during process of batch cooling crystallization were analysed. Experiments have been performed in a flat bottom, 15 $dm^3$ crystallizer whose tank diameter to liquid height ratio equalled 1.3. This aspect ratio required the use of a second impeller which was mounted on the same shaft. Stirring was conducted by using two impeller of same types, axial pitched blade turbine (PBT) with impeller to tank diameter ratio, $D/d_{T,}$ of 0.33.The aim was analysed the influence on impeller speeds on the changes of absolute supersaturation, linear crystal size and crystal growth rates as well. Eventually, the values of the kinetics parameters of crystal growth of for all impeller speed applied were estimated.

The experimental results showed that during the process time absolute supersaturation of the mother liquor decreases while the linear crystal size increases with impeller speed increment. Crystal growth rates increases with impeller speed what reflected on the values of constant of crystal growth rate. Obtained results are the consequence of interaction of flows generated by each of impellers which merged in single loop flow. The size of this loop increases as impeller speed increases what improved conditions for crystal growth in system analysed.



**Keyrowds:** borax, dual impeller crystallizer, PBT impeller, crystal growth

# SADRŽAJ

**UVOD** ..... 1
**1. OPĆI DIO** ..... 1
1.1. Dinatrijev tetraborat dekahidrat (boraks) ..... 5
1.2. Kristalizacija ..... 7
1.2.1. Nukleacija ..... 8
1.2.2. Rast kristala ..... 13
1.2.3. Starenje taloga ..... 14
1.3. Miješanje ..... 15
1.3.1. Miješanje u sustavima s čvrstom i kapljevitom fazom ..... 20
**2.EKPERIMENTALNI DIO** ..... 22
2.1. Metodologija ..... 23
2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta ..... 23
2.1.2. Preliminarna ispitivanja (određivanje stanja potpune suspenzije) ... **Error! Bookmark not defined.**
2.1.3. Provedba ispitivanja ..... 26
2.2. Rezultati rada ..... 29
2.2.1. Utjecaj brzine vrtnje miješala na promjenu linearne veličine kristala ..... 32
2.2.2. Utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu rasta kristala ..... 35
**3. RASPRAVA** ..... 37
**4. ZAKLJUČAK** ..... 43
**5. LITERATURA** ..... 45
**6. SIMBOLI** ..... 49

# UVOD

U kemijskoj industriji kristalizacija predstavlja jedan od najvažnijih procesa proizvodnje odnosno separacije kemikalija. Proces kristalizacije sastoji se od izdvajanja čvrste faze u kristalnom obliku iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze. Brzinu i mehanizam nastajanja kristala definira međuovisnost termodinamičkih (temperatura, topljivost) i kinetičkih (prezasićenost, širina metastabilne zone) parametara. Danas je najzastupljeniji proces kristalizacije iz otapala, a koristi se pri pročišćavanju finalnog produkta ili proizvodnji kristala željene veličine i visoke čistoće. Prilikom odabira sustava za proces kristalizacije sve se češće upotrebljava šaržna kristalizacija upravo zbog niske cijene ulaganja, lakog održavanja reaktora, mogućnosti prilagodbe traženim uvjetima s minimalnim utrošcima energije.

Proces kristalizacije podrazumijeva istovremeno odvijanje nekoliko procesa (nukleacije, rasta kristala, starenje taloga). Da bi kristalizacija započela otopina treba biti prezasićena te se trebaju zadovoljiti koncentracijski i temperaturni zahtjevi. Proces započinje povezivanjem molekula u otopini i stvaranjem kristalnih jezgara, tzv. nukleusa te se nastavlja rastom nastalih nukleusa, odnosno rastom kristala, nakon čega slijedi starenje taloga. Područje prezasićenosti u kojem neće doći do procesa kristalizacije naziva se metastabilna zona. Metastabilna zona jedan je od bitnijih parametara prilikom procesa kristalizacije te definira veličinu i oblik nastalih kristala.

U ovom radu provedena je kristalizacija boraksa. Boraks, odnosno dinatrijev tetraborat dekahidrat, ($Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$) je bijeli kristalni prah dobiven iz rude tinkala. Primjenom određenog postupka kristalizacije boraks se dodatno obrađuje te se dobiva sol željne čistoće te točno definirane veličine i oblika kristala.

Kako bi se postigla homogenost otopine u eksperimentu je korišteno PBT miješalo. Ovakav tip miješala sadrži četiri nagnute lopatice čime uzrokuje aksijalan turbulentni tok kapljevine. Pokušavajući približiti ovo ispitivanje uvjetima industrijske prakse, u kojima se proces kristalizacije odvija u reaktorima veličine do nekoliko desetaka $m^3$, u sustav su uvedena dva PBT miješala. Turbulentno strujanje omogućuje jednoliku prezasićenost otopine te osigurava veći kontakt molekula čime ubrzava početak procesa kristalizacije.

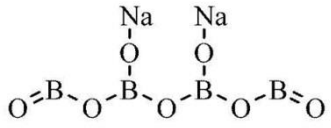
U ovom radu provodit će se kristalizacija hidratiziranog dinatrijevog tetraborata dekahidrata, te će se ispitivati utjecaj parametra miješanja na linearnu veličinu nastalih kristala. Kristalizacija će se provoditi šaržnim postupkom, korištenjem dvaju aksijalnih turbinskih miješala uz kontrolirano hlađenje matične otopine. Cilj ovog istraživanja je sagledati utjecaj brzine vrtnje miješala na rast i veličinu nastalih kristala. Analizom

eksperimentalnih podataka izračunate su brzine rasta kristala, te je grafički prikazana i objašnjena ovisnost brzine rasta kristala o apsolutnoj prezasićenosti otopine.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Dinatrijev tetraborat dekahidrat (boraks)

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \times 10\ H_2O$) predstavlja kompleksnu hidratiziranu sol bora, popularno nazvanu i boraks. Specifičnost njegove kemijske strukture karakterizira prisutnost aniona sastavljenog od $BO_3^-$ i $BO_4^-$ grupa.[1]






***Slika 1.*** *1) Kemijska struktura boraksa, 2) Kristal boraksa, 3) Boraks u prahu*

Boraks je i u prirodi moguće pronaći u koritima isparenih jezera (tzv. playa jezera). Takva jezera uglavnom nastaju u bezvodnim područjima slijevanjem voda s obližnjih planina tijekom kišnih razdoblja. Na takvim mjestima koncentracija bora je iznimno velika, te tijekom presušivanja jezera dolazi do formiranja kristala boraksa i drugih minerala bora.[2]

Naziv boraks potječe od arapske riječi „*buraq*“ što u prijevodu znači - bijel. Ova sol također je poznata i pod nazivom *tinkal*, koja dolazi od sanskrtske riječi za pojam – mineral. Zahvaljujući prvenstveno svojim velikim prirodnim nalazištima u Kaliforniji (Dolina smrti, Trona, Boron), SAD je danas najveći proizvođač borata te podmiruje 43% svih svjetskih potreba za tim mineralom. Osim u SAD-u, velika prirodna nalazišta borata nalaze se u Andama, Turskoj i Tibetu.[3,4]

Dinatrijev tetraborat dekahidrat se na sobnoj temperaturi nalazi u obliku bijelog praha sastavljenog od bezbojnih kristala, lako topivih u vodi. Boraks danas ima veoma široku primjenu u procesnoj tehnologiji.[5,6] Nalazi se u sastavu deterdženata, upotrebljava kao pufer u raznim procesima, disperzijsko sredstvo za kontrolu viskoznosti, sredstvo koje omogućuje lakše varenje, te kao elektrolit pri formiranju zaštitnih oksidnih filmova u cilju sprječavanja korozije metala. Borati su posebno bitni i u industriji stakla jer modificiranju strukturu stakla čineći ga mehanički, kemijski i termički otpornijim. Njegove osnovne fizikalne karakteristike prikazane su u tablici 1.

***Tablica 1.*** *Osnovne fizikalne karakteristike dinatrijevog tetraborat dekahidrata*

| | |
|---|---|
| ***Oblik*** | Kristaličan |
| ***Boja/sjaj*** | Proziran do bijel |
| ***Kristalni sustav*** | Monoklinski |
| ***Ploha cijepanja*** | Izvrsna u jednom smjeru |
| ***Talište*** | 75 ℃ |
| ***Vrelište*** | 320 ℃ |
| ***Gustoća*** | 1700 kg $m^{-3}$ |
| ***pH otopine (20℃)*** | 9.2 |
| ***Topljivost (20 ˚C)*** | 49.8 kg $m^{-3}$ |

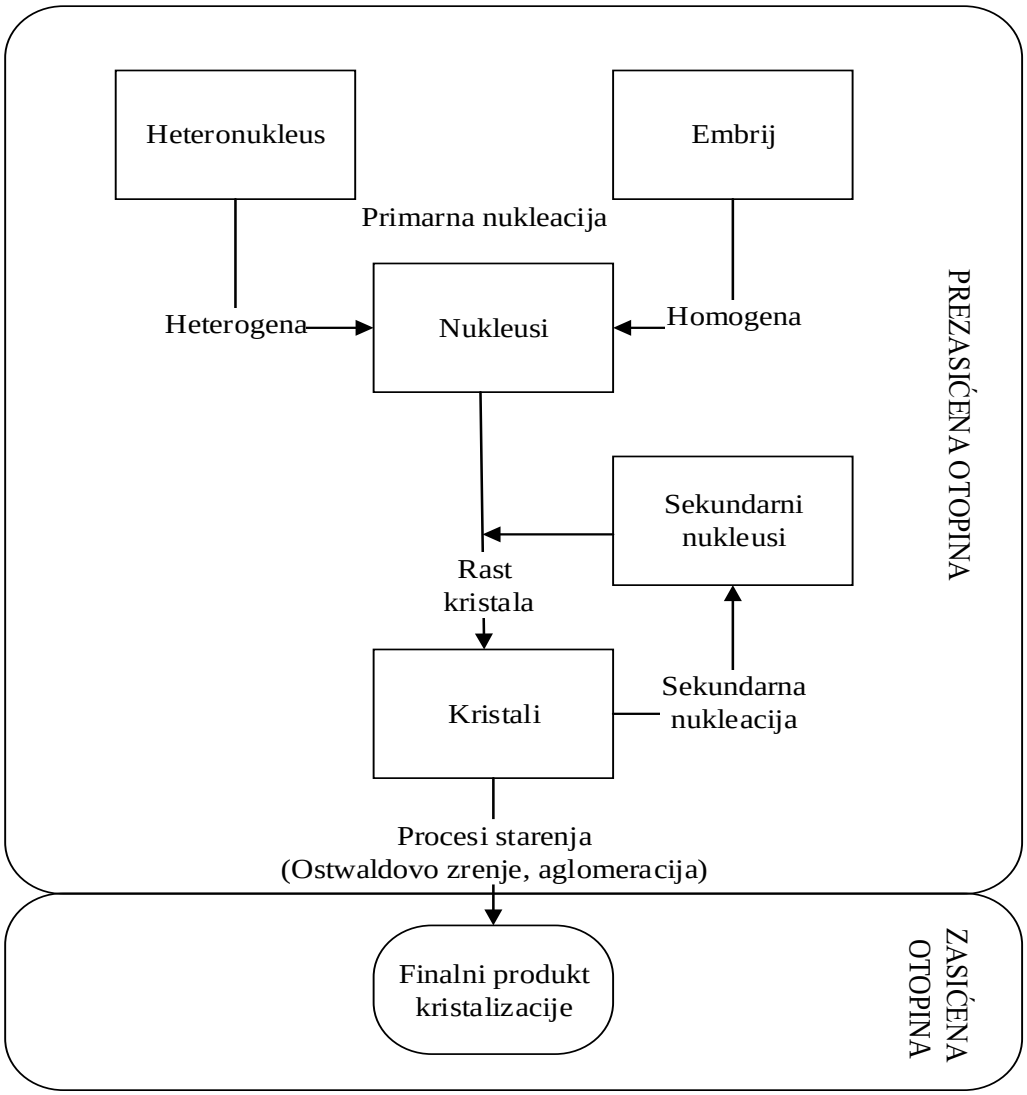
Za komercijalnu svrhu dinatrijev tetraborat dekahidrat se uobičajeno dobiva postupkom šaržne prekristalizacije rude tinkala ili kontinuiranim postupkom prekristalizacije u vakuum kristalizatorima iz rude kernita.[7]

## 1.2. Kristalizacija

Kristalizacija predstavlja jednu od osnovnih jediničnih operacija u kemijskom inženjerstvu pomoću koje se čvrsta faza izdvaja u kristalnoj formi iz kapljevite, plinovite ili čvrste faze.[8] Primjenjuje se u kemijskoj i srodnim industrijama pri proizvodnji kemikalija, za pročišćavanje finalnog produkta nekog procesa.[9] Pokretačku silu kristalizacije predstavlja prezasićenost koju je moguće postići na više načina pa se tako razlikuje:

- Kristalizaciju hlađenjem otopine soli čija topljivost raste porastom temperature,
- Kristalizaciju isparavanjem otapala,
- Kristalizaciju uslijed miješanja otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
- Kristalizaciju isoljavanjem tj. dodavanjem drugih tvari koje sadržavaju zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- Kristalizaciju dodavanjem manje djelotvornog otapala koje je mješljivo s primarnim otapalom,
- Precipitaciju odnosno kristalizaciju uz kemijsku reakciju,
- Kristalizaciju iz talina.[10]

Reaktori u kojima se provodi kristalizacija nazivaju se kristalizatori, a sam proces odigrava se kroz nekoliko faza. Prema Nielsonovoj teoriji[11] proces kristalizacije se prikazuje kao na slici 2 gdje u prezasićenoj otopini započinje nukleacija. Nastaju heteronukleusi tj. događa se nukleacija na česticama nečistoća (heterogena nukleacija) ili embriji (homogena nukleacija). Proces se nastavlja rastom nastalih nukleusa, odnosno nastajanjem kristala. Prisutnost kristala u sustavu potiče naknadnu nukleaciju te nastaju tzv. sekundarni nukleusi. Kako se novonastali nukleusi i kristali nalaze u još uvijek prezasićenoj otopini dolazi do procesa starenja kristala. U tim uvjetima bliskim ravnoteži, mijenjaju se kemijska i fizička svojstva kristala u smjeru povećanja njihove stabilnosti i veličine. Starenje kristala se odvija dok se u sustavu ne postigne ravnotežno stanje, odnosno dok otopina ne prijeđe iz prezasićene u zasićenu otopinu.

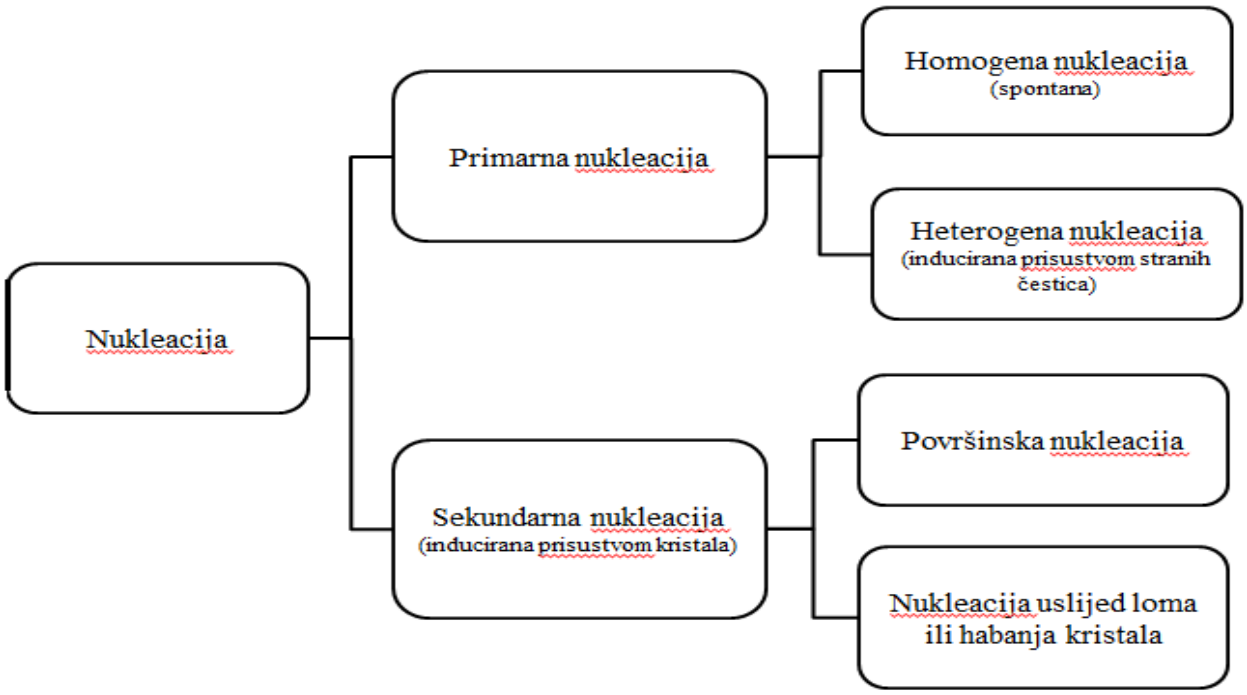



***Slika 2.*** *Nielsenova shema mehanizma kristalizacije*

### 1.2.1. Nukleacija

Nukleacija predstavlja prvu i energetski najproblematičniju fazu izdvajanja čvrste faze iz prezasićene otopine. Ona odgovara pojavi kristalnih jezgri koje se nazivaju nukleusi. Nukleusi se dalje razvijaju i rastu dajući kristale.

Ovisno o mehanizmu nastajanja nukleusa razlikujemo primarnu i sekundarnu nukleaciju:



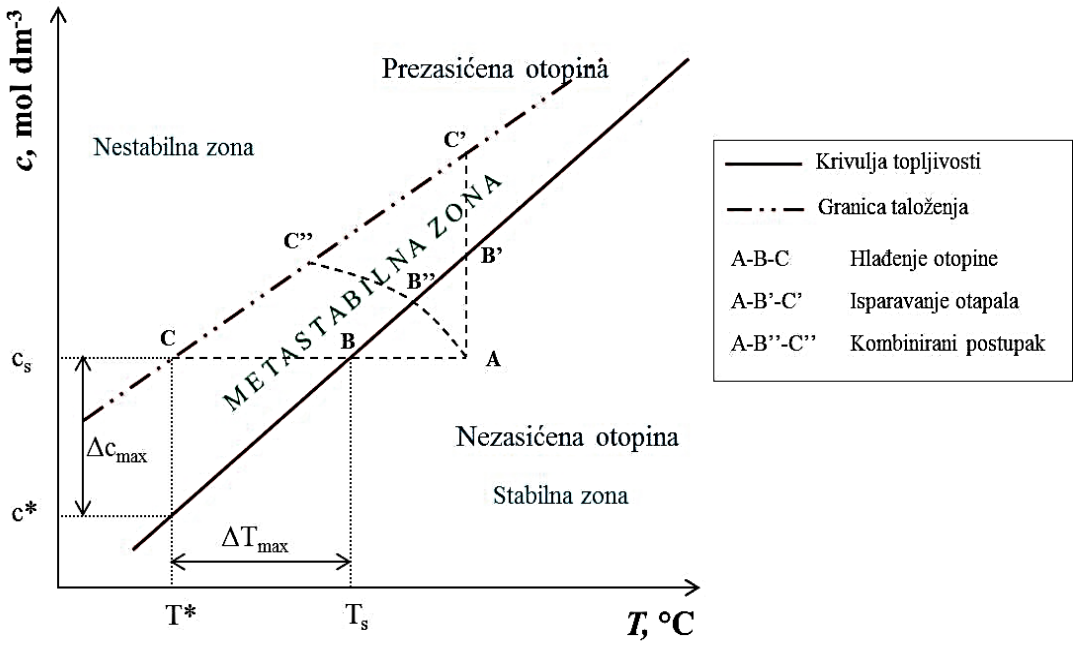

***Slika 3.*** *Osnovni mehanizmi nukleacije*

Do primarne nukleacije se dolazi samo promjenom temperature i/ili koncentracije otopine te zahtijeva visok stupanj prezasićenosti otopine. Primarna nukleacija se dijeli na homogenu i heterogenu ovisno o tome da li se nukleusi stvaraju spontano ili inducirano. Ukoliko se u ultračistoj otopini prekorači kritična vrijednost prezasićenosti te dođe do sudara molekula i iona čime nastanu prvi nukleusi govori se o homogenoj nukleaciji . Ukoliko je prisustvo kontaminirajućih (stranih) čestica kataliziralo proces nukleacije govorimo o heterogenoj nukleaciji. U industrijskoj praksi uglavnom je u pitanju heterogena nukleacija.

Sekundarna nukleacija uvjetovana je prisutnošću kristala koji mogu biti namjerno dodani u sustav (tzv. cjepiva) ili mogu nastati uslijed mehaničkih djelovanja unutar kristalizatora.[10]

### 1.2.1.1. Metastabilna zona otopine

Prezasićena otopina nastaje hlađenjem zasićene otopine ili isparavanjem otapala zasićene otopine pri čemu koncentracija otopljene soli raste. Ovakva otopina nije u ravnotežnom stanju, a kako bi ga postigla dolazi do izdavajanja klastera koji nakon kritične veličine prelaze u čvrste kristalne jedinke tzv. nukleuse. Područje prezasićene otopine u kojem je mala vjerojatnost nastajanja nukleusa naziva se metastabilna zona. Na slici 4 dijagram pokazuje sustav čvrsto/kapljevito za sol čija topljivost raste porastom temperature. Područje desno od krivulje topljivosti predstavlja stabilnu zonu, nezasićenu otopinu. Zbog nezasićenosti u tom dijeli ne dolazi do izdvajanja kristala. Metastabilna zona omeđena je dvjema krivuljama: krivuljom topljivosti i granicom taloženja. U ovom području koncentracija otopljene soli je veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi. Malo je vjerojatno da će u ovom području doći do nukleacije. Nukleacija započinje tek kada se u sustavu postignu temperaturni i koncentracijski uvjeti koje definira granica taloženja. Područje lijevo od granice taloženja predstavlja nestabilnu zonu u kojoj dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije.[10]




***Slika 4.*** *Shematski prikaz metastabilne zone pri provedbi kristalizacije hlađenjem otopine, isparavanjem otapala te kombiniranim postupkom*[10]

Ako se nezasićena otopina, predstavljena točkom A na slici , hladi po liniji ABC, do nukleacije će doći tek u točki C tj. na granici taloženja gdje će otopina postati prezasićena. Prezasićenost možemo postići i isparavanjem otapala. Time dolazi do rasta koncentracije otopljene soli. Nukleacija će se dogoditi tek u točki C′, kada otopina dosegne određenu koncentraciju, odnosno kada se postignu uvjeti granice taloženja. Taj način je prikazan linijom AB′C′.

U praksi se najčešće primjenjuje kombinirani postupak hlađenja i ispravanja otapala, na slici prikazan linijom AB′′C′′.

Širina metastabilne zone ključan je parametar kristalizacije koji određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije, te utječe na rast i raspodjelu veličina dobivenih kristala.

Definirana je razlikom temperatura na krivulji topljivosti i granici taloženja, a izražava se maksimalno postignutim pothlađenjem, $\Delta T_{max}$:

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \tag{1}$$

gdje je $T_s$ temperatura zasićenja otopine, a $T^*$ temperatura nukleacije, odnosno temperatura pri kojoj se javljaju prvi vidljivi nukleusi. Širina metastabilne zone može se izraziti i koncentracijom , kao maksimalno postignuta prezasićenost, $\Delta c_{max}$:

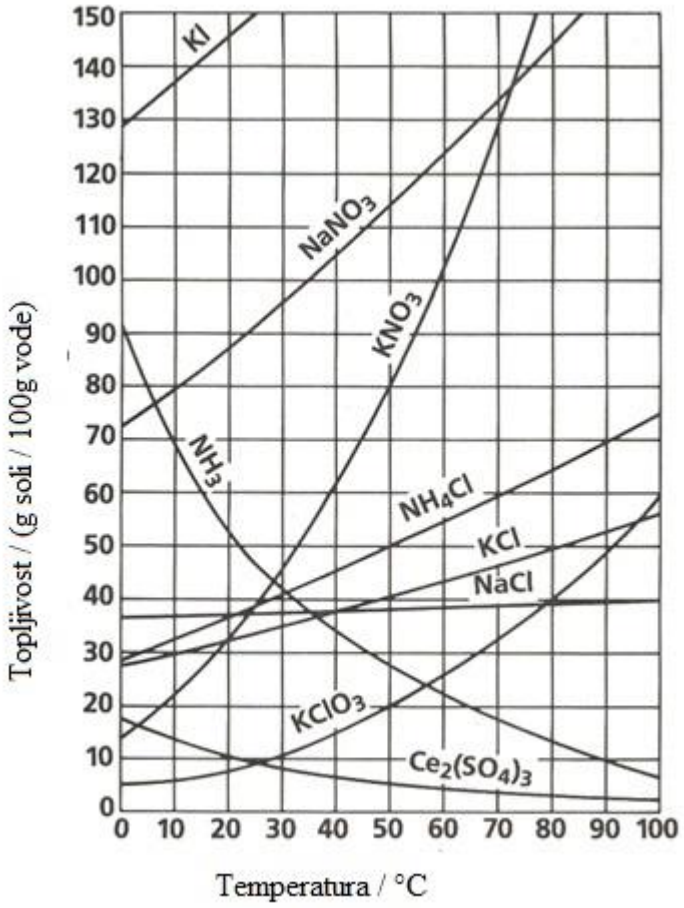
$$\Delta c_{max} = c_s - c^* \tag{2}$$

gdje je $c_s$ koncentracija otopine zasićene pri temperaturi Ts, a $c^*$ ravnotežna topljivost tj. koncentracija matične otopine zasićene pri temperaturi nukleacije $T^*$.

U brojnim istraživanjima je prikazano kako na širinu metastabilne zone utječu temperatura zasićenja, sastav otopine, brzina hlađenja te mehaničko djelovanje na otopinu.[12,13] Od posebne je važnosti brzina hlađenja jer je odgovorna za pokretačku silu procesa kristalizacije, odnosno za postizanje prezasićenosti. Dokazano je da će širina metastabilne zone biti manja što je brzina hlađenja manja.

## Topljivost anorganskih soli

Topljivost soli predstavlja maksimalnu količinu neke soli koja se može otopiti u određenoj količini otapala pri određenoj temperaturi. Kod većine soli topljivost raste porastom temperature, te takve soli imaju pozitivan toplinski koeficijent topljivosti. Također postoje soli kod kojih dolazi do smanjenja topljivosti porastom temperature. U dijagramu topljivosti (slika 5) nalaze se podaci o pojedinim solima koji olakšavaju odabir najpogodnije metode kristalizacije (npr. natrijev-klorid ima mali temperaturni koeficijent te se za proizvodnju koristi kristalizacija isparavanjem, dok kristalizacija hlađenjem nije djelotvorna).[14,15]




***Slika 5.*** *Promjena topljivosti anorganskih soli s temperaturom*

### 1.2.2. Rast kristala

Na formiranim nukleusima, pod utjecajem prezasićenosti dolazi do ugradnje molekula ili iona iz prezasićene otopine u kristalnu rešetku. Molekule ili ioni se, difuzijom ili konvekcijom, prenose do površine kristala nakon čega dolazi do njihove adsorpcije. Ta faza kristalizacije naziva se rast kristala. Na površini kristala dolazi do adsorpcije, migracije, dehidratacije, stvaranja površinskih nukleusa i ugradnje konstituirajućih jedinica u kristalnu rešetku, a najsporiji od navedenih procesa određuje ukupnu brzinu rasta kristala.

Za razliku od procesa nukleacije prilikom kojeg ne dolazi do veće promjene koncentracije kod procesa rasta kristala događaju se znatne promjene u koncentraciji otopine. Uslijed težnje da postignu ravnotežno stanje, odnosno stanje veće stabilnosti nukleusi počinju rasti prilikom čega dolazi do konstantnog dodavanja jediničnih slojeva na površinu nukleusa. Stoga se brzina kojom kristal raste izražava kao:

- prirast plohe rastućeg kristala u smjeru normale po jedinici vremena, $v_{hkl}$[16]
- maseni fluks, $R_g$ [kg m$^{-2}$ s$^{-1}$], koji predstavlja ukupnu masu izdvojene tvari, $m$ po jedinici kristalne površine, $A$ u jedinici vremena, $t$:

$$R_g = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} \tag{3}$$

- te kao brzinu linearnog rasta, $G$, koji predstavlja promjenu karakteristične dimenzije rastućeg kristala, $L$, u jedinici vremena, $t$:

$$G = \frac{dL}{dt} \tag{4}$$

Otpori koji se javljaju u procesu rasta kristala se svode na otpore prijenosu iona/molekula do graničnog sloja te otpore pri ugradnji iona/molekula u kristalnu rešetku. Obje faze procesa utječu na rast kristala, a ona sporija definira brzinu procesa.

U slučaju da je rast kristala kontroliran prijenosom tvari u otopini izražava se preko Fickovog zakona difuzije :

$$\frac{dn}{dt} = -D \times A \times \frac{dC}{dx} \tag{5}$$

gdje je $dn/dt$ množina tvari koja u nekom vremenu difundira kroz površinu kristala, $A, D$ je koeficijent difuzije, a $dC/dx$ gradijent koncentracije u smjeru osi x koja je okomita na površinu.

Ako je rast kristala kontroliran procesima na njegovoj površini, ugrađivanjem iona ili molekula u kristalnu rešetku, onda se brzina rasta prikazuje izrazom:

$$\frac{dr}{dt} = A * \exp\left(-\frac{B}{\ln S}\right) \quad (6)$$

gdje je $dr/dt$ brzina linearnog rasta kristala, $A$ i $B$ konstante, dok $S$ predstavlja stupanj prezasićenosti.

Proces rasta kristala odvija se sve dok se u sustavu ne postigne ravnotežno stanje odnosno dok otopina ne postane zasićena.

### 1.2.3. Starenje taloga

Kristal u matičnoj otopini podliježe nizu fizičko-kemijskih promjena koje dovode do smanjenja slobodne energije sustava. Ovdje se ubrajaju rekristalizacija, aglomeriranje, dozrijevanje, agregiranje, koagulacija i inkludiranje. Navedene promjene jednim nazivom zovemo „starenje taloga“, a ono uključuje:

- Ostwaldovo zrenje (rast većih kristala na račun manjih)
- Rekristalizaciju primarnih čestica u kompaktnije strukture
- Transformaciju metastabilnih čvrstih faza u termodinamički stabilne modifikacije

## 1.3. Miješanje

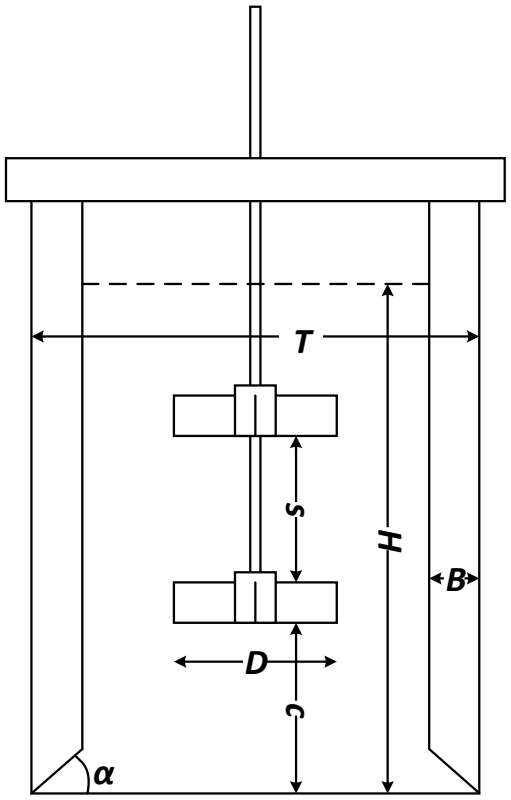
Miješanje se u kemijskom inženjerstvu primjenjuje kada se želi postići mehanička, termička i kemijska ujednačenost materijala.

S obzirom na broj faza, miješanje se može provoditi u jednofaznim ili višefaznim sustavima. Jednofazni sustavi podrazumijevaju homogenizaciju mješljivih kapljevina. Miješanje se provodi i kod nemješljivih kapljevina s ciljem uspostavljanja potrebnih uvjeta za optimalan prijenos tvari i energije. Ovisno o prisutnim fazama, kod dvofaznog miješanja razlikujemo više tipova miješanja. Kod sustava plinovito/kapljevito provodi se *kontaktiranje* plina i kapljevine na način da se mjehurići plina dispergiraju unutar kapljevite faze. Sustave čvrsto/kapljevito miješamo suspendiranjem. Cilj miješanja je postizanje pogodnih uvjeta kako bi došlo do prijenosa tvari i energije i odvijanja kemijske reakcije. Miješanje trofaznih sustava je još uvijek neistraženo te predstavlja interes budućih istraživanja.

S obzirom na način gibanja kapljevine, miješanje može biti laminarno i turbulentno. Ova dva režima bitno se razlikuju u hidrodinamici. Laminarno strujanje javlja se pri nižim brzinama, te se molekule kreću u pravilnim slojevima, gibajući se paralelno i bez međusobna miješanja. U industrijskoj praksi uglavnom je zastupljeno turbulentno strujanje koje se odvija pri većim brzinama miješanja gdje je gibanje fluida kaotično, ali su time poboljšani uvjeti te je bolji prijenos topline i količine gibanja. Prelazak laminarnog u turbulentno strujanje se događa kada se prijeđe kritični iznos Reynolds značajke. Reynolds značajka predstavlja omjer sile inercije i sile trenja. Kod turbulentnog strujanja više su izražene sile inercije, dok sile trenja, odnosno razlike u viskoznosti nemaju vidnog utjecaja na produkt.[17]

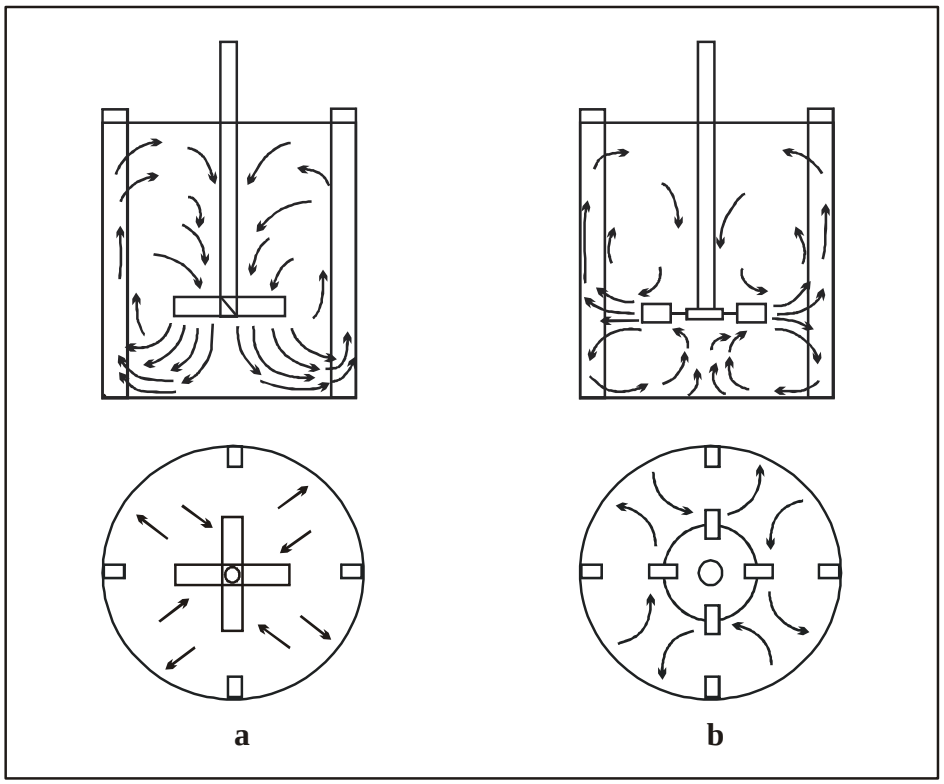
Prilikom miješanja, turbulentni tok izaziva i nastajanje nepoželjnih vrtloga. Vrtlozi povećavaju kontaktnu površinu kapljevine i zraka te dolazi do površinske aeracije čime je učinkovitost miješanja znatno umanjena. Kako bi se umanjilo nastajanje vrtloga, u reaktore se ugrađuju tzv. razbijala virova.

Standardna konfiguracija miješalice smatra se Rushtonova konfiguracija (slika 6) kod koje se miješanje provodi jednim miješalom. Promjer miješala jednak je trećini promjera posude ($D/T = 1/3$), dok visina stupca kapljevine odgovara promjeru posude za miješanje ($D/H = 1$). Miješalica sadrži i četiri razbijala vira, a čija je širina 10 puta manja od promjera posude, a sa dnom posude zatvaraju kut od 45℃ ($\beta/T = 1/10, \alpha = 45°$).[18]




***Slika 6.*** *Osnovne geometrijske karakteristike Rushtonove miješalice*

S obzirom na tip cirkulacijskog toka kapljevine razlikujemo dva osnovna toka – radijalni i aksijalni.

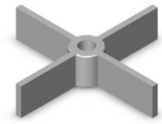
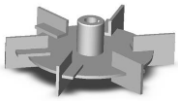



***Slika 7.*** *Osnovni tipovi cirkulacijskog toka kapljevine*[19]

Tok kapljevine kod aksijalnog strujanja (Slika 7-a) usmjeren je prema dnu posude, potom struji uzlazno uz stjenku posude gibajući se paralelno s osovinom do granice sa zrakom te se spušta niz osovinu gdje ga opet zahvaća miješalo. Kod radijalnog tok strujanja usmjeren je prema stjenci posude. U sudaru sa stjenkom tok se dijeli na dvije struje. Jedna ide uz stjenku prema dnu reaktora, te se vraća u os vrtnje gibajući se svo vrijeme uz dno posude, dok druga struja ide također uz stjenku prema vrhu posude te se vraća prema osi vrtnje niz osovinu.

Ovisno o vrsti procesa, viskoznosti kapljevine te veličini posude se vrši izbor miješala.[17] Radijalan tok razvijaju miješala s ravnim lopaticama dok aksijalan tok razvijaju miješala s nagnutim lopaticama. Osnovni tipovi miješala prikazani su u tablici 2.

***Tablica 2.*** *Osnovni tipovi miješala*

| Naziv miješala | Oblik miješala | Tok kapljevine |
|---|---|---|
| Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama |  | Radijalni tok kapljevine |
| Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina) |  | Radijalni tok kapljevine |
| Turbinsko miješalo sa zakrivljenim lopaticama |  | Radijalno-aksijalni tok kapljevine |
| Propelersko miješalo |  | Aksijalni tok kapljevine |
| Spiralno miješalo |  | Tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja |

U industrijskom mjerilu, omjer visine stupca kapljevine često ne odgovara promjeru posude stoga se u sustav uvodi drugo miješalo. Tada na hidrodinamičke karakteristike sustava, osim brzine vrtnje i tipa miješala, počinju djelovati i sljedeći parametri[19] :

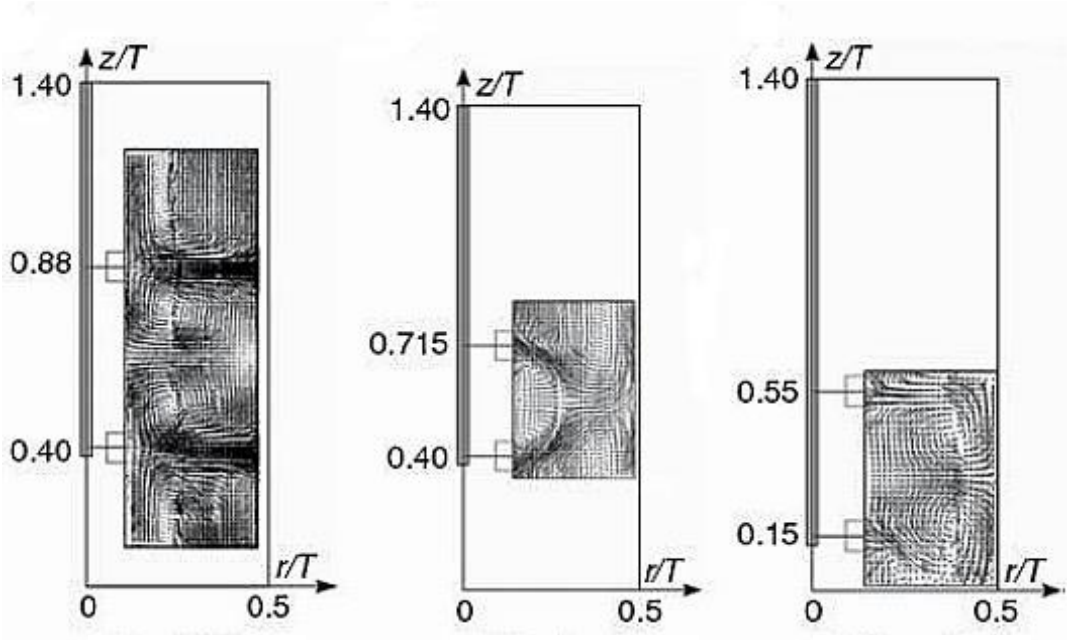
- udaljenost donjeg miješala od dna – C (*eng. clearance*)
- međusobna udaljenost dvaju miješala – S (*eng. spacing*)
- udaljenost gornjeg miješala od površine kapljevine

Ovisno o njima, razvijaju se tri vrste stabilnih tokova:

- paralelni tok
- intereferentni tok

- divergentni tok

Paralelni tok se javlja u sustavu kada je razmak između dvaju miješala veći od njihova promjera. S obzirom na veliku udaljenost oba miješala razvijaju neovisne tokove te ne dolazi do njihove međusobne interakcije. Interferentni tok se javlja kada je razmak između dvaju miješala manji od njihova promjera. Tada, zbog male udaljenosti, dolazi do interakcije dvaju tokova razvijenih od pojedinog miješala. Divergentni tok se javlja u sustavu gdje je razmak između dvaju miješala jednak njihovom promjeru, dok je udaljenost donjeg miješala od dna posude manja od promjera miješala. Tok donjeg miješala se ne uspije potpuno razviti, jer je preblizu dnu posude.[20] Na slici 8 prikazani su tokovi kapljevine koji se javljaju u sustavu sa dvijema Rushtonovim turbinama.




Pararelni tok Konvergentni tok Divergentni tok

***Slika 8.*** *Stabilni tokovi kapljevine u sustavu s dva miješala*

### 1.3.1. Miješanje u sustavima s čvrstom/kapljevito

Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito provodi se kod operacija kao što su kristalizacija, otapanje, precipitacija, polimerizacija, suspendiranje ion-izmjenjivačkih smola itd. Čvrsta tvar može biti osnovni element koji sudjeluje u fizikalnim i kemijskim promjenama, ali isto tako ona može biti nezavisni element koji direktno ne sudjeluje u reakciji.[21]

Suspendirane čestice unutar ovakvih sustava mogu se nalaziti u četiri osnovna stanja suspenzije:[22,23]

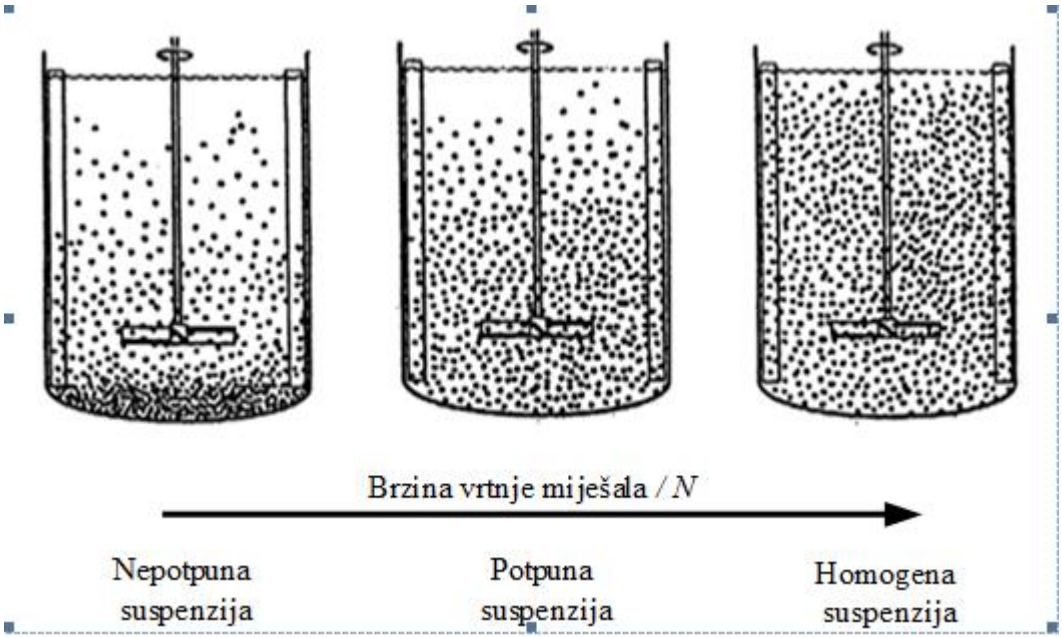
- *stanje nepotpune suspenzije* kod koje dolazi do pojave nakupina na dnu posude za miješanje

- *stanje potpune suspenzije* gdje se sve čestice gibaju u masi kapljevine, te se ne zadržavaju na dnu posude duže od jedne sekunde. To stanje definira kritična brzina vrtnje $N_{js}$ (eng. just suspended) pri kojoj dolazi do maksimalnog kontakta čvrste i kapljevite faze.

Stanje potpune suspenzije određuje se vizualno ili prema Zwieteringovom kriteriju[24] koji smatra da se do ovog stanja dolazi kada se čestice ne zadržavaju na dnu posude duže od jedne ili dvije sekunde. Einenkel i Mersmann[25] predlažu metodu koja se ne fokusira isključivo na dno posude te predlažu da je stanje potpune suspenzije onda kada se oblak suspendiranih čestica podigne na visinu 90% visine stupca kapljevine (0,9 H).

- *stanje intermedijalne suspenzije* je stanje kog kojeg ne dolazi do zadržavanja čestica na dnu kristalizatora. Ovakvo stanje se zahtijeva kod procesa kao što je polimerizacija gdje postoji velika mogućnost aglomeracije čestica.

- *stanje homogene suspenzije* je stanje kod kojeg je koncentracija čvrste faze, te raspodjela veličina čvrstih čestica ujednačena unutar cijelog volumen posude.



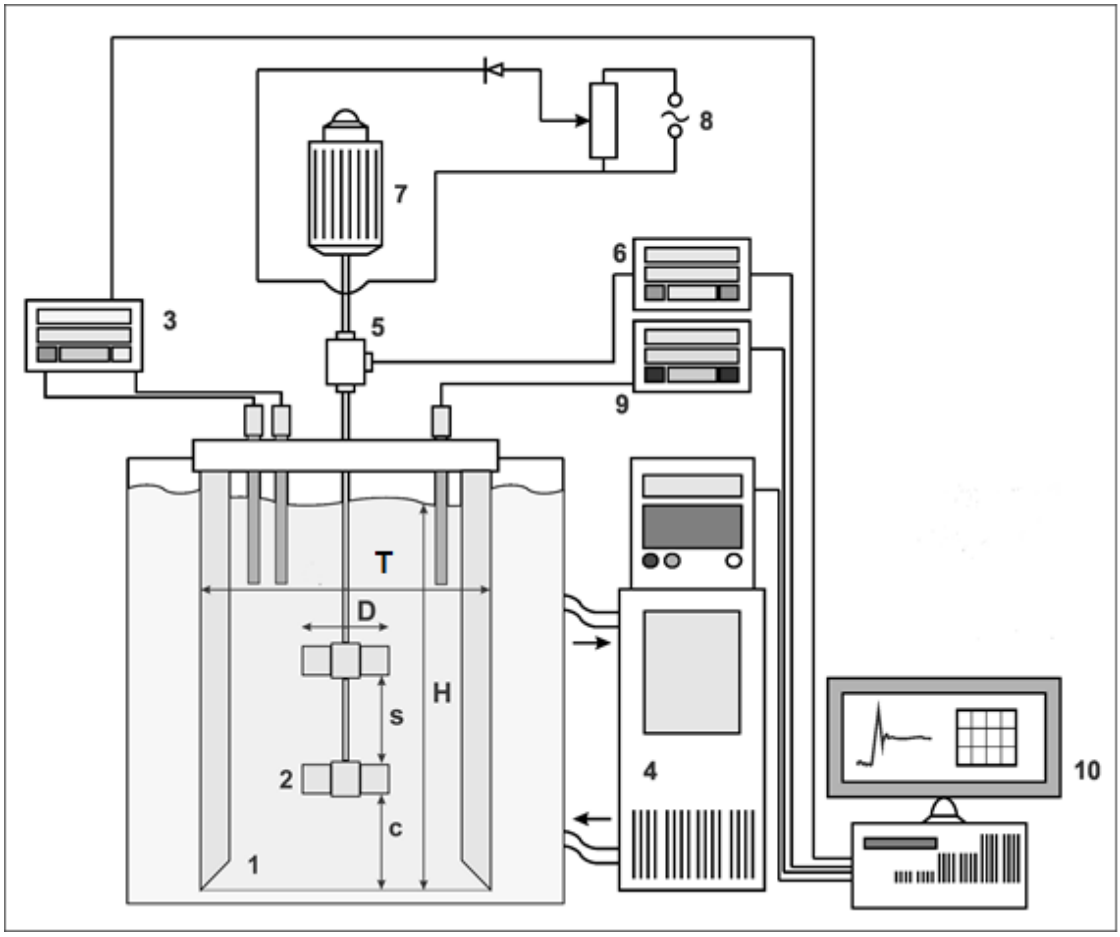

***Slika 9.*** *Osnovna stanja suspenzije*

# 2.EKPERIMENTALNI DIO

## 2.1. Metodologija

### 2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Eksperimentalna istraživanja izvršena u ovom radu provodila su se na aparaturi prikazanoj na slici 10.




***Slika 10.*** *Aparatura za provedbu šaržne kristalizacije hlađenjem. 1. kristalizator; 2. miješala; 3. sustav za mjerenje koncentracije; 4. uređaj za termostatiranje; 5. osjetilo zakretnog momenta; 6. mjerilo zakretnog momenta; 7. elektromotor; 8. sustav za reguliranje brzine vrtnje miješala; 9. sustav za mjerenje temperature; 10. računalo*

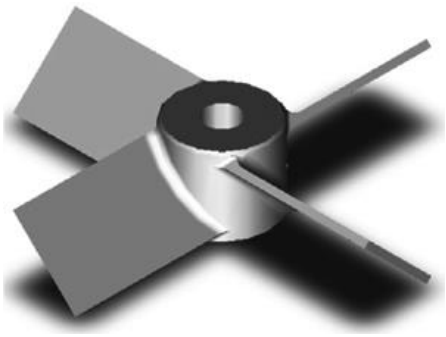
Osnovna komponenta aparature za provedbu kristalizacije je kristalizator. U ovom radu on predstavlja prozirnu posudu od pleksiglasa s ravnim dnom volumena 15 $dm^3$ . Posuda je sadržavala četiri razbijala virova čije je dio uz dno bilo izvedeno pod kutom od 45˚ kako bi se uklonilo područja slabije izmiješanosti. Visina stupca kapljevine bila je 1.3 puta veća od promjera posude zbog čega je trebalo provoditi miješanje s dvama miješalima.. Kristalizator

je bio uronjen u termostatiranu vodenu kupelj koja je omogućavala provedbu kristalizacije programiranim hlađenjem.

Miješanje se provodilo s dvama aksijalnim turbinskim miješalima postavljenim na zajedničku osovinu. Oba miješala bila su istog tipa, a radilo se o turbinskom miješalu s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45˚ (*eng. pitched blade turbine*) tzv. PBT miješalo čije su osnovne karakteristike prikazane u tablici 3, dok je izgled miješala prikazan na slici 11.

***Tablica 3.*** *Osnovne karakteristike korištenog PBT miješala*

| **Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama** | |
|---|---|
| **Engleski naziv** | Pitched blade turbine |
| **Kratica korištena u radu** | PBT |
| **Tok kapljevine kojeg razvija** | Radijalno-aksijalni |
| **Broj lopatica** | 4 |
| **Promjer** | 0.065 |
| **Nagib lopatica u odnosu na horizontalnu os** | 45˚ |
| **Širina lopatica, w** | 0.2 D |



***Slika 11.*** *Izgled turbinskog miješala s lopaticama nagnutim pod kutom od 45°*

Međusobna udaljenost dvaju miješala, *s*, te udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora, *c*, u odnosu na promjer miješala iznosile su *s/D* = 1 i *C/D* = 1.

Temperaturna sonda uronjena u kristalizator omogućila je istovremeno i praćenje, ali i kontrolu temperature u sustavu, obzirom da je bila spojena na programabilni termostat *Medingen TC 250*.

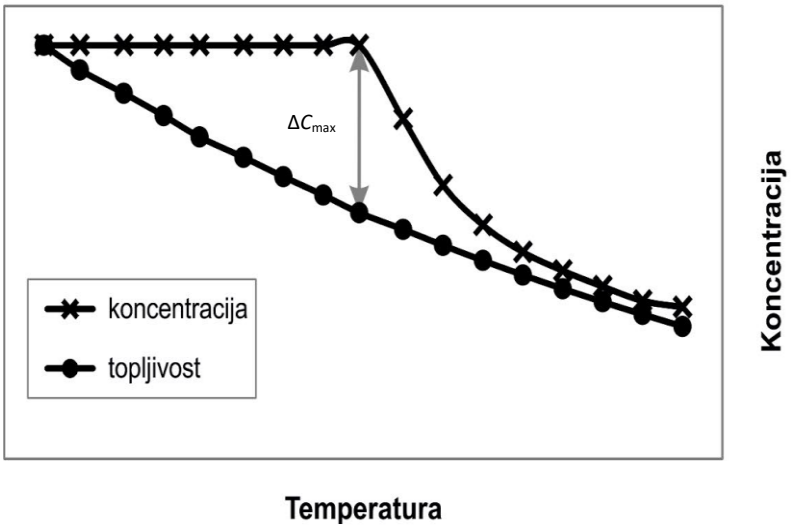
Miješanje u sustavu se provodilo pomoću uređaja *S. Himmelstein & Co. serije 700* koji je omogućavao podešavanje brzine vrtnje miješala te mjerenje zakretnog momenta.

Praćenje koncentracije u sustavu se provodilo pomoću polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode (Na-ISE) uz Ag/AgCl referentnu elektrodu koje su bile spojene na milivoltmetar *Metrohm 913*. I koncentracija i temperatura u sustavu su kontinuirano praćene pomoću pripadajućih računalnih programa. Iz razlike koncentracije otopine i koncentracije koja odgovara topljivosti soli pri promatranim temperaturama određivana je tijekom rada prezasićenost otopine Δc prema izrazu:

$$\Delta c = c - c^* \tag{2}$$

gdje je: $\Delta c$ apsolutna prezasićenost, koncentracija otopine, dok je $c^*$ koncentracija zasićene otopine tj. topljivost.

Primjer promjene koncentracije i topljivosti tijekom procesa prikazana je na slici 12.




***Slika 12.*** *Određivanje vrijednosti maksimalne prezasićenosti matične otopine, $\Delta C_{max}$*

### 2.1.2. Provedba ispitivanja

U radu se provodila šaržna kristalizacija hlađenjem, zbog čega je prije provedbe svih ispitivanja bilo potrebno pripremiti otopinu boraksa zasićenu pri T =30°C. Ova temperatura predstavlja početnu temperaturu od koje se vršilo hlađenje.

- ***Priprema zasićene otopine***

Zasićena otopina boraksa pripremljena je otapanjem dinatrijevog tetraborat dekahidrata p.a. čistoće u ultračistoj vodi ($\kappa$ = 0,054 μS $cm^{-1}$). Masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti boraksa pri datoj temperaturi kako bi se osiguralo zasićenje otopine. Takva otopina se filtrirala kroz stakleni sinter-lijevak veličine pora od 10 do 16 μm te uvodila u kristalizator gdje se hladila konstantnom brzinom hlađenja od 6 °C $h^{-1}$. Tijekom samog procesa računalo je bilježilo vrijednosti temperature i potencijala ion selektivne elektrode na temelju kojih je izrađena baždarna krivulja, te određena koncentracija.

Koncentracija boraksa tijekom procesa kristalizacije se mjerila potenciometrijskom metodom koja se temelji na razlici potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode i referentne *Ag/AgCl* elektrode. Potom je iz baždarne krivulje koja pokazuje odnos koncentracije i potencijala pri različitim temperaturama određivana koncentracija otopine.

U svrhu sagledavanja utjecaja brzine dvaju PBT miješala na rast kristala boraksa ispitivanja su provedena pri četiri brzine vrtnje miješala. Najniža brzina vrtnje predstavljala je onu brzinu pri kojoj je u sustavu postignuto stanje potpune suspenzije (*eng. just suspended*) i označena je kao $N_{JS}$. Ostale brzine vrtnje zadane su omjerom predočenim u tablici 4.

***Tablica 4.*** *Ispitivane brzine vrtnje PBT-PBT konfiguracije miješala*

| $N/N_{JS}$ | o. $min^{-1}$ |
|---|---|
| 1.00 | 304 |
| 1.33 | 398 |
| 1.67 | 500 |
| 2.00 | 601 |

Brzina vrtnje miješala pri stanju potpune suspenzije određena je u preliminarnim ispitivanjima a sam postupak detaljno je objašnjen u daljnjem dijelu rada.

- ***Određivanje veličine kristala tijekom odvijanja procesa kristalizacije***

Nakon postizanja granice taloženja provedena su uzorkovanja dobivene suspenzije u točno određenim vremenskim razmacima. Uzorkovanja su izvršena uz uporabu injekcije s posebnim plastičnim nastavkom s uvijek iste pozicije u kristalizatoru ($h_y/H$ = 0.89; $d_x/d_T$ = 0.25).) Uzorkovani kristali podvrgnuti su analizi svjetlosnim mikroskopom tipa Citoval (*Carl Zeiss Jena*) uz uvećanje od 100 puta. Fotografirani su digitalnim aparatom direktno spojenim na mikroskop, a dobivene slike su potom analizirane programom *Motic Images Plus 2.0.* Na svakoj slici izmjereno je trideset najvećih kristala. Srednja linearna dužina rastućeg kristala, *L*, izračunata je prema izrazu:

$$L = \frac{\sum L_i}{n_c} \qquad (\mu m) \qquad (7)$$

- ***Određivanje stanja potpune suspenzije***

U preliminarnim ispitivanjima bilo potrebno odrediti kritičnu brzinu vrtnje miješala, $N_{JS}$, za postizanje stanja potpune suspenzije tzv. teorijske mase [26].

Potrebna minimalna brzina vrtnje miješala ovisi o masi kristala boraksa, njihovoj veličini te o geometriji kristalizatora. Kako je geometrija kristalizatora već poznata, potrebno je definirati masu kristala boraksa i njihovu veličinu.

Masa kristala boraksa - $m_s$ [kg] je izračunata iz teorijskog prinosa koji bi se dobio hlađenjem zasićene otopine boraksa s 30˚C na 14˚C:

$$m_s = V \bullet (c*_{30} - c*_{14}) \bullet M_s \qquad (8)$$

gdje je : V – volumen zasićene otopine boraksa, $c*_{30}$ – koncentracija matične otopine na početku procesa kristalizacije, odnosno topljivost pri 30˚C, $c*_{14}$ – koncentracija

matične otopine na kraju procesa kristalizacije, odnosno topljivost pri 14˚C, $M_S$ – molarna masa boraksa .

Definirano temperaturno područje predstavlja područje u kojem će se naknadno provoditi kristalizacija boraksa.

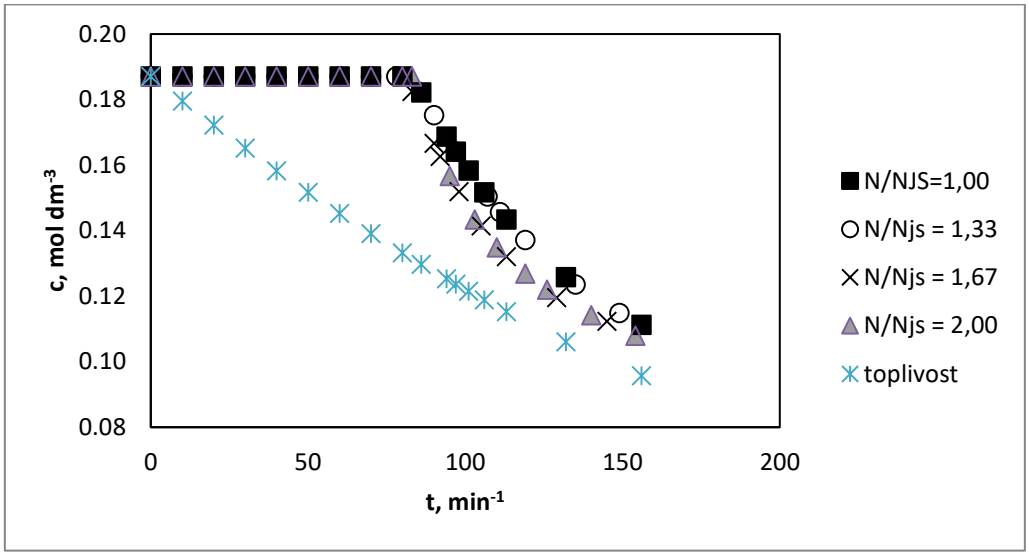
Veličina kristala boraksa predstavlja srednju veličinu najkrupnije klase kristala dobivenih u dosadašnjim ispitivanjima procesa kristalizacije boraksa.

Kristali boraksa definirane teorijske mase ($m_s$ = 0,6 kg) i veličine $x_{sr}$ =275 μm suspendirani su u zasićenoj otopini boraksa pri temperaturi od 30°C. Suspendiranje je izvršeno u istoj aparaturi, tj. u kristalizatoru kojeg će se naknadno koristiti za proces kristalizacije. Stanje potpune suspenzije određeno je vizualnom Eineinkel i Mersmannovom metodom prema kojoj je ovo stanje postignuto kada je visina oblaka suspenzije jednaka 90% visine kapljevine. Zbog subjektivnosti metode mjerena su provedena deset puta te je izračunat srednja vrijednost $N_{JS}$.

# 3. REZULTATI RADA

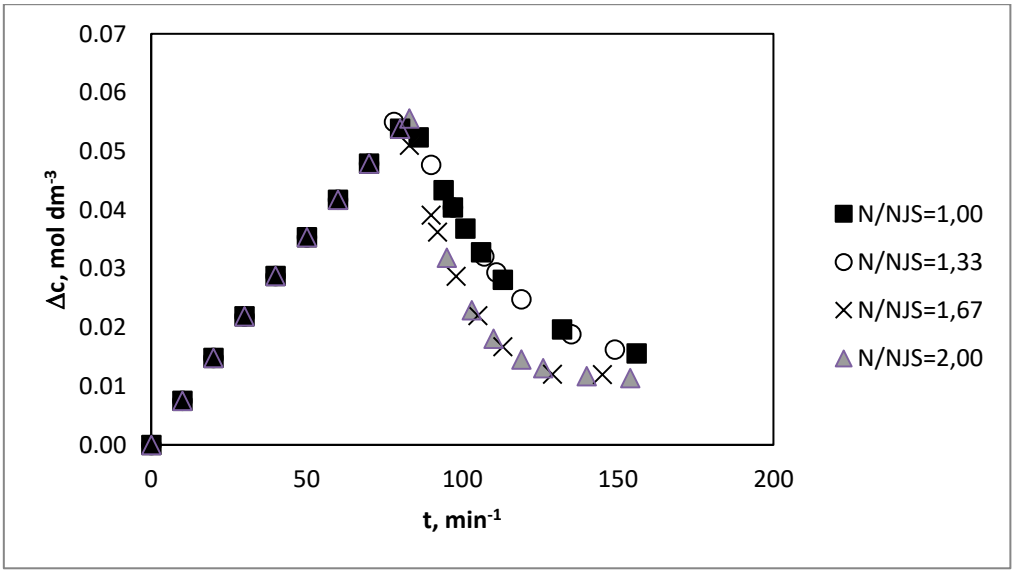
### 2.2.1. Utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu koncentracije matične otopine tijekom šaržne kristalizacije boraksa

Pri provedbi šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja kontinuirano je praćena promjena koncentracije matične otopine. Koncentracija matične otopine određena potenciometrijskom metodom postupkom opisanim u poglavlju 2.1.1. Eksperimentalni rezultati utjecaja brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu koncentracije matične otopine prikazan su na slici 13. Na istoj slici prikazana je promjena topljivosti matične otopine tijekom procesa. Iz rezultata prikazanih na slici 15 te korištenjem izraza 7 za određivanje prezasićenosti matične otopine izračunate su vrijednosti apsolutne prezasićenosti tijekom procesa kristalizacije. Dobivene vrijednosti za ispitivane uvjete miješanja prikazane su na slici 14.




***Slika 13.*** *Promjena koncentracije otopine u procesnom vremenu u sustavu s dva PBT miješala, pri različitim omjerima brzina vrtnje miješala*

.

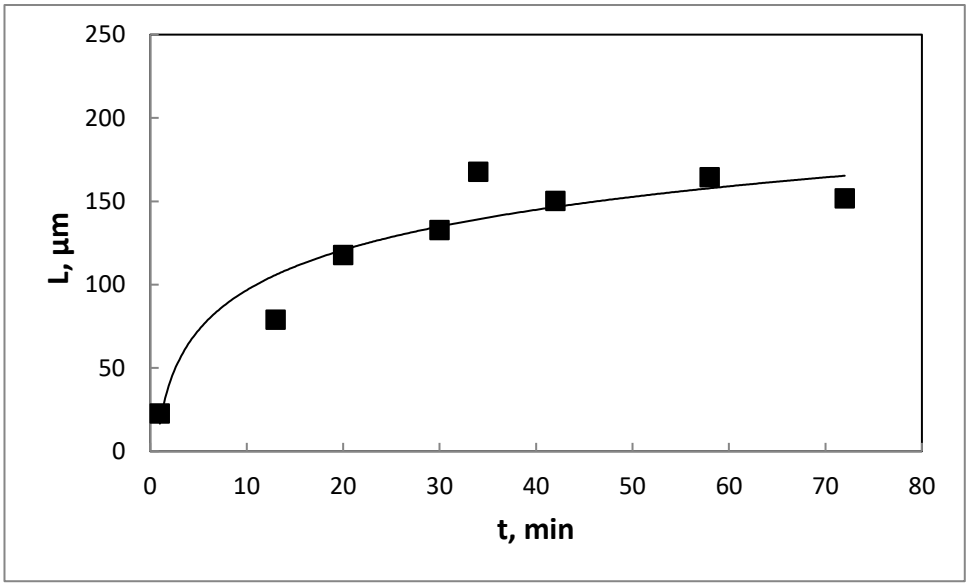



***Slika 14.*** *Promjena prezasićenosti otopine u procesnom vremenu u sustavu s dva PBT miješala, pri različitim omjerima brzina vrtnje miješala*

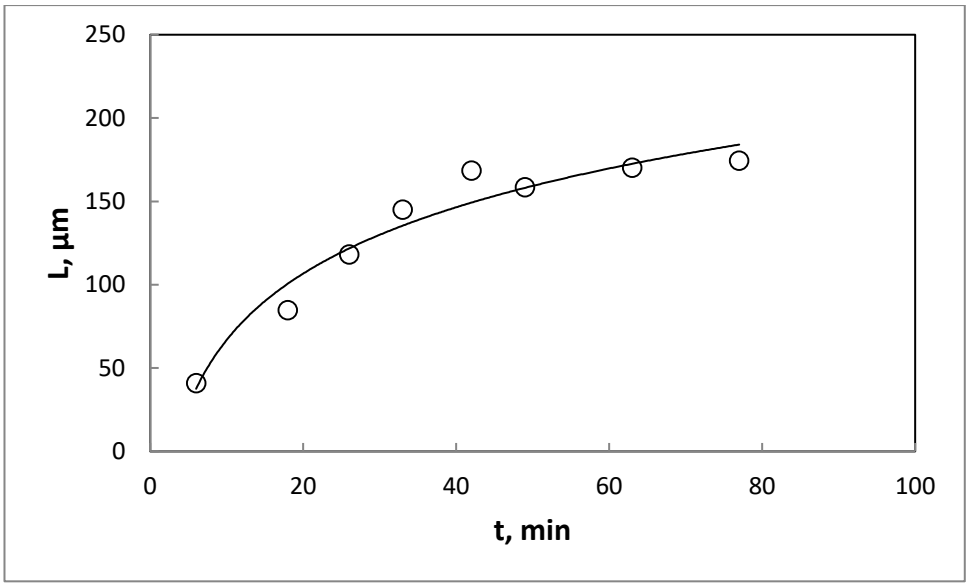
### 2.2.1. Utjecaj brzine vrtnje dvaju PBT miješala na promjenu linearne veličine kristala

Nakon postizanja granice taloženja, tj. nakon početka nukleacije, tijekom procesa kristalizacije određivana je promjena linearne dužine nastalih kristala. Način uzorkovanja kristala kao i mjerenje njihovih veličina detaljno je opisano u poglavlju 2.1.2..

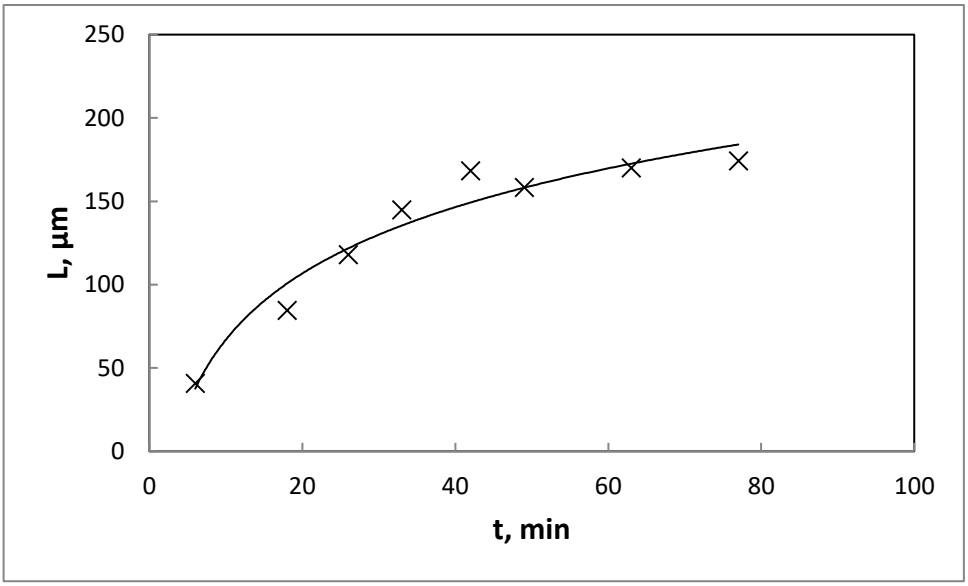
Na slici 15 do 18 prikazana je vremenska promjena linearne dužine rastućih kristala,pri primijenjenim brzinama vrtnje dvaju PBT miješala.



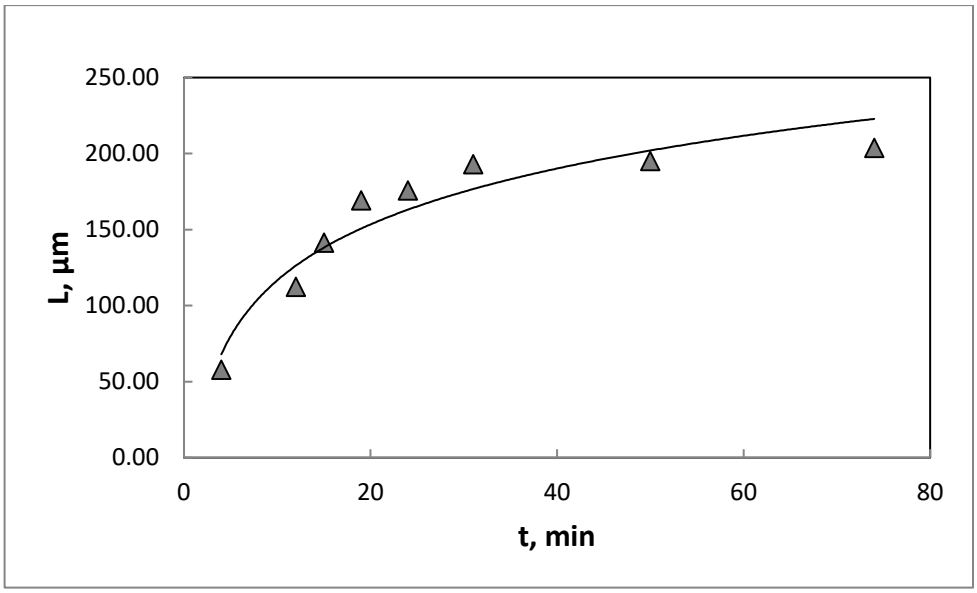

***Slika 15.*** *Promjena linearne veličine kristala u procesnom vremenu u sustavu s dva PBT miješala, omjera brzina vrtnje N/Njs=1*




***Slika 16.*** *Promjena linearne veličine kristala u procesnom vremenu u sustavu s dva PBT miješala, omjera brzina vrtnje N/Njs=1.33*




***Slika 17.*** *Promjena linearne veličine kristala u procesnom vremenu u sustavu s dva PBT miješala, omjera brzina vrtnje N/Njs=1.67*




***Slika 18.*** *Promjena linearne veličine kristala u procesnom vremenu u sustavu s dva PBT miješala, omjera brzina vrtnje N/Njs=2*

### 2.2.2. Utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu rasta kristala

Kako bi se opisao utjecaj brzine vrtnje miješala na brzinu rasta kristala koristio se Mersmannov model[28]. Mersmann je na temelju eksperimentalnih podataka o rastu brojnih anorganskih soli razvio jednadžbe kojima je moguće odrediti srednje statističke vrijednosti brzine rasta kristala. Ovaj model opisuje rast kristala kada je on kontroliran difuzijskim, integracijskim ili difuzijsko-integracijskim mehanizmom za soli čija je topljivost od $10^{-7}$ do 10 kmol $m^{-3}$ pri temperaturama od 20 do 30˚C, te molarna masa nije veća od 500 kg $kmol^{-1}$.

Brzinu rasta kristala, $G$ možemo izraziti kao:

- promjenu dimenzije kristala, $L$, u procesnom vremenu, $t$:

$$G = \frac{dL}{dt} \tag{4}$$

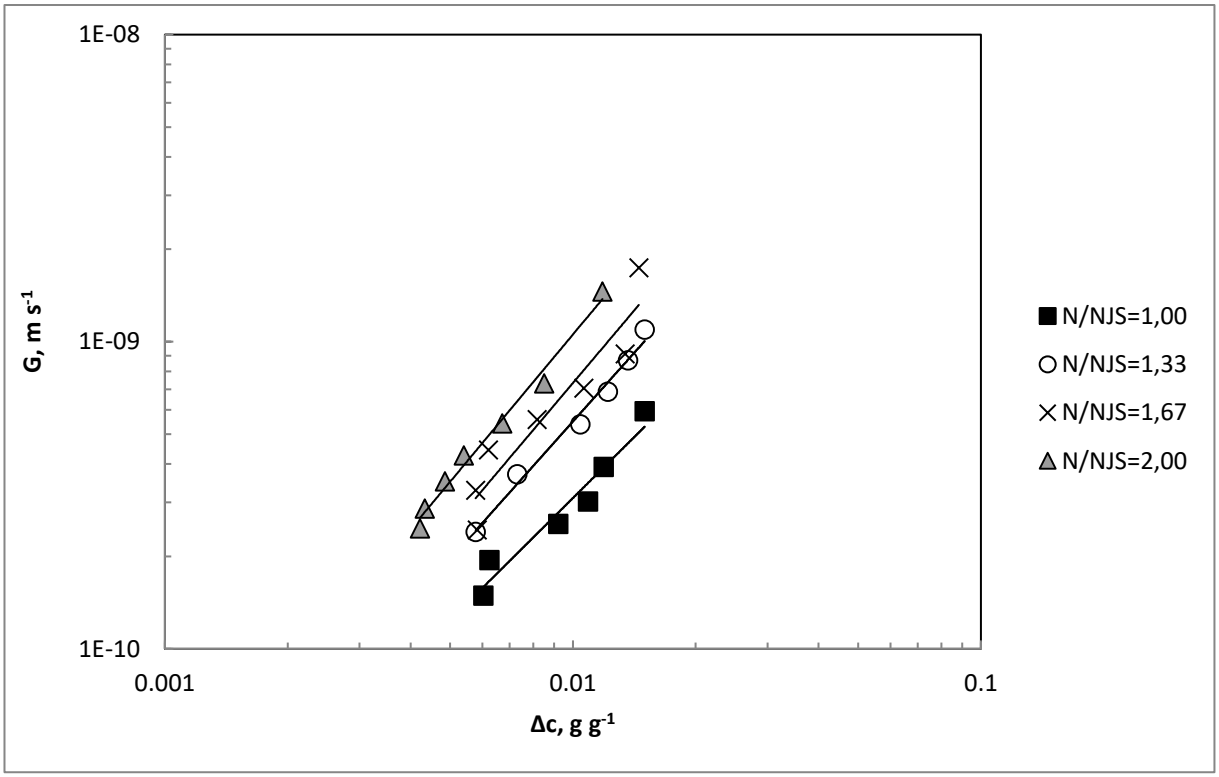
- funkciju prezasićenosti, Δc:

$$G = k_G \Delta c^g \tag{9}$$

gdje $k_G$ predstavlja konstantu rasta kristala, a $g$ red brzine rasta kristala.

Brzine rasta kristala u ovisnosti o prezasićenosti otopine, izraženoj u masenim udjelima, pri različitim brzinama vrtnje miješala prikazane su na slici 19.

Vrijednosti $k_G$ i $g$ navedeni su u tablici 5.




***Slika 19.*** *Ovisnost linearne brzine rasta kristala o apsolutnoj prezasićenosti otopine pri različitim brzinama vrtnje miješala*

***Tablica 5.*** *Vrijednosti kinetičkih parametara rasta kristala pri različitim brzinama*

| $N/N_{JS}$ | $k_g \cdot 10^7, ms^{-1}$ | $g$ |
|---|---|---|
| **1.00** | 1,36 | 1,35 |
| **1.33** | 5,20 | 1,53 |
| **1.67** | 10,249 | 1,51 |
| **2.00** | 16,28 | 1,62 |

# 3. RASPRAVA

Kristalizacija je jedan od osnovnih separacijskih procesa u kemijskoj industriji koji se primjenjuje za izdvajanje čvrste faze u kristalnoj formi iz neke smjese. Prezasićenost sustava predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije, a sam proces sastavljen je od dvije faze; nukleacije te rasta nastalih nukleusa odnosno kristala. Svaki od navedenih faza ovise o načinu provedbe operacije. Pri tome brzina hlađenja i/ili uparavanja matične otopine, uvjeti miješanja unutar kristalizatora kao i prisustvo različitih aditiva su najznačajniji. Kristalizacija se može provodi šaržno ili kontinuirano. Kontinuirana kristalizacija uglavnom se provodi kada se zahtijevaju velike količine kristalnog produkta, dok se šaržna koristi za proizvodnju manjih količina uglavnom skupocjenijeg kristalnog produkta. Šaržni kristalizator također se koristi u laboratorijskim ispitivanjima, jer pruža mogućnost ispitivanja utjecaja pojedinog procesnog parametra na ovaj proces. Uz operaciju kristalizacije u kristalizatoru se provodi i operacija miješanja. Miješanje tijekom kristalizacijskog procesa ima višestruku ulogu. Na početku, ujednačavanja koncentracije prezasićene otopine, prije nego li započne nukleacija, a potom za pospješenje brzine prijenosa tijekom rasta nastalih kristala odnosno nukleusa. Učinkovitost miješanja umnogome ovisi u geometrijskim karakteristikama reaktorskog sustava, a posebno miješala.

U laboratorijskim ispitivanjima utjecaja miješanja na određeni proces eksperimenti se uglavnom provode u miješalicama „Rushtonovih“ dimenzija koje odgovaraju istraživanjima u manjem mjerilu unutar kojih se miješanje vrši jednim miješalom ($D/d_{\mathrm{T}}$=0.33, $C/D = 1$, $H/d_{\mathrm{T}} = 1$). U industriji reaktorski sustavi su većih dimenzija te dosežu do nekoliko desetaka $m^3$, pri čemu je stupac kapljevine mnogo veći od promjera reaktora što zahtijeva uvođenje drugog miješala na osovinu. Time hidrodinamička zbivanja unutar reaktora postaju znatno kompleksnija te je potreban pažljiv odabir procesnih parametara kako bi se uz prikladne geometrijske karakteristike kristalizatora dobio produkt željenih svojstava. U sustavu s dva miješala tok kapljevine rezultat je međudjelovanja tokova razvijenih od pojedinog miješala. Tokovi generirani od pojedinog miješala mogu se međusobno poništiti ili koherirati.

Ispitivanjima u ovom radu analiziran je utjecaj brzine vrtnje aksijanog turbinskog miješala s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45°(tzv. PBT) miješalo na rast kristala boraksa u kristalizatoru s dvama istovjetnim miješalima postavljenim na zajedničku osovinu. U industriji natrijev tetraborat dekahidrat se dobiva prekristalizacijom iz rude tinkala pri čemu se najčešće provodi postupk šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem.[28]

Kristalizacija se provodila u aparaturi prikazanoj na slici 10 čiji je osnovni dio predstavljao kristalizator ravnog dna, promjera $d_T$= 0.24 m, koji je sadržavao četiri razbijala virova standardnih dimenzija. Omjer visine stupca kapljevine i promjera posude iznosio je *D/H* =1,3. Miješanje se, kako je već navedeno provodilo dvama PBT miješalima na zajedničkoj osovini čija je udaljenost donjeg miješala od dana omjerom *C/D*=1, a međusobna udaljenost dvaju miješala dana omjerom *S/D*=1. Miješanje se provodilo uređajem Himmelstein and Co. koje je omogućavalo precizno podešavanje i mjerenje brzine vrtnje miješala.

Prije provedbe istraživanja provedena su i preliminarna istraživanja kojima je određeno stanje potpune suspenzije kristala teorijske mase i željene veličine. Minimalna brzina miješanja kojom se osigurava stanje potpune suspenzije - $N_{JS}$ određena je vizualnom Einenkel i Mersmannova metodom detaljno opisanom u poglavlju *2.1.2.* Kritična brzinu vrtnje trebalo je odredit kako bi se zadalo područje brzina miješala koje će osigurati stanje potpune suspenzija, a izbjeći pojavu aeracije u sustavu. Brzine vrtnje miješala u ovim ispitivanjima prikazane su u tablici 4, a u radu su dane omjerom omjera $N/N_{JS}$ koji je iznosio 1; 1,33; 1,67 i 2.

Svi eksperimenti započinjali su s pripremom otopine boraksa zasićene na 30˚C nakon čega je ista hlađena brzinom od 6°C $h^{-1}$ do temperature otopine od 14˚C. Detalji provedbe eksperimenta, te metoda i tehnike korištene za reguliranje temperature, te mjerenje koncentracije i veličine rastućih kristala opisani su poglavlju 2.1.2.

Tijekom ispitivanja utjecaja brzine vrtnje dvaju PBT miješala na proces šaržne kristalizacije boraksa mjerena je koncentracija matične otopine potenciometrijskom metodom. Promjena koncentracije pri primijenjenim brzinama vrtnje miješala prikazana je na slici 13 kao ovisnost koncentracije otopine o procesnom vremenu, t. Na istoj slici prikazana je i promjena topljivosti soli u procesnim vremenom, a uslijed hlađenja sustava. Iz dobivenih rezultata uočava se da je koncentracija otopine na početku procesa konstantna, a potom u svim slučajevima opada. S obzirom da je prezasićenost otopine pokretačka sila procesa kristalizacije, nastojalo se promjenu koncentracije s vremenom prikazati kao vremensku promjenu apsolutne prezasićenosti. Ona je pomoću izraza 2, određena iz vrijednosti koncentracije otopine i topljivosti soli, prikazanih na slici 13. Promjena prezasićenosti matične otopine prikazana je na slici 14 dijagramom ovisnosti $\Delta c$ o $t$.

Iz slike se uočava da je u pri svim brzinama vrtnje dvaju PBT miješala prisutan identičan oblik promjene prezasićenosti. Na početku prezasićenost raste linearno, dosegne maksimum te opada; prvo naglo potom umjerenije. Porast prezasićenosti nastao je u periodu u kojem je koncentracija otopine bila konstantna (slika 13) i ovisan je samo o koncentraciji otopine i topljivosti soli, te ne ovisi o uvjetima miješanja, što potvrđuju preklapanje vrijednosti $\Delta c$ za sve ispitivane omjere $N/N_{JS}$. Maksimalna vrijednost prezasićenosti, $\Delta c_{max}$, predstavlja zapravo širinu metastabilne zone, ali i uvjete temperature i prezasićenosti pri kojima je došlo do nukleacije. Naime, metastabilna zona, tj. područje prezasićenosti do $\Delta c_{max}$ predstavlja zonu u kojoj je mala vjerojatnost nukleacije. Njezina širina bitan je faktor za kinetiku nukleacije ali i rasta kristala. Tako je brzina nukleacije $B$n direktno proporcionalan vrijednosti $\Delta c_{max}$. Velike vrijednosti širine metastabine zone mogu potencijalno prouzročiti nastajanje velikog broja nukleusa, što pak može rezultirati produktom okarakteriziranim prisustvom velikog broja malih kristala. Iz slike 14 je jasno da se $\Delta c_{max}$ ne razlikuje značajno s porastom brzine vrtnje miješala. S druge strane, smanjenje prezasićenosti nakon maksimalno postignute vrijednosti postaje je izraženije što je veća brzina vrtnje miješala. Pad prezasićenosti posljedica je potrošnje koncentracije iona iz matične otopine na rast nastalih nukleusa, odnosno na ugradnju iona soli u rešetku rastućeg kristala. Iz prikazanih rezultata (slika 14) dalo bi se zaključiti da se s povećanjem brzine vrtnje PBT-PBT konfiguracije miješala u otopini dešava intenzivniji rast kristala s obzirom na izraženiju potrošnju prezasićenosti.

Kako bi se ispitao utjecaj omjera $N/N_{JS}$ korištenih miješala na rast kristala, nakon početka nukleacije u vremenskim razmacima provođeno je uzorkovanje suspenzije i granulometrijska analiza kristala mikroskopiranjem. kako je to detaljno opisano u poglavlju 2.1.2. Promjena veličine kristala tijekom vremena kristalizacije prikazana je na slikama 15 do 18 kao odnos linearne dužine kristala i vremena proteklog od nukleacije. Na prikazanim slikama se uočava da je pri svim ispitivanim brzinama vrtnje miješala na početku procesa rasta prisutno izraženo povećanje veličine kristala nakon čega slijedi umjereni porast ove veličine. Promjene linearne dužine kristala s vremenom se podijeliti u dva perioda. Prvi period slijedi nakon nukleacije, a okarakteriziran je značajnim povećanjem kristala. Zanimljivo je da se on odigrava istovremeno s naglim padom prezasićenosti. Dok se drugi period, period sporijeg rasta kristala, odigrava tijekom manje izraženog smanjenja prezasićenosti. Naime sporiji rast kristala u drugom periodu može se pripisati dužoj izloženosti rastućih kristala habanjima uslijed sudara kristal/kristal, kristal/miješalo,

kristal/stijenka. Usporedbom veličina kristala dobivenih pri različitim omjerima $N/N_{JS}$ može se uočit da intenzivniji porast veličine kristala s vremenom s povećanjem brzine miješanja. Unatoč potencijalno većem broju sudara kristal/ miješalo rast kristala je nadvladao utjecaj habanja. Inače habanje je posljedica sudara kristal/miješalo, kristal/kristal, kristal/mirujući dijelovi reaktora ali i trenja koje se javlja pri optjecanju rastućih kristala.[30] Međutim pad koncentracije je izraženiji od povećanja veličine kristala. Očito se smanjenje koncentracije nije događalo samo zbog rasta kristala nego i zbog na nastajanja i rasta sekundarnih nukleusa. Naime, krhotine manje od 100 μm nastale lomom kristala postaju sekundarni nukleusi te spontano rastu na račun prezasićenosti.

Iz prikazanih promjena linearnih dužina kristala tijekom procesnog vremena, uporabom izraza 4, za sve primijenjene omjere $N/N_{JS}$ izračunate su vrijednosti brzina linearnog rasta kristala $G_L$. Dobivene vrijednosti prikazane su na slici 21 i to kao funkcija apsolutne prezasićenosti izražene masenim udjelom. Iz prikazanog odnosa se uočava da se brzina linearnog rasta kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata smanjuje tijekom procesa sa smanjenjem prezasićenosti matične otopine. Takvo ponašanje uočava se pri svim ispitivanim uvjetima miješanja.

Nadalje se uočava da s povećanjem brzine vrtnje dvaju PBT miješala povećava brzina rasta kristala u cijelom prikazanom području prezasićenosti.

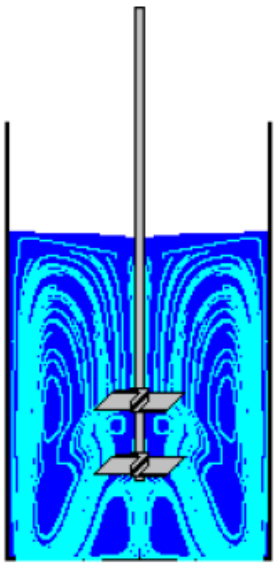
Način prikaza eksperimentalnih rezultata, kako je to urađeno na slici 21 u skladu je s općeprihvaćenim empirijskim izrazom za ukupnu brzinu linearnog rasta kristala:

$$G_L = k_R \Delta c^g \tag{9}$$

Navedeni izraz pogodan je za određivanje kinetičkih parametara rasta kristala. Konstanta rasta kristala prikazuje ovisnost rasta kristala o prezasićenosti otopine, dok koeficijent $g$ ukazuje na relativnu brzinu kristal/otopina.[31] Numeričke vrijednost ovih kinetičkih parametara dobivenih za brzinu rasta kristala boraksa pri različitim omjerima $N/N_{JS}$ prikazane su u tablici 5. Iz dobivenih podataka vidljivo je da parametar $g$ raste s porastom brzine vrtnje miješala, međutim njegova vrijednost nalazi se u području od 1 do 2 što je karakteristično za ovu vrstu soli. Vrijednosti $k_g$ rastu značajnije s porastom omjera $N/N_{JS}$.

Koeficijent $k_g$ ovisi o sastavu otopine i hidrodinamičkim uvjetima u sustavu, ali kako je u istraživanju uvijek korištena otopina istog sastava, promjena ovog parametra ovisi isključivo o brzinama vrtnje miješala.

Dobiveni rezultati posljedica su hidrodinamičkih uvjeta u kristalizatoru koji se mijenjaju s povećanjem brzine vrtnje miješala. U tu svrhu izvršena je simulacija toka kapljevine kojeg razvijaju dva PBT miješala u posudi zadanih geometrijskih omjera primjenom programa VisiMIX 2000 Turbulent. Dobivena simulacija prikazana je na slici 20. Iz simulacije se uočava da u sustavu s dvama PBT miješalima oba miješala razvijaju svoj karakteristično aksijalan tok s radijalnom komponentom. Naime miješalo zahvaća kapljevinu i odbacuje pod kutom ≈ 45°prema stijenci, odnosno donje miješalo prema kutu kojeg čine dno i stijenka reaktora. Potom odbačena kapljevina u oba slučaja struji uzlazno prema površini kapljevine, paralelno s osovinom (aksijalno). Porast brzine rasta kristala s porastom omjera $N/N_{JS}$ ukazuje na prisutnost međudjelovanja tokova dvaju PBT miješala. Ovdje se očito odigrava pozitivno međudjelovanje uslijed preklapanja tokova. Tok kojeg razvija gornje miješalo struji pod nagibom prema dnu, te se na tom putu susreće s tokom donjeg miješala koji uzlazi uz u smjeru površine. Na taj način je ojačan sveukupni tok kapljevine te se formira široki, jednocirkulacijski tok koji osigurava dobru izmiješanost unutar sustav. S povećanjem brzine vrtnje miješala povećava se opseg jednocirkulacijskog toka koji uzrokuje da je u sve većem volumenu unutar reaktora ostvaruju povoljni uvjeti za rast kristala.



***Slika 20.*** *Simulacija toka kapljevine u sustavu s dvama PBT miješalima*

# 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji s odnose na ispitivanje utjecaja brzine vrtnje dvaju PBT miješala na rast kristala dinatrijevog tetraborat dekahidrata, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Prije početka nukleacije prezasićenost matične otopine ovisi o topljivosti soli, i brzini hlađenja matične otopine, a ne ovisi o brzini vrtnje miješala. Međutim nakon nukleacije započinje smanjenja prezasićenosti koje je intenzivnije što su brzine vrtnje miješala veće.
- Smanjenje prezasićenosti matične otopine nakon nukleacije posljedica je rasta nastalih kristala ali i nastanka i rasta sekundarnih nukleusa,
- S povećanjem brzine vrtnje u sustavu su prisutne veće brzine rasta kristala u cijelom promatranom području prezasićenosti otopine.
- Konstanta brzine rasta kristala raste s porastom brzine vrtnje miješala u kazujući na povoljnije uvjete za prijenos tvari i energije tijekom procesa rasta kristala.
- U sustavu s dvama PBT miješalima dolazi do pozitivnog preklapanja tokova razvijenih od pojedinog miješala. Pozitivno preklapanje očituje se u poboljšanju uvjeta za rast kristala s porastom brzine vrtnje miješala.

# 5. LITERATURA

1. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1991, str. 875.
2. V. Logomerac, Boraks, u Tehnička enciklopedija, 2 svezak, Jugoslavenski leksikografski Zavod, Zagreb, 1966, str. 115.
3. URL: http://www.innvista.com/science/chemistry/elements/etymology-of-elements/ (13.05.2015.)
4. URL: http://www.galleries.com/minerals/carbonat/borax/borax.html
5. URL: http://www.borax.com/products1.html.
6. *A.Ceyhan, Ö. Sahin, A. N. Bulutcu*, Crystallization Kinetics of The Borax Decahydrate, J. Crystal Growth 300 (2007) 440-447
7. *J. l. Elbeyli*, utilization of industrial borax waste (BW) for Portland cement production, Turkis J. Eng. Env. Sci. 28 (2004) 281-287
8. *A. Mayerson*, Handbook of industrial crystallization, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str 1-218
9. URL:https://us.sagepub.com/sites/default/files/upm-binaries/23241_Chapter_1.pdf, (12.9.2014.)
10. *M. Akrap*, Studij utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, doktorska disertacija, 2010.
11. URL:http://www.unizg.hr/rektorova/upload_2009/zadnja%20inacica.doc (08.09.2016.)
12. *J. Ulrich, C. Striege*, Some Aspects of Importance of Metastabile Zone Width and Nucleation in Industrial Crystallizers, J. Crystal Growth **237-239** (2002) 2130-2135
13. *N. P. Rajesh et al.*, Effect of EDTA on the Metastabile Zone Width of ADP, J. Crystal Growth **213 (3-4)** (2002) 389-394
14. *D. Kralj*, Procesi taloženja – Poseban osvrt na kinetiku i mehanizme nastajanja metastabilnih čvrstih faza iz elektrolitnih otopina, Kem. Ind. **45 (1)** (1996) 3-26.
15. *J. W. Mullin*, Crystallization, 4$^{th}$ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str.86-403
16. URL: http://www.reference.iucr.org/dictionary/Miller_indices (24.01.2016.)

17. *N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow*, Mixing in Process Industries, Butterworths, London, 1985, str. 140 – 144.

18. *K. Rutherford, K. C. Lee, S. M. S. Mahmoudi, M. Yianneskis,* Hydrodynamic characeristicts od fual Rushton impeller stirred vessels, AICHE J. **42** (1996) 332-346.

19. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb, 2003, str. 120-134.

20. *C. Pan, J. Min, X. Liu, Z. Gao*, Investigation of fluid flow in a dual Rushton impeller stirred tank usig particle image velocimetry, Chin. J. Chem. Eng. 16 (2008) 693.

21. *K. S. M. S. Raghav Rao*, Critical Impeller Speed for Solid Suspension in Mechanically Agitated Contactors, J. B. Joshi, AICHE J. 34 (8) (1988) 1322.

22. *M. Bohnet, G. Neismark*, Distribution of Solids in Stirred Suspenzion, Ger. Chem. Eng. Sci. 3 (1980) 57.

23. *J. Y. Oldshue,* Fluid Mixing Tehnology, McGraw Hill Publication Co., New York, 1983., str. 94 - 124.

24. *N. Zwietering*, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chem. Eng. Sci. 8 (1958) 244.

25. *W. D. Einenkel, A. Mersmann*, The Agitator Speed for Particle Suspension, Verfahrenstehnik 11 (1977) 90.

26. *J. R. Bourne, R. N. Sharma*, Homogenous Particle Suspension in Propeller-agitated Flat Bottomed Tanks, Chem. Eng. I. 8 (1974) 243.

27. *A. Mersmann, M. Angerhofer, T. Gutwald, R. Sangl, S. Wang,* General Prediction of Median Crystal sizes, Sep. Sci. Technol. **2. (**1992**)** 85-97.

28. *R. Boncukcuoglu, M. M. Kocakerim i H. Ersahan*, Upgrading of the reactor waste obtained during borax production from tincal, Minerals Engineering, **12 (10)** (1999) 1275-1280

29. *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta* (ur.), Handbook of Industrial Mixing, John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2004, str. Xxxiv-xxxix

30. *A. Kaćunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, doktorska disertacija (2016) 226-227

31. *Z. Q. Yu, R. B. H. Tan, P. S. Chow,* Effect of operating conditions on agglomeration and habit of paracetamol crystals in anti-solvent crystallization, J. Cryst. Growth **279** (2005) 477-488.

# 6. SIMBOLI

$H$ Visina stupca kapljevine, m

$T$ Promjer posude, m

$B$ Širina razbijala virova, m

$b$ Brzina hlađenja otopine, °C $h^{-}s^{-1}$

$B_n$ brzina nukleacije, br, $m^{-3}$ $s^{-1}$

$c$ Udaljenost donjeg miješala od dna posude, m

$C$ Koncentracija, mol $dm^{-3}$

$c^*$ Topljivost, mol $dm^{-3}$

$Fr$ Froudova značajka

$F_{ZM}$ Sila zakretnog momenta, N m

$g$ gravitacijska konstanta, $m^3$ $kg^{-1}$ $s^{-2}$

$N$ Brzina vrtnje miješala, o. $min^{-1}$

$N_P$ Značajka snage miješanja

$Nt_m$ Bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije

$N_\Phi$ Značajka funkcije snage

$N_{JS}$ Brzina miješanja potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije, o. $min^{-1}$

$P$ Snaga miješanja, W

$Re$ Reynoldsova značajka

$s$ Udaljenost između miješala, m

$T^*$ Temperatura nukleacije, °C

$T_s$ Temperatura zasićenja otopine, °C

$W$ Širina lopatica, m

$x_{sr}$ Prosječna veličina kristala, m

$\alpha$ Kut između razbijala virova i dna kristalizatora

$\Delta c_{max}$ Maksimalno postignuto prezasićenje, mol $dm^{-3}$

$\Delta T_{max}$ maksimalno postignuto podhlađenje, °C

$\mu_L$ Viskoznost kapljevite faze, Pa s

$\rho_L$ Gustoća kapljevite faze, kg $m^{-3}$