

Utjecaj tokova u šaržnom kristalizadoru s dvama turbinskim sbt miješalima na širinu metastabilne zone boraksa

Meić-Sidić, Petra

Master's thesis / Diplomski 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:167:109374>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ TOKOVA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S DVAMA
TURBINSKIM SBT MIJEŠALIMA NA ŠIRINU METASTABILNE
ZONE BORAKSA**

DIPLOMSKI RAD

PETRA MEIĆ-SIDIĆ

Matični broj: 158

Split, rujan 2017.

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

**UTJECAJ TOKOVA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S DVAMA
TURBINSKIM SBT MIJEŠALIMA NA ŠIRINU METASTABILNE
ZONE BORAкса**

DIPLOMSKI RAD

PETRA MEIĆ-SIDIĆ

Matični broj: 158

Split, rujan 2017.

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

**INFLUENCE OF FLUID FLOW PATTERN IN DUAL SBT BATCH
CRYSTALLIZER ON METASTABLE ZONE WIDTH OF BORAKS**

DIPLOMA THESIS

PETRA MEIĆ-SIDIĆ

Parent number: 158

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta od 30.11.2016.
Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Antonija Čelan

UTJECAJ TOKOVA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S DVAMA TURBINSKIM SBT MIJEŠALIMA NA ŠIRINU METASTABILNE ZONE BORAKSA

Petra Meić-Sidić, 158

Sažetak: Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj tokova u šaržnom kristalizatoru s dvama turbinskim SBT miješalima na širinu metastabilne zone dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa). Proces se odvijao u kristalizatoru volumena 15 dm³ u kojem je omjer visine stupca matične otopine i promjera kristalizatora iznosio 1.3 što je zahtijevalo uvođenje drugog SBT miješala u sustav.

Detaljno je analiziran utjecaj pozicije dvaju SBT miješala na promjenu prezasićenosti i širinu metastabilne zone. Da bi se dobio potpuniji uvid u hidrodinamička zbivanja u ispitivanom sustavu, pri svim uvjetima miješanja je određeno i vrijeme homogenizacije te je vizualizirana struktura toka kapljevine fotografiranjem kao i simulacijom istih. Simulacija je izvršena uporabom računalnog programa *VisiMix Turbulent*. Korištene metoda vizualizacije su detaljno analizirane i uspoređivane.

Ispitivanjima je utvrđeno da širina metastabilne zone boraksa značajno ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u kristalizatoru. Vizualizaciju tokova neophodno je provoditi s dvije primjenjene tehnike. Naime, pri određenim „rubnim“ pozicijama miješala, računalni program *VisiMix Turbulent* ne ukazuje na deformacije tokova koje se pojavljuju u određenim djelovima kristalizatora, a koje definitivno utječu na širinu metastabilne zone boraksa.

Ključne riječi: miješanje, sustav s dvama miješalima, šaržna kristalizacija, boraks, tokovi fluida, širina metastabilne zone, vizualizacija tokova

Rad sadrži: 72 stranica, 43 slika, 11 tablica, 1 priloga, 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Maja Kliškić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - član
3. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić - član-mentor

Datum obrane: (20. rujna 2017.)

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD
DIPLOMA THESIS**

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology

Scientific area: Technical science

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21, november 30, 2016.

Mentor: Nenad Kuzmanić, PhD, full prof.

Technical assistance: Antonija Čelan, PhD.

**INFLUENCE OF FLUID FLOW PATTERN IN DUAL SBT BATCH CRYSTALLIZER ON
METSTABLE ZONE WIDTH**

Petra Meić-Sidić, 158

Abstract: The aim of this research was to examine the influence of fluid flow pattern in a SBT - dual impeller batch on the metastable zone width of disodium tetraborate decahydrate (borax). The process was carried out in a 15 dm³ volume crystallizer, in which the ratio of tank diameter to liquid height ratio was equal to 1.3. This aspect ratio required the use of a second impeller in the system which was mounted on the same shaft.

An impact of SBT – dual impeller configuration on supersaturation change during process time and metastable zone width was thoroughly analyzed. In order to gain a more complete insight into the hydrodynamics of the crystallizer, mixing time was determined and fluid flow pattern was visualized by photographing and by simulating. Simulation was performed using the VisiMix Turbulent computer program. Also, used visualization methods of fluid flow pattern were specifically analyzed and compared.

Experimental results have shown that the metastable zone width of borax depends significantly on hydrodynamic conditions in the crystallizer. Fluid flow pattern visualization is necessary to implement two applied techniques. Specifically, at a certain "border" positions in dual impeller system, VisiMix Turbulent computer program did not point to deformations in the flow occurred in certain parts of the crystallizer, which definitely affect the metastable zone width of borax.

Keywords: mixing, dual impeller system, batch crystallization, borax, fluid flow pattern, metastable zone width, flow visualization

Thesis contains: 72 pages, 43 figures, 11 tables, 1 supplements, 27 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Maja Kliškić - PhD, full prof.	chair person
2. Sandra Svilović - PhD, associate prof.	member
3. Nenad Kuzmanić – PhD, full prof.	supervisor

Defence date: (September 20, 2017.)

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

Diplomski rad je izrađen u razdoblju od 8.5. do 15.7.2017. godine u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nenada Kuzmanića.

Dio rada koji se odnosi na simulacije tokova primjenom računalnog programa VisiMix Turbulent izrađen je u Pliva Hrvatska d.o.o. Zagreb. Pri izradi ovog rada aktivno je sudjelovala i dr. sc. Antonija Čelan, poslijedoktorandica u istom Zavodu.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću na savjetima i stručnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Također zahvaljujem asistentici dr. sc. Antoniji Čelan na pomoći pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada kao i dr. sc. Franji Joviću iz Pliva d.o.o. Zagreb koji nam je ustupio program VisiMix Turbulent.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci tijekom školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Izvršiti šaržnu kristalizaciju dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja uz uporabu dvaju turbinskih SBT miješala postavljenih na zajedničku osovinu.
2. Ispitati utjecaj udaljenosti donjeg SBT miješala od dna kristalizatora na prezasićenost matične otopine boraksa i na širinu metastabilne zone.
3. Sagledati utjecaj udaljenosti donjeg SBT miješala od dna šaržnog kristalizatora na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije.
4. Izvršiti vizualizaciju tokova matične otopine boraksa fotografiranjem i simulacijom pri različitim udaljenostima donjeg SBT miješala od dna šaržnog kristalizatora.
5. Analizirati promjene prezasićenosti i širine metastabilnih zona za različite međusobne udaljenosti dvaju SBT miješala.
6. Sagledati utjecaj međusobne udaljenosti dvaju SBT miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije.
7. Izvršiti vizualizaciju tokova matične otopine boraksa fotografiranjem i simulacijom pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju SBT miješala.
8. Analizirati i usporediti primijenjene tehnike vizualizacije tokova koje razvijaju dva SBT miješala u korištenom kristalizatoru.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj tokova u šaržnom kristalizatoru s dvama turbinskim SBT miješalima na širinu metastabilne zone dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa). Proces se odvijao u kristalizatoru volumena 15 dm^3 u kojem je omjer visine stupca matične otopine i promjera kristalizatora iznosio 1.3 što je zahtijevalo uvođenje drugog SBT miješala u sustav.

Detaljno je analiziran utjecaj pozicije dvaju SBT miješala na promjenu prezasićenosti i širinu metastabilne zone. Da bi se dobio potpuniji uvid u hidrodinamička zbivanja u ispitivanom sustavu, pri svim uvjetima miješanja je određeno i vrijeme homogenizacije te je vizualizirana struktura toka kapljevine fotografiranjem kao i simulacijom istih. Simulacija je izvršena uporabom računalnog programa *VisiMix Turbulent*. Korištene metoda vizualizacije su detaljno analizirane i uspoređivane.

Ispitivanjima je utvrđeno da širina metastabilne zone boraksa značajno ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u kristalizator. Vizualizaciju tokova neophodno je provoditi s dvije primjenjene tehnike. Naime, pri određenim „rubnim“ pozicijama miješala, računalni program *VisiMix Turbulent* ne ukazuje na deformacije tokova koje se pojavljuju u određenim djelovima kristalizatora, a koje definitivno utječu na širinu metastabilne zone boraksa.

Ključne riječi: miješanje, sustav s dvama miješalima, šaržna kristalizacija, boraks, tokovi fluida, širina metastabilne zone, vizualizacija tokova

SUMMARY

The aim of this research was to examine the influence of fluid flow pattern in a SBT - dual impeller batch on the metastable zone width of disodium tetraborate decahydrate (borax). The process was carried out in a 15 dm³ volume crystallizer, in which the ratio of tank diameter to liquid height ratio was equal to 1.3. This aspect ratio required the use of a second impeller in the system which was mounted on the same shaft.

An impact of SBT – dual impeller configuration on supersaturation change during process time and metastable zone width was thoroughly analyzed. In order to gain a more complete insight into the hydrodynamics of the crystallizer, mixing time was determined and fluid flow pattern was visualized by photographing and by simulating. Simulation was performed using the *VisiMix Turbulent* computer program. Also, used visualization methods of fluid flow pattern were specifically analyzed and compared.

Experimental results have shown that the metastable zone width of borax depends significantly on hydrodynamic conditions in the crystallizer. Fluid flow pattern visualization is necessary to implement two applied techniques. Specifically, at a certain "border" positions in dual impeller system, *VisiMix Turbulent* computer program did not point to deformations in the flow occurred in certain parts of the crystallizer, which definitely affect the metastable zone width of borax.

Keywords: mixing, dual impeller system, batch crystallization, borax, fluid flow pattern, metastable zone width, flow visualization

SADRŽAJ

UVOD.....	I
1. OPĆI DIO.....	0
1.1. MIJEŠANJE U PROCESNOM INŽENJERSTVU	1
1.1.1. Provedba operacije mehaničkog miješanja kapljevine	3
1.1.2. Stupanj homogenosti i vrijeme homogenizacije	7
1.1.3. Miješanje u sustavima s dvama miješalima	11
1.1.4. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje)	13
1.2. KRISTALIZACIJA.....	16
1.2.1. Nukleacija.....	20
1.2.2. Rast kristala	24
1.2.3. Starenje taloga	27
1.3. BORAKS.....	28
2. EKSPERIMENTALNI DIO	30
2.1. METODOLOGIJA.....	31
2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta	31
2.1.2. Provedba eksperimenta	34
2.2. REZULTATI RADA	40
2.2.1. Promjena prezasićenosti matične otopine boraksa i širine metastabilnih zona pri različitim udaljenostima donjeg SBT miješala od dna kristalizatora	40
2.2.2. Utjecaj udaljenosti donjeg SBT miješala od dna šaržnog kristalizatora na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije	42
2.2.3. Analiza tokova kapljevine u kristalizatoru s dvama SBT miješalima primjenom računalnog programa VisiMix Turbulent	44
2.2.4. Vizualizacija tokova matične otopine boraksa pri različitim udaljenostima donjeg SBT miješala od dna šaržnog kristalizatora	51
2.2.5. Promjena prezasićenosti matične otopine boraksa i širine metastabilnih zona pri različitim udaljenostima između dvaju SBT miješala	56
2.2.6. Utjecaj udaljenosti između dvaju SBT miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije.....	58
2.2.7. Vizualizacija tokova matične otopine boraksa pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju SBT miješala	60

3. RASPRAVA	65
4. ZAKLJUČAK	73
5. LITERATURA	76
6. PRILOZI	79
6.1. Simboli	80

UVOD

Kristalizacija je jedan od osnovnih fizičkih separacijskih procesa u kemijskoj industriji u kojem se čvrsta faza izdvaja iz plinovite, kapljevite ili čvrste faze u kristalnoj formi. Razlog široke uporabe ovog procesa je taj što se može odvijati pri relativno niskim temperaturama, uz nisku potrošnju energije, a pritom je dobiveni produkt izrazito velike čistoće.

Proces kristalizacije se odvija kroz nekoliko faza, a razvojem eksperimentalnih tehnika omogućeno je daljnje proučavanje karakteristika pojedinih faza. Kristalizacija se vrlo često provodi šaržnim postupkom. Osnovne prednosti tog postupka su njegova relativna jednostavnost, prilagodljivost te lako održavanje. Pomoću eksperimenata u šaržnom kristalizatoru može se dobiti veliki broj operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu.

U ovom radu provodit će se kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja uz uporabu dvaju radijalnih turbinskih miješala smještenih na istoj osovini. Boraks je bijela kristalična sol koja spada u klasu karbonata, a koristi se kao sastojak u industriji deterdženata i kozmetike, kao dodatak fungicidima, insekticidima, herbicidima, dezinfekcijskim sredstvima. U industrijskim postrojenjima koristi se i kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti itd.

Općenito, utjecaj miješanja kod procesa kristalizacije se često minorizira i njegov učinak se promatra isključivo kroz oblik i raspodjelu veličina čestica finalnog produkta. No miješanje ima mnogo značajniju ulogu. Ono utječe gotovo na svaki segment kristalizacijskog procesa pa samim time i na konačan produkt procesa. Stoga je potrebno mnogo ozbiljnije pristupiti primjeni miješanja prilikom provođenja kristalizacije.

U ovom radu šaržna kristalizacija boraksa provodila se pri različitim pozicijama dvaju SBT miješala koja su smještena na istoj osovini. Cilj rada je sagledati kako tokovi koje razvijaju ta dva miješala, smještena na različitim pozicijama u reaktoru, utječu na promjenu prezasićenosti matične otopine, širinu metastabilne zone i bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije. Također je izvršena vizualizacija tokova matične otopine i uspoređene su tehnike koje su pri tom korištene. Iz dobivenih rezultata će se pokušati zaključiti kako razvijeni tokovi u sustavu s dvama SBT miješalima izgledaju, dolazi li do njihove interakcije i/ili deformacije, odnosno kako oni utječu na gore navedene veličine, prije svega na širinu metastabilne zone boraksa.

1. OPĆI DIO

1.1. MIJEŠANJE U PROCESNOM INŽENJERSTVU

Miješanje se u procesnom inženjerstvu primjenjuje kada se u određenoj količini materijala želi uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu te ukoliko se želi ubrzati kemijska reakcija u sustavu, odnosno pospješiti prijenos tvari i energije. Ovisno o broju prisutnih faza, miješanje se može provoditi u jednofaznim ili višefaznim sustavima.

Miješanje u jednofaznom sustavu podrazumijeva homogenizaciju mješljivih kapljevina. Međutim i ovako relativno jednostavni sustavi postaju složeniji ukoliko se miješaju dvije kapljevine s velikom razlikom u viskoznosti ili ukoliko se miješaju newtonovska i nenewtonovska kapljevina¹. Kod nemješljivih kapljevina upravo će operacija miješanja biti odgovorna za uspostavu pogodnih uvjeta za prijenos tvari i energije, no u tom slučaju se već govori o miješanju u višefaznom sustavu. Prestankom mehaničkog djelovanja nastupit će ponovno razdvajanje faza i znatno će se smanjiti međufazna površina.

Ovisno o prisutnim fazama, kod višefaznih sustava, razlikuje se nekoliko tipova miješanja. U sustavima plinovito/kapljevito provodi se kontaktiranje plina i kapljevine na način da se kapljevina uzgibava kako bi se omogućilo dispergiranje mjehurića plina unutar kontinuirane kapljevite faze. Miješanje koje se provodi u sustavima čvrsto/kapljevito za cilj ima spriječiti stvaranje nakupina čvrstih čestica, odnosno njihovo taloženje ili pak plutanje. Ono se još naziva i suspendiranje. Miješanje u trofaznim sustavima (plinovito/čvrsto/kapljevito) je nedovoljno ispitano područje i danas predstavlja veliki interes znanstvenih istraživanja.

Ovisno o režimu strujanja u kojem se odvija, miješanje može biti laminarno ili turbulentno². Laminarni režim strujanja javlja se pri nižim brzinama i obično je prisutan kod vrlo viskoznih kapljevina. U ovakvom sustavu se molekule kreću u pravilnim paralelnim slojevima koji se međusobno ne miješaju, a sile inercije brzo nestaju. Radi toga, kako bi se postiglo adekvatno gibanje ukupne mase, potrebno je rotirajući radni element (miješalo) postaviti tako da zaposjedne što veći dio posude. Na taj način, obzirom na povećanu kontaktnu površinu miješalo-fluid, doći će do smanjenja gradijenta koncentracije uslijed molekularne difuzije. Međutim, u većini praktičnih slučajeva viskoznost kapljevine koja se miješa je manja od 10 mPas te je tok ukupne mase

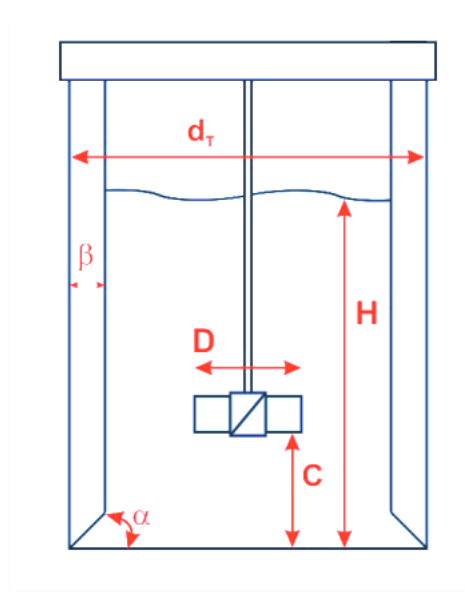
kapljevine uzrokovan rotacijom miješala u posudi za miješanje turbulentnog karaktera. U takvim sustavima se slojevitost, koja je prisutna kod laminarnog strujanja gubi, a gibanje fluida postaje kaotično zbog čega su prijenos topline i količine gibanja poboljšani³. Prisutne inercijske sile koje prevladavaju u tim uvjetima omogućuju cirkulaciju kapljevine u posudi, a maksimalna vrtložna difuzija postiže se neposredno uz samo miješalo.

Glavna osobina turbulentnog toka je postojanje hijerarhijski organiziranog vrtloga koji se razlikuje u duljinskim i vremenskim skalama preko nekoliko redova veličine. Dakle, miješanje se u masi kapljevine istovremeno odvija u tri mjerila turbulencije: makro, mezo i mikro mjerilu⁴. Ona su usko vezana uz mehanizme kojima se odvija miješanja u kapljevini, a od mehanizama razlikujemo: distribuciju, disperziju i difuziju.

1.1.1. Provedba operacije mehaničkog miješanja kapljevina

Uspješnost provedbe operacije miješanja kapljevina ovisi o nekoliko osnovnih čimbenika. Na prvom mjestu je oblik posude u kojoj se provodi miješanje. Geometrija posude, dimenzije i konfiguracija mogu znatno utjecati na izbor miješala i učinkovitost miješanja⁵.

Standardom za provođenje mehaničkog miješanja kapljevina se smatra konfiguracija „Rustonovih“ dimenzija (*slika 1*) u kojoj se miješanje vrši jednim miješalom. Prema tom standardu visina stupca kapljevine jednaka je promjeru posude za miješanje ($H = d_T$), promjer miješala jednak je trećini promjera posude ($D/d_T = 1/3$), a posuda sadrži četiri razbijala virova definiranih dimenzija ($\beta/d_T = 1/10$; $\alpha = 45^\circ$).

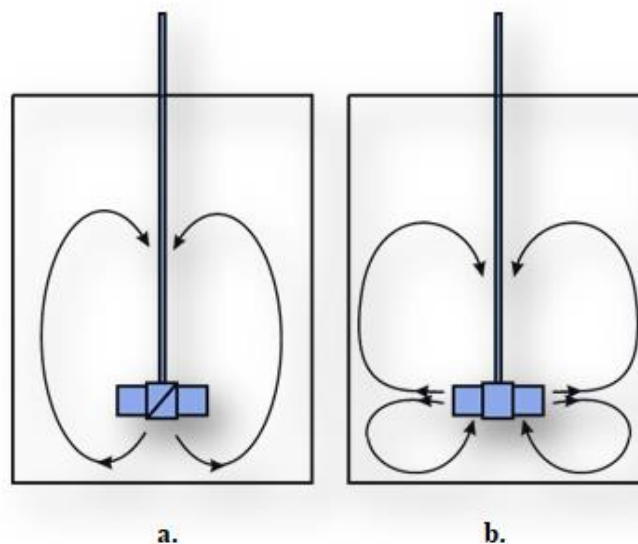


Slika 1. Standardna (Rushtonova) konfiguracija miješalice.

Također, od velike važnosti je i izbor miješala. U posudi se mogu, ovisno o primijenjenom miješalu, razviti različiti tokovi kapljevine. Turbinska miješala s nagnutim lopaticama uzrokuju aksijalno, a turbinska miješala s ravnim lopaticama radijalno strujanje kapljevine (*slika 2*).

Aksijalan tok kapljevine je paralelan s osovinom. Naime, dio mase kapljevine struji niz osovinu miješala, dok uzlazni dio struji uz stjenku posude. Miješala koja generiraju ovakav tip toka se uglavnom koriste u sustavima u kojima je potrebno ostvariti intenzivnu cirkulaciju kapljevine i/ili suspendirati čestice u kapljevini⁶.

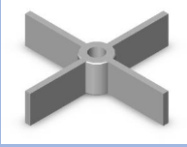
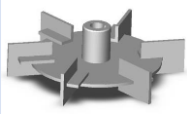
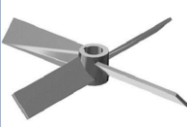


Miješala s radijalnom dobavom “izbacuju“ kapljevinu velikom brzinom prema zidu posude za miješanje pri čemu se tok dijeli na dvije struje. Jedan dio kapljevine struji prema površini, dok drugi ima smjer prema dnu posude, odakle dopijevaju u os vrtnje. U toku kapljevine kojeg generira radijalno miješalo, vrlo su izražene smične sile te se ovaj tip miješala često koristi za miješanje nemješljivih kapljevina⁷.



Slika 2. Dva osnovna tipa cirkulacije fluida u posudi za miješanje: aksijalni (a) i radijalni tok (b).

Aksijalnim i radijalnim gibanjem mase kapljevine odvija se takozvano makroskopsko miješanje. Unutar mase kapljevine istodobno se provodi miješanje na mikroskopskoj razini, kao posljedica turbulencije proizvedene djelovanjem miješala i razbijala virova. Makroskopsko miješanje je bitno za dobivanje homogenih smjesa mješljivih kapljevina, a mikroskopsko je odlučujuće za prijenosne pojave kontrolirane unutarnjim trenjem kapljevine. Izbor tipa miješala ovisi prvenstveno o vrsti procesa, veličini posude i viskoznosti sustava u kojem se provodi operacija miješanja. Osnovni tipovi miješala prikazani su u *tablici 1*.

Tablica 1. 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

Određivanje utroška snage za pogon miješala, tzv. *snaga miješanja*, P [W], jedan je od osnovnih parametara pri odabiru uređaja za miješanje

Eksperimentalno je utvrđeno da snaga miješanja ovisi o brzini miješala, N , promjeru miješala, D , gustoći kapljevine, ρ_L , viskoznosti kapljevine μ_L i gravitacijskoj akceleraciji, g :

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

Primjenom dimenzijske analize dolazi se do izraza:

$$\phi = \frac{N_p}{Fr^n} = K \cdot Re_m^a \quad (2)$$

gdje je:

ϕ - funkcija snage,

$$N_p = \frac{P}{D^5 N^3 \rho_L} - \text{značajka snage (modificiranu Eulerova značajka),}$$

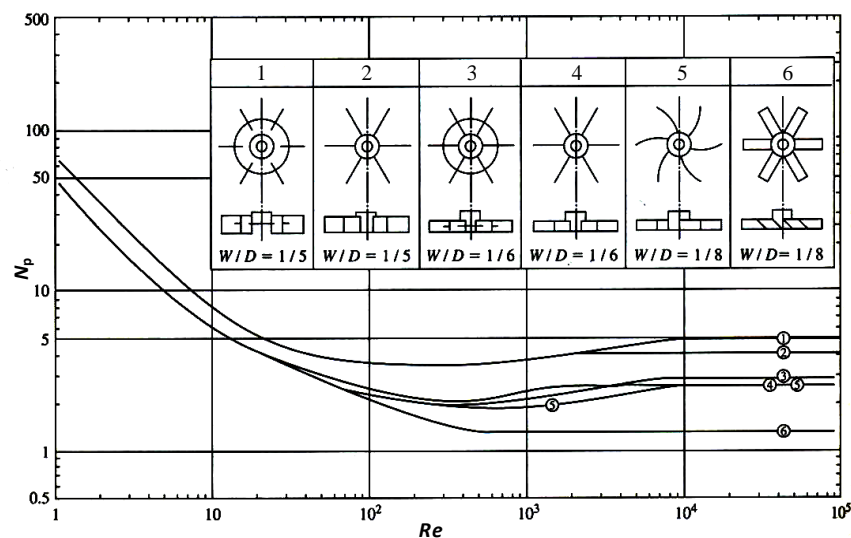
$$Re_m = \frac{D^2 N \rho_L}{\mu_L} - \text{modificirana Reynoldsova značajka,}$$

$$Fr = \frac{DN^2}{g} - \text{modificirana Froudova značajka,}$$

K - konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava,

$n = (a - \log b)/b$, pri čemu su a i b konstante karakteristične za svaki tip miješala.

Izrazi (2) može se grafički prikazati pomoću tzv. „krivulje snage“ prikazane na slici 3.



Slika 3. Krivulja snage.

Svakoj geometrijskoj konfiguraciji, svakom tipu i obliku miješala pripada odgovarajuća krivulja snage. Ako se u literaturi ne može pronaći krivulja koja odgovara geometrijskoj konfiguraciji miješalo-miješalica i/ili tipu miješala tada treba provesti eksperimentalna mjerenja i odrediti krivulju za tu konfiguraciju.

1.1.2. Stupanj homogenosti i vrijeme homogenizacije

Vrijeme homogenizacije (*eng. mixing time*) predstavlja vrlo važan parametar prilikom odabira odgovarajuće konfiguracije sustava za miješanje. Općenito, vrijeme homogenizacije, t_m [s], definira se kao vrijeme potrebno da se u nekoj količini materijala postigne željeni stupanj homogenosti smjese koja se miješa⁸.

Odstupanje od idealne izmiješanosti sustava može se prikazati uz pomoć stupnja homogenosti :

$$U(t) = 1 - \frac{[\Delta C(t)]_{max}}{[\Delta C^{(+)}]_{max}} \quad (3)$$

gdje je $U(t)$ stupanj homogenosti, a ΔC odstupanje od prosječne koncentracije.

Stupanj homogenosti obično se ponaša kao eksponencijalna funkcija pa izraz (3) poprima sljedeći oblik:

$$U(t) = 1 - e^{-k_m t_m} \quad (4)$$

gdje je k_m konstanta vremena homogenizacije [s^{-1}].

Vrijeme homogenizacije, t_m može se iz izraza (4) odrediti kao:

$$t_m = \frac{-\ln(1-U)}{k_m} \quad (5)$$

Eksperimentalno je utvrđeno da je vrijeme homogenizacije funkcija sljedećih parametara:

$$t_m = f(\rho, \mu, N, g, \text{geometrija sustava}) \quad (6)$$

Provođenjem dimenzijske analize, uvodi se bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije (Nt_m), a izraz (6) poprima oblik:

$$Nt_m = f\left(\frac{D^2 N \rho}{\mu}, \frac{DN^2}{g}, \frac{T}{D}, \text{ostali geometrijski omjeri}\right) \quad (7)$$

gdje je:

$\frac{D^2 N \rho}{\mu}$ - modificirana Reynoldsova značajka u kojoj je karakteristična dimenzija promjer miješala, a kao brzina figurira obodna brzina ($\omega = \pi ND$),

$\frac{DN^2}{g}$ - modificirana Froudova značajka, jednaka omjeru sile inercije i sile gravitacije.

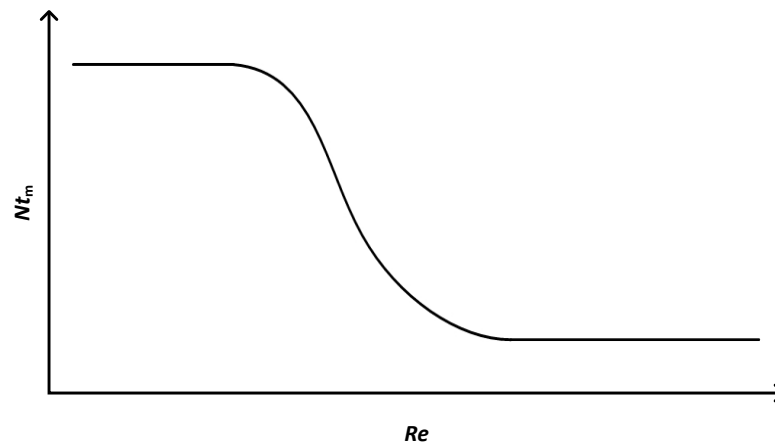
Stoga se izraz (7) možemo prikazati u obliku:

$$Nt_m = f(Re, Fr, \text{geometrijski omjeri}) \quad (8)$$

Ako u sustavu ne dolazi do stvaranja virova, utjecaj gravitacije kao i Froudove značajke se mogu zanemariti te će u tom slučaju bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije ovisiti samo o geometriji sustava i Reynoldsvoj značajci:

$$Nt_m = K \cdot Re_m^a \quad (9)$$

Opća krivulja ovisnosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije o Reynoldsvoj značajci prikazana je na slici 4.



Slika 4. Opća krivulja ovisnosti bezdimenzijskog vremena homogenizacije o Reynoldsovoj značajci.

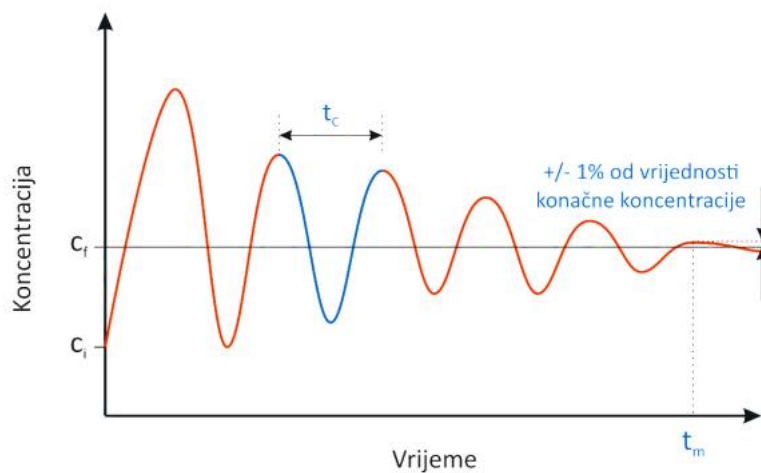
Bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije poprima konstantne vrijednosti kod izrazito laminarnih i izrazito turbulentnih strujanja kapljevine. U tim područjima bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije ne ovisi o *Reynoldsovoj značajci* već isključivo o geometriji sustava.

U turbulentnim uvjetima Nt_m ovisi o geometrijskim karakteristikama te o hidrauličkim parametrima sustava u kojima se provodi miješanje te su za to područje izvedeni i empirijski izrazi koji navedene veličine dovode u korelaciju s bezdimenzijskim vremenom homogenizacije⁹.

Za određivanje vremena homogenizacije postoji niz različitih metoda kao što su:

- metoda kiselo-bazne reakcije,
- konduktometrijska metoda,
- potenciometrijska metoda,
- metoda temperaturne varijacije,
- metoda variranja indeksa loma...

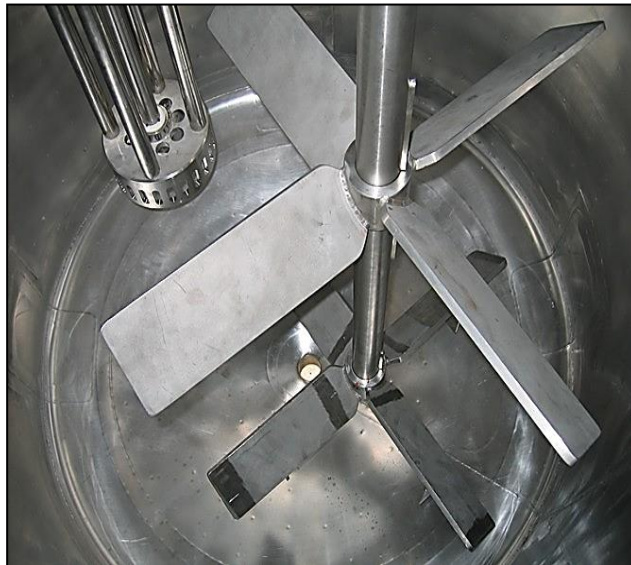
Svim metodama zajedničko je to da se provode uz injektiranje izvjesne količine traseru u sustav čije se miješanje promatra. Traser mora imati gustoću i viskoznost sličnu onoj koju ima kapljevina koja se miješa. Uvođenje traseru uvjetuje promjenu nekog od specifičnih svojstava kontinuirane faze (pH, potencijal, električna provodnost, indeks loma i sl.) Uz pomoć pogodnog detektora, koji se postavlja na određenu poziciju, prati se vremenska promjena koju uzrokuje traser u sustavu. Precizno određivanje kriterija za početnu i završnu točku mjerenja osnovni je preduvjet za uspješno određivanje vremena homogenizacije (slika 5).



Slika 5. Određivanje vremena homogenizacije.

1.1.3. Miješanje u sustavima s dvama miješalima

Reaktori s više miješala koja se nalaze na zajedničkoj osovini vrlo su često korištena u kemijskoj, biotehnološkoj, prehrambenoj, farmaceutskoj te ostalim srodnim industrijama u kojima se primjenjuje operacija miješanja (*slika 6*).

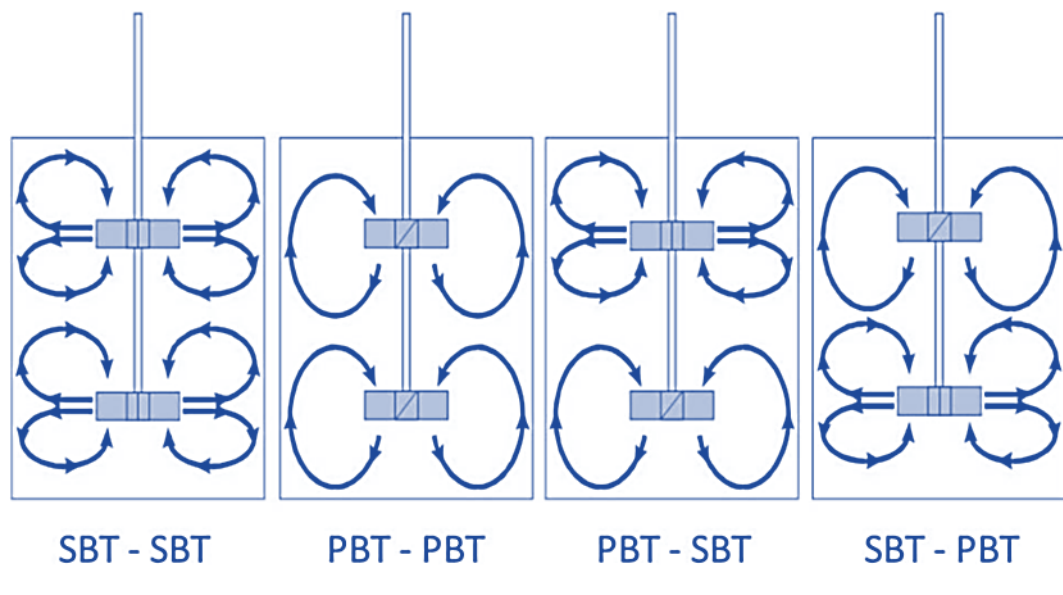


Slika 6. Industrijski reaktor s više miješala.

U usporedbi sa sustavima s jednim miješalom, s hidrodinamičkog stanovišta, sustavi s dvama miješalima su mnogo kompleksniji. Te sustave karakterizira „nestandardni“ odnos visine stupca kapljevine, H [m], i promjera posude, d_T [m], čije vrijednosti prelaze jedan, $H/d_T > 1$. Prema izrazu (10) može se izračunati broj miješala, n_M , koji je potrebno uvesti u reaktor promjera d_T i visine stupca kapljevine H ¹⁰.

$$\frac{H-d_T}{d_T} > n_m > \frac{H-2d_T}{2d_T} \quad (10)$$

Uvođenjem drugog miješala u sustav, hidrodinamička slika reaktorskog prostora bitno se mijenja (slika 7). Ovisno o tipu te poziciji korištenih miješala, može doći do snažne interakcije tokova razvijenih od pojedinog miješala. Pri tom se mogu razviti tri tipa stabilnih tokova: paralelni, interferentni i divergentni tok. Navedeni tokovi prikazani su na slici 8.

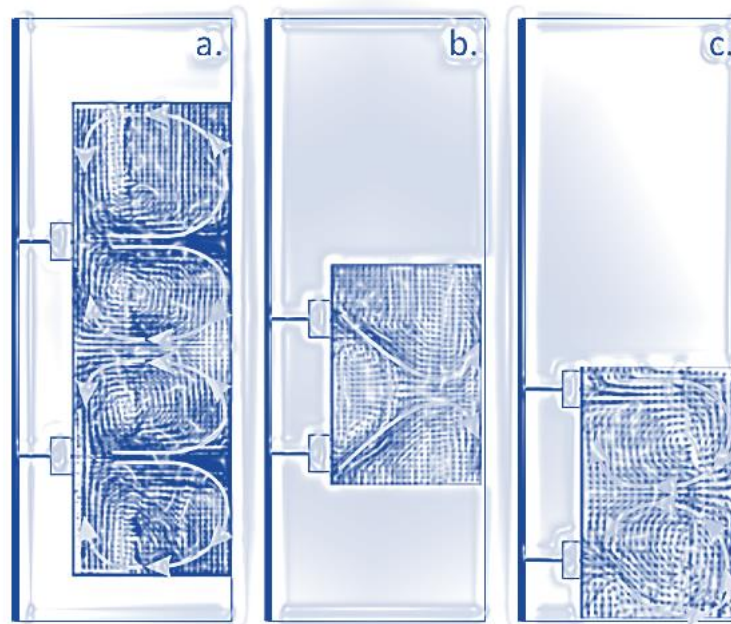


Slika 7. Tokovi kapljevine u sustavu s dva miješala.

Paralelni tok se javlja kada je udaljenost između dva miješala veća od njihova promjera i pri tom su tokovi koji generiraju miješanje potpuno neovisni jedan o drugome.

Interferentni tok se pojavljuje kada je međusobna udaljenost dvaju miješala manja od njihovog promjera te u prostoru između miješala dolazi do intenzivne interakcije tokova razvijenih od pojedinog miješala.

Divergentni tok se razvija kada je udaljenost donjeg miješala od dna posude manja od njegova promjera, dok je međusobna udaljenost dvaju miješala jednaka njihovom promjeru. Tada se tok donjeg miješala ne uspijeva potpuno razviti zbog blizine dna posude, a istovremeno je njegov utjecaj na tok gornjeg miješala vrlo slab.



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

Pored ova tri navedena stabilna toka, u sustavu se, ovisno o položaju miješala u reaktoru, mogu pojaviti različiti tipovi nestabilnih tokova.

1.1.4. Miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje)

Postupak suspendiranja čvrstih čestica u kapljevitoj fazi sastavni je dio mnogih operacija koje imaju izuzetan značaj u kemijskoj industriji. Tipični primjeri takvih operacija su kristalizacija, precipitacija, zatim procesi otapanja, suspendiranja ion-izmjenjivačkih smola, polimerizacija, biofermentacija, heterogeni katalitički procesi, itd. Čvrsta faza, dakle može biti prisutna u sustavu kao element koji ne sudjeluje direktno u reakciji (npr. katalizator), ali isto tako postoji cijeli niz operacija u kojima su čvrste čestice direktno podvrgnute određenim fizikalnim i/ili kemijskim promjenama¹¹.

Općenito, postupak suspendiranja čvrstih čestica u kapljevini primjenjuje se u slučajevima kada se želi ubrzati određena kemijska reakcija između faza (proces u kojima je dominantan prijenos tvari), zatim kada se želi pospješiti proces otapanja ili pak nastajanja određenog produkta, te postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u određenom sustavu. Najčešće se miješaju suspenzije relativno niskih koncentracija čvrste faze, koje imaju zanemarujući efekt na viskoznost fluida⁵. Stoga se stabilnost čestica ne ugrožava uzgibavanjem.

Premda se pri suspendiranju primjenjuju miješalice raznih geometrija, ipak se najučinkovitijom pokazala konfiguracija poznata kao Rashtonova. Visina stupca kapljevine tu je jednaka promjeru posude za miješanje ($H = d_T$), a posuda sadrži četiri razbijala virova. Kao miješala koriste se oni tipovi koji uzrokuju aksijalni tok kapljevine ostvarujući pri tome dobru cirkulaciju suspenzije unutar posude. Promjer miješala koji se preporuča pri suspendiranju jednak je 1/3 promjera posude za miješanje.

Sagledavajući osnovne karakteristike stanja u kojima se mogu nalaziti suspendirane čestice obično se razlikuju^{12,13}:

- stanje nepotpune suspenzije
- stanje potpune suspenzije
- stanje intermedijalne suspenzije
- stanje homogene suspenzije

Stanje nepotpune suspenzije karakterizira prisutnost mirujućih nakupina, ili pak nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje ili ukoliko su čestice plutajuće, na površini kontinuirane faze. Sadržaj tih nakupina ne raste s vremenom¹⁴.

Stanje potpune suspenzije postiže se u trenutku kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude, a plutajuće uklonjene s površine kontinuirane faze, te kada se jedne i druge nalaze u stanju gibanja. Pri tome ni jedna čestica ne ostaje duže od nekoliko sekunda na dnu posude, odnosno na površini kapljevine. To stanje odgovara brzini miješanja N_{JS} (eng. *just suspended*) pri kojoj je cjelokupna površina čestica u kontaktu s kapljevnom. Stoga je ovo stanje naročito važno kod operacija u kojima je prisutan prijenos tvari. Eksperimentalno je utvrđeno da brzina prijenosa tvari u sustavima

čvrsto/kapljevito raste relativno brzo s porastom brzine miješanja, ali samo do točke kada se postiže stanje potpune suspenzije. Za određivanje stanja potpune suspenzije najčešće se koriste tzv. vizualne metode.

Zwietering¹⁵ smatra da se stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica kod brzine miješanja pri kojoj ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. Nedostatak ovog kriterija je njegovo ograničenje na promatranje samo dna posude, bez utvrđivanja stanja u ostalim dijelovima posude. Stoga Einckel i Mersmann¹⁶ predlažu metodu mjerenja visine suspendiranog sloja tj. visine međupovršine kapljevina/suspenzija. U ovom slučaju stanje potpune suspenzije postignuto je ako je visina međupovršine jednaka $0.9H$. Joosten i suradnici¹⁷ definiraju stanje potpune suspenzije za plutajuće čestice. Smatraju da ono nastupa kada su nakupine plutajućih čestica na površini kapljevine uklonjene, odnosno razbijene.

Ukoliko se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu posude, a plutajuće na površini kontinuirane faze, čak ni u onom kratkom periodu predviđenom za stanje potpune suspenzije, tada se govori o stanju intermedijalne suspenzije. U praksi se takvi uvjeti obično zahtijevaju kod onih procesa gdje postoji izražena mogućnost aglomeracije čestica (npr. polimerizacijski procesi).

Stanje homogene suspenzije postignuto je kada su koncentracija čvrstih čestica i raspodjela veličina tih čestica konstantne u cijelom prostoru posude za miješanje. Brzina miješanja N_{JH} , potrebna da bi se to stanje postiglo, znatno je veća od N_{JS} , pa je stoga i utrošena snaga veća. Dakle radi se o jednom graničnom stanju koje je u biti vrlo teško realizirati. Stanje homogene suspenzije (ili pak stanje vrlo blizu tome) zahtijeva se obično kod kontinuiranih procesa gdje koncentracija i raspodjela veličine čestica u miješalici i izlaznom toku mora biti ista.

1.2. KRISTALIZACIJA

Kristalizacija je proces u kojem se čvrsta faza izdvaja iz plinovite, kapljevite ili čvrste faze u kristalnoj formi i predstavlja jedan od osnovnih fizički separacijskih procesa u kemijskoj procesnoj industriji. Izdvajanje čvrste tvari ovisi o kemijskom potencijalu čvrste faze koji mora biti manji od kemijskog potencijala iste tvari u otopljenom obliku. Kada su potencijali određene tvari u čvrstom i otopljenom obliku jednaki onda je otopina zasićena. Proces kristalizacije započinje kada se sustav dovede do stanja prezasićenosti, pri čemu dolazi do izdvajanja čvrste faze. Prezasićenost je stoga pokretačka sila kristalizacije i osnovni uvjet za nastajanje i rast kristala.

Prezasićenost se može postići sljedećim metodama¹⁸:

- hlađenjem otopine u kojoj topljivost tvari raste s porastom temperature ili grijanjem otopine kada topljivost tvari opada s porastom temperature,
- isparavanjem otapala,
- adijabatskim isparavanjem otapala, pri čemu odvođenje topline isparavanja rezultira padom temperature u otopini,
- dodavanjem manje djelotvornog otapala koje je mješljivo s primarnim otapalom,
- isoljavanjem, tj. dodavanjem drugih tvari koje mogu sadržavati zajednički ion kao i tvar koja kristalizira,
- kemijskom reakcijom u otopini koja vodi nastajanju kristala.

Razlikujemo apsolutnu i relativnu prezasićenost. Apsolutna prezasićenost definira se kao:

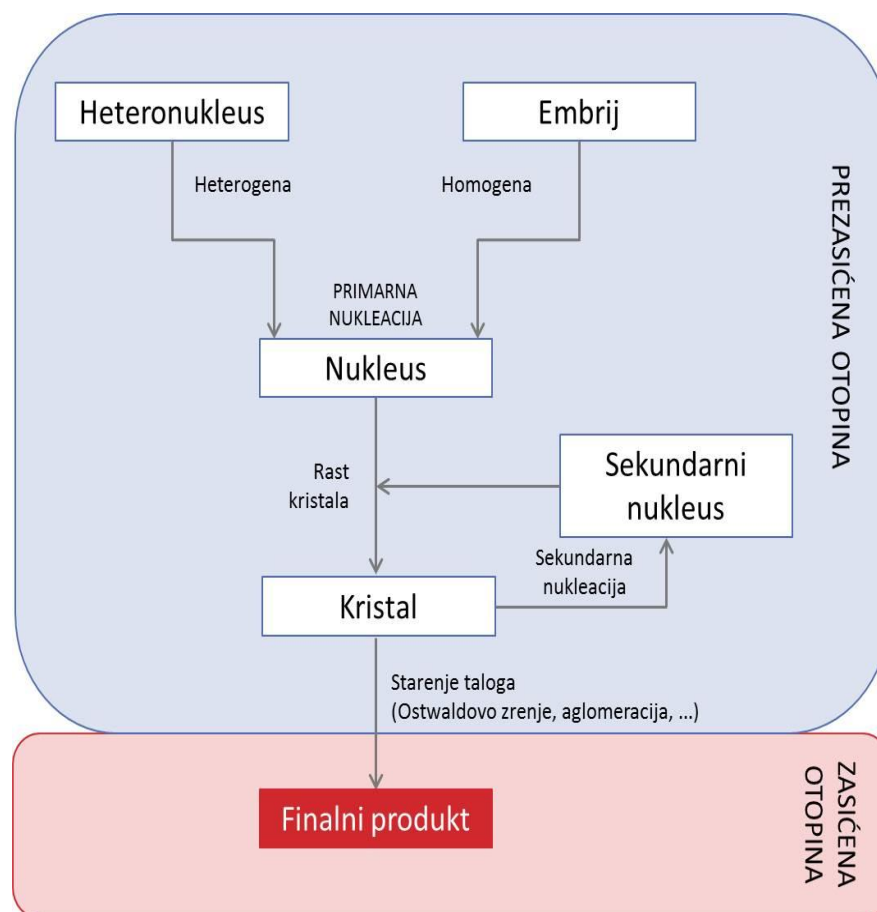
$$\Delta c = c - c^* \quad (11)$$

gdje je c koncentracija kristalizirajuće soli u prezasićenoj otopini, a c^* ravnotežna topljivost, tj. topljivost soli pri istoj temperaturi.

Relativna prezasićenost otopine definira se kao omjer apsolutne prezasićenosti i njoj pripadajuće ravnotežne topljivosti :

$$\sigma = \frac{(c-c^*)}{c^*} \quad (12)$$

Proces kristalizacije odvija se u nekoliko faza i često se prikazuje pomoću Nielsenove sheme (*slika 9*). Prema toj shemi kristalizacija započinje nukleacijom koja se može zbivati na česticama nečistoća koje se nalaze u otopini (heterogena nukleacija) ili stvaranjem embrija (homogena nukleacija). Proces se nastavlja rastom stvorenih nukleusa i nastajanjem kristala, te završava starenjem taloga. Teorijski to starenje taloga rezultira kristalom koji je u ravnoteži s otopinom i ako se taloženje prati u nekom konačnom vremenu, sedimentacija je posljednja faza procesa.

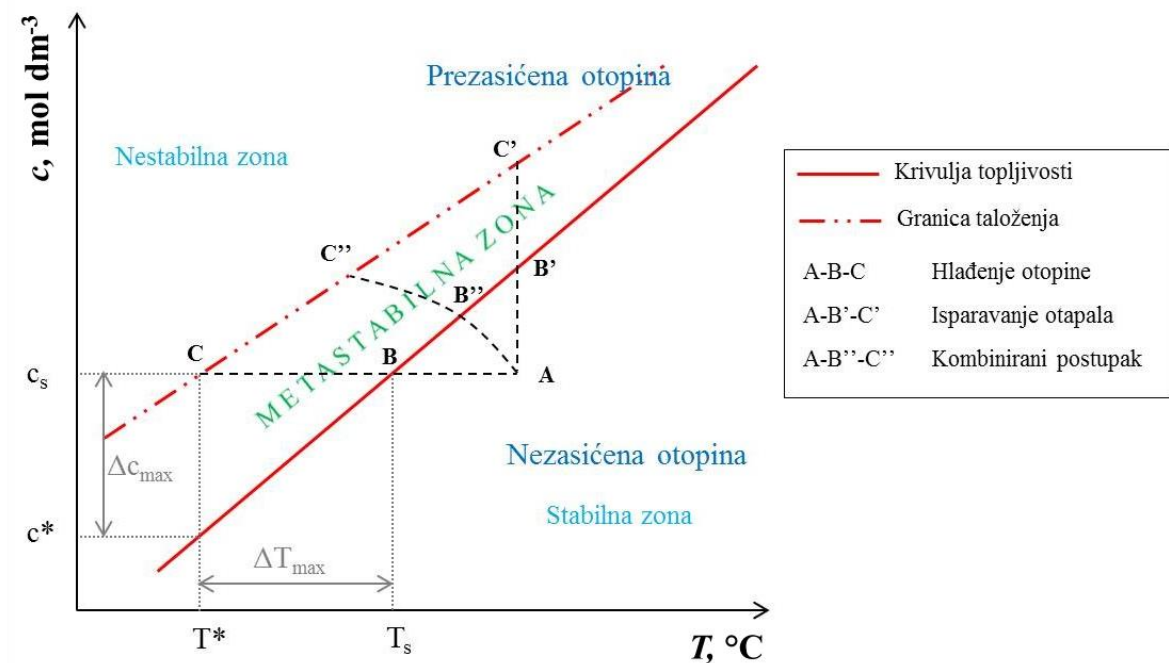


Slika 9. Nielsenova shema procesa kristalizacije.

Hlađenjem zasićene otopine ili isparivanjem otapala koncentracija otopljene soli postaje veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri danoj temperaturi. Takva otopina se definira kao prezasićena jer nije u ravnotežnom stanju, a u nastojanju da to stanje postigne, iz nje se izdvaja čvrsta tvar tj. dolazi do kristalizacije.

Prezasićene otopine se dijele na nestabilne i metastabilne. Nestabilne su one u kojima se spontano dešava nukleacija, za razliku od metastabilnih u kojima neće doći do nukleacije. Nestabilna i metastabilna područja moguće je razjasniti uporabom faznog dijagrama prikazanog na slici 10. Dijagram se odnosi na sustav čvrsto/kapljevito i to za sol čija topljivost raste porastom temperature ($ds_s/dT > 0$). Područje desno od krivulje topljivost predstavlja stabilnu zona, odnosno nezasićenu otopinu. Zbog nezasićenosti otopine tu nisu zadovoljeni osnovni uvjeti za nastajanje kristala.

Područje između krivulje topljivosti i granice taloženja naziva se metastabilnom zonom. U tom području koncentracija otopljene soli je veća od koncentracije koja odgovara topljivosti te soli pri istoj temperaturi.



Slika 10. Shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito.

Nukleacija u sustavu započinje tek kad se dostigne granica taloženja. Ta granica predstavlja temperaturne i koncentracijske uvjete pri kojima dolazi do nastajanja prvih vidljivih nukleusa. Područje lijevo od granice taloženja naziva se nestabilnom zonom. U tom području dolazi do spontane, nekontrolirane nukleacije.

Početak nukleacije može se postići na više načina. Ako se nezasićena otopina predstavlja točkom A na slici 10 hladi po liniji ABC spontana nukleacija dešava se tek u točki C tj. na granici taloženja. Prezasićenost otopine i početak nukleacije se može postići isparivanjem određene količine otapala. Taj postupak je prikazan na slici 10 linijom AB'C'. U praksi se vrlo često primjenjuje kombinirani postupak kristalizacije hlađenjem i isparivanjem što je na istoj slici prikazano linijom AB''C''.

Jedan od značajnijih parametara za provedbu procesa kristalizacije je područje metastabilnosti otopine, odnosno širina metastabilne zone. Ova veličina, osim što određuje mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije, također utječe i na rast odnosno raspodjelu veličina dobivenih kristala. Širina metastabilne zone označava se kao Δc_{max} , tj. maksimalna postignuta prezasićenost ili ΔT_{max} , tj. maksimalno postignuto pothlađenje. Ukoliko se širina metastabilne zone izrazi kao maksimalno postignuto pothlađenje, ΔT_{max} , tada predstavlja razliku temperatura na granici topljivosti i granici taloženja:

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \quad (13)$$

gdje je T_s temperatura zasićenja otopine, a T^* temperatura pri kojoj se u sustavu pojavljuju prvi vidljivi nukleusi.

Širina metastabilne zone izražena koncentracijom naziva se maksimalno postignuta prezasićenost, Δc_{max} :

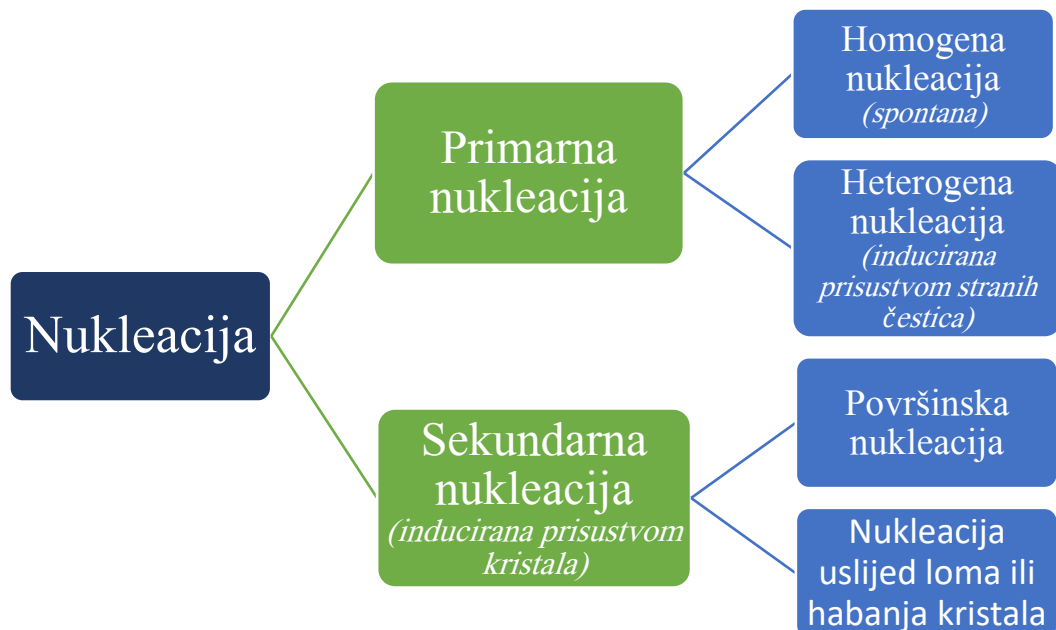
$$\Delta c_{max} = c_s - c \quad (14)$$

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

1.2.1. Nukleacija

Nukleacija je prvi korak u procesu kristalizacije, gdje dolazi do izdvajanja čvrste faze iz prezasićene otopine pri čemu nastaju jedinice koje se nazivaju nukleusi. S obzirom na mehanizam kojim nukleusi nastaju, nukleaciju je moguće podijeliti na primarnu i sekundarnu (*slika 11*). Mehanizam kojim će nukleacija započeti uvjetovan je stupnjem prezasićenosti.

Kod primarne homogene nukleacije potreban je visok stupanj prezasićenosti matične otopine, dok sekundarna nukleacije zahtijeva znatno niži stupanj.



Slika 11. Podjela nukleacije.

1.2.1.1. Primarna nukleacija

Primarna nukleacija, s obzirom na sustav u kojem se provodi, može biti homogena i heterogena. Homogena nukleacija odvija se isključivo u ultračistoj otopini što je u industrijskim uvjetima vrlo teško postići, gotovo nemoguće i upravo zato ona predstavlja idealan, teorijski pojam. Heterogena nukleacija je, za razliku od homogene, izazvana prisustvom stranih čestica, nečistoća.

Homogena nukleacija nastupa kada se u sustavu postigne kritična prezasićenost pri kojoj se sudarima iona i molekula formiraju nukleusi volumena V i površine A . S energetskog stajališta, taj proces se može opisati uz pomoć niže navedene jednadžbe (15) koja vrijedi uz pretpostavku da je stvaranje nukleusa izotermno i da nastaju nukleusi sferičnog oblika.

$$\Delta G_{uk} = V\Delta G_v + A\gamma_m = \frac{4r^3\pi}{3}\Delta G_v + 4r^2\pi \cdot \gamma_m \quad (15)$$

Gdje je:

ΔG_{uk} - ukupna promjena Gibbsove energije pri nukleaciji [J],

V - volumen nastalog nukleusa [m^3],

ΔG_v - promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu nastale čvrste faze
[J m^{-3}],

A - površina nastalog nukleusa [m^2],

γ_m – međufazna površinska napetost [J m^{-2}],

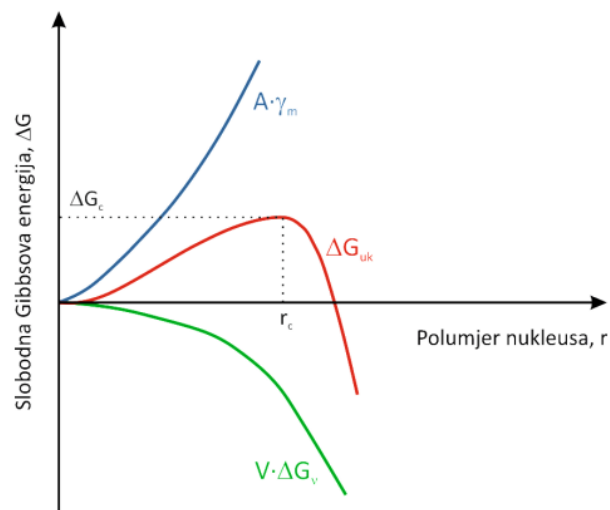
r – polumjer nukleusa [m]

Prvi dio jednadžbe (15) odnosi se na slobodnu energiju volumena koja se oslobađa uslijed nastajanja novog volumena u sustavu, tj. zbog prelaska iona ili molekula iz kapljevine u čvrstu fazu. Drugi dio jednadžbe (15) se odnosi na slobodnu energiju površine koju je potrebno utrošiti kako bi se savladale međufazne površinske napetosti na granici otopina/kristal. Nukleacija se odvija spontano kada je ukupna promjena

Gibbsove energije, ΔG_{uk} , negativna. Maksimum ukupne promjene slobodne Gibbsove energije postiže se pri $r = r_c$ [m] koji predstavlja polumjer nukleusa kritične veličine.

Pri toj vrijednosti $\Delta G = \Delta G_c$ [J] koja predstavlja aktivacijsku energiju potrebnu za nastajanje čvrste faze u sustavu.

Grafički prikaz jednadžbe (15) prikazan je na slici 12.



Slika 12. Promjena slobodne energije nastajanja i rasta nukleusa kao funkcija polumjera nukleusa.

Heterogena nukleacija se javlja na granici faza čvrsto/kapljevito i to na površini nečistoća, na stijenkama i razbijalima virova kristalizatora, na osovini i rubovima miješalici sl.¹⁹⁻²² Također heterogena nukleacija predstavlja mnogo češći mehanizam nukleacije u praksi.

Ovaj mehanizam je energetski mnogo povoljniji od homogene nukleacije jer prisutne nečistoće u sustavu smanjuju energiju aktivacije potrebnu za početak nukleacije, a samim tim do nje će doći pri nižem stupnju prezasićenosti.

1.2.1.2. Sekundarna nukleacija

Do sekundarne nukleacije dolazi kada su u prezasićenim otopinama već prisutni kristali (tzv. cijepivo). U tom slučaju nukleacija započinje pri nižim vrijednostima prezasićenosti, odnosno pri nižim vrijednostima slobodne Gibbsove energije¹⁹⁻²².

S obzirom na mehanizam, sekundarna nukleacija može biti :

- sekundarna površinska nukleacija – javlja se uz površinu prisutnih kristala u prezasićenim otopinama koje se mogu, ali i ne moraju miješati,
- sekundarna nukleacija uslijed mehaničkog djelovanja – uzrokovana je lomom ili habanjem kristala zbog mehaničkog djelovanja u kristalizatoru i pri tom nastale krhotine predstavljaju sekundarne nukleuse.

Utvrđeno je kako brzina sekundarne nukleacije, N_{sek} u kristalizatorima, osim o stupnju zasićenosti, ovisi i o masenoj koncentraciji suspendiranih kristala te o hidrodinamičkim uvjetima čiji je utjecaj opisan u izrazu eksponencijalnog oblika²²:

$$N_{sek} = k_b \gamma^j N^k \Delta c^n \quad (16)$$

gdje je:

k_b - konstanta proporcionalnosti [var.],

γ - masena koncentracija kristala u otopini [kg m^{-3}],

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

n - red sekundarne nukleacije (vrijednost između 1 i 2,5) [/].

1.2.2. Rast kristala

Po difuzijsko-integracijskoj teoriji rast kristala odvija se kroz dva stupnja. U prvom stupnju odvija se transport iona/molekula otopljene tvari iz mase otopine do površine kristala, a potom slijedi ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku.

Prijenos iona/molekula iz mase otopine kroz difuzijski sloj opisuje se sljedećim izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A_c (c - c_i) \quad (17)$$

gdje je:

k_d - koeficijent prijelaza tvari koji je određen difuznošću tvari D_{ab} i debljinom difuznog graničnog sloja δ_D , ($k_d = D_{ab}/\delta_D$),

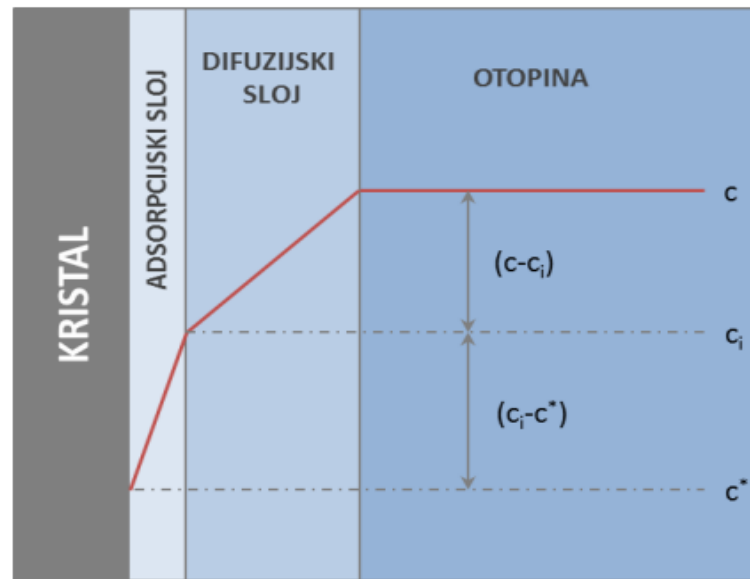
A_c – površina kristala,

$(c - c_i)$ – pokretačka sila procesa, razlika koncentracija na granici difuzijskog sloja i na granici adsorpcijskog sloja.

Nakon difuzije slijedi drugi stupanj rasta kristala tj. integracije iona u kristalnu strukturu. Ugradnja iona/molekula u kristalnu rešetku prikazuje se sljedećim izrazom:

$$\frac{dm}{dt} = k_r A_c (c_i - c^*) \quad (18)$$

gdje k_r predstavlja konstantu brzine površinske reakcije (procesu ugradnje), dok je pokretačka sila razlika koncentracija na granici adsorpcijskog sloja c_i i koncentracija otopine uz površinu kristala c^* . Mehanizam rasta kristala prikazan je na slici 13.



Slika 13. Mehanizam rasta kristala.

Pretpostavlja se da se svi ioni/molekule, koji su došli do granice faze ugrađuju u kristalnu rešetku. Na taj način eliminira se vrijednost c_i , koju je inače eksperimentalno vrlo teško odrediti.

Ukupni prijenos tvari kod rasta kristala zapravo je zbroj prethodnih dvaju izraza, s tim što je sad prisutna ukupna pokretačka sila:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A_C (c - c^*) \quad (19)$$

U izrazu (19) K_G je koeficijent ukupnog rasta kristala, $(\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r})$.

Ukoliko su prisutni kristali čije sve stranice rastu istom brzinom tada je masu i površinu moguće prikazati sljedećim izrazima:

$$m = \varphi_V L^3 \rho_c \quad A_C = \varphi_A L^2 \quad (20)$$

gdje su φ_V i φ_A su faktori oblika kristala.

Uvrštavanjem izraza za masu, odnosno površinu u jednadžbu za ukupni prijenos tvari kod rasta kristala dobije se izraz za linearnu brzinu rasta kristala, G , koji je jednak za sve tri dimenzije kristala:

$$G = \frac{dL}{dt} = \left(\frac{\varphi_A}{3\rho_c\varphi_V} \right) K_G (c - c^*) \quad (21)$$

odnosno:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{GC} (c - c^*) \quad (22)$$

gdje je:

L - linearna dimenzija kristala,

K_{GC} – konstanta brzine rasta kristala.

U slučaju da je linearna brzina rasta neovisna o veličini kristala te ukoliko je prezasićenost u sustavu konstantna, a pri tom temperatura zasićenja ne utječe na brzinu rasta kristala, izraz za G se pojednostavljuje:

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (23)$$

Brzinu linearnog rasta kristala, G , moguće je eksperimentalno odrediti promjenom karakteristične dimenzije kristala s vremenom.

Pri tom se srednja linearna dužina kristala opisuje kao:

$$L = \frac{\sum L}{n_c} \quad (24)$$

a n_c je broj analiziranih uzoraka.

Međutim izraz za brzinu rasta je potrebno korigirati radi gore navedenih pretpostavki pa empirijski izraz za ukupnu linearnu brzinu rasta kristala glasi :

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{GC} (c - c^*)^a \quad (25)$$

odnosno :

$$G = \frac{dL}{dt} = K_{GC} \Delta c^a \quad (26)$$

gdje je :

Δc - apsolutna prezasićenost izražena pomoću masenih udjela,

a - red ukupnog rasta kristala koji ukazuje na dominantan proces pri rastu kristala,

K_{GC} - konstanta brzine rasta koja ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu.

1.2.3. Starenje taloga

Završetkom procesa rasta kristala, sustav nastoji prijeći u stabilnije stanje, stanje s nižom vrijednošću Gibbsove energije, te će zbog toga doći do fizikalno-kemijskih promjena kristala koji su u kontaktu s matičnom otopinom. U spomenute promjene ubrajaju se rekristalizacija, dozrijevanje, agregiranje, aglomeriranje, koagulacija i inkludiranje kod kojeg mali volumen otapala, zbog velike brzine kristalizacije, ostaje zarobljen u kristalnoj rešetki. Navedene promjene obuhvaćene su zajedničkim nazivom "starenje taloga" i uključuju:

- Ostwaldovo zrenje (rast većih kristala na račun manjih),
- rekristalizaciju primarno stvorenih čestica u kompaktnije strukture,
- transformaciju metastabilnih čvrstih faza u stabilnije modifikacije.

1.3. BORAKS

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), poznatiji je pod komercijalnim nazivom *boraks*. Naziv boraks potječe od arapske riječi *buraq*, koja u prijevodu znači bijel. Boraks je bijela kristalična sol koja spada u klasu karbonata, odnosno podklasu borata²³ (slika 14). Struktura boraksa se sastoji od lanca u kojem se preklapaju $\text{BO}_2(\text{OH})$ trokuti i $\text{BO}_3(\text{OH})$ tetraedri koji su povezani natrijem i vodom u oktaedarsku strukturu. Osnovne karakteristike boraksa dane su u *tablici 2*:

Tablica 2. Osnovne fizikalne karakteristike boraksa.

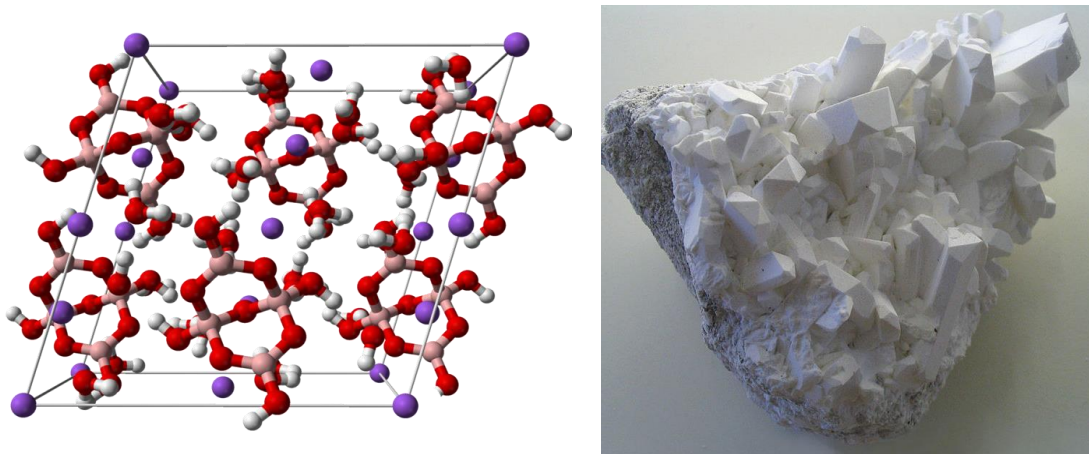
Oblik	Kristaličan
Kristalni sustav	Monoklinski
Boja / sjaj	Proziran do bijel
Prozirnost	Potpuno proziran do zamućen
Talište	75 °C
Vrelište	320 °C
Relativna gustoća	1.7
Tvrdoća	2-2.5
Ploha cijepanja	Izvrсна u jednom smjeru
Topljivost (0 / 20 / 40°C)	19.9 / 49.8 / 127.8 kg m ⁻³
Okus	Slatko-lužnat
Miris	Bez mirisa
pH otopine (20°C)	9.2

Njegova uporaba datira još iz doba drevnog Egipta gdje se koristio u procesu mumifikacije. Također upotrebljavali su ga i stari Rimljani za izradu stakla. No prva komercijalna uporaba boraksa započinje u VIII. stoljeću kada se iz tibetanskih presušenih

jezera transportira karavanskim putevima, *Put svile*, do arapskih zlatara i srebrnara. U X. stoljeću počinju ga koristiti i Kinezi za izradu keramičkih glazura, odnosno stvaranja što boljeg spoja između glazure i glinenog materijala te se na taj način povećavala trajnost i sjaj opeka. Primjena boraksa u keramičkoj industriji ostala je i danas značajna. U posljednje vrijeme, zahvaljujući svojim dobrim toplinskim svojstva, dodaje se opekama kako bi se umanjio utrošak energije tijekom njihove proizvodnje²⁴. Danas se boraks najčešće upotrebljava kao sastojak u industriji deterdženata i kozmetike, kao dodatak fungicidima, insekticidima, herbicidima, dezinfekcijskim sredstvima. U industrijskim postrojenjima koristi se kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, elektrolit pri formiranju oksidnih filmova kod zaštite metala od korozije, kao sredstvo koje omogućuje lakše varenje itd. Poseban značaj ima u staklarskoj industriji jer borati modificiraju strukturu stakla čineći ga pritom kemijski i termički otpornijim.

Sjedinjene Američke Države danas su jedan od najvećih proizvođača boraksa i podmiruju gotovo 43% ukupnih svjetskih potreba za tim mineralom. Najveća prirodna nalazišta boraksa su u Kaliforniji (Tron, Boron, Dolina smrti), ali osim u SAD-u nalazišta boraksa nalaze se i u Andama, Čileu, Turskoj i Tibetu.

U SAD-u je boraks predmet opsežnih znanstvenih istraživanja s ciljem sigurne i dugotrajne zaštite drva koje je u tom području jedan od najznačajnijih građevinskih materijala. Drvo je vrlo podložno biološkim napadima ponajviše od strane formosan termita i upravo zato je insekticidno djelovanje boraksa od velikog značaja.



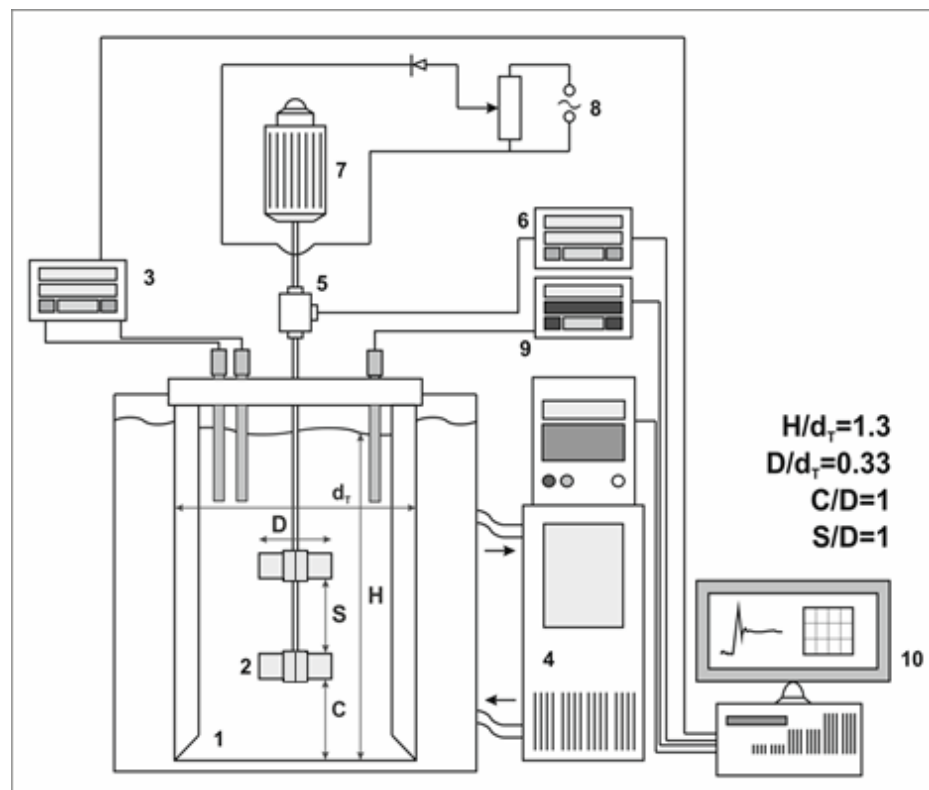
Slika 14. Struktura boraksa.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. METODOLOGIJA

2.1.1. Aparatura za provedbu eksperimenta

Utjecaj tokova na širinu metastabilne zone tijekom postupka šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata postupkom kontroliranog hlađenja ispitivan u aparaturi prikazanoj na slici 15.



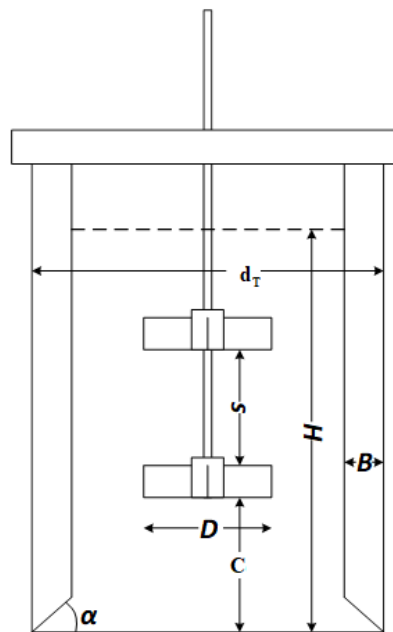
Slika 15. Aparatura za provedbu eksperimenta.

(1. Kristalizator, 2. Miješalo, 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. Računalo.)

Proces kristalizacije provodio se u staklenom kristalizatoru u kojem je volumen otopine iznosio 15 dm^3 . Kristalizator je bio smješten u termostatiranoj kupelji izrađenoj

od pleksiglasa, što je omogućavalo vizualno praćenje stanja u reaktorskoj posudi. Osnovne geometrijske karakteristike korištenog kristalizatora prikazane su na *slici 16*.

U kristalizator su okomito na stjenke posude bila postavljena četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($B = d_T/10$). Dna razbijala su bila izvedena pod kutom od 45° čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine tj. spriječiti nastajanje tzv. *mrtvih zona*, područja u kojima se formiraju nakupine kristala.



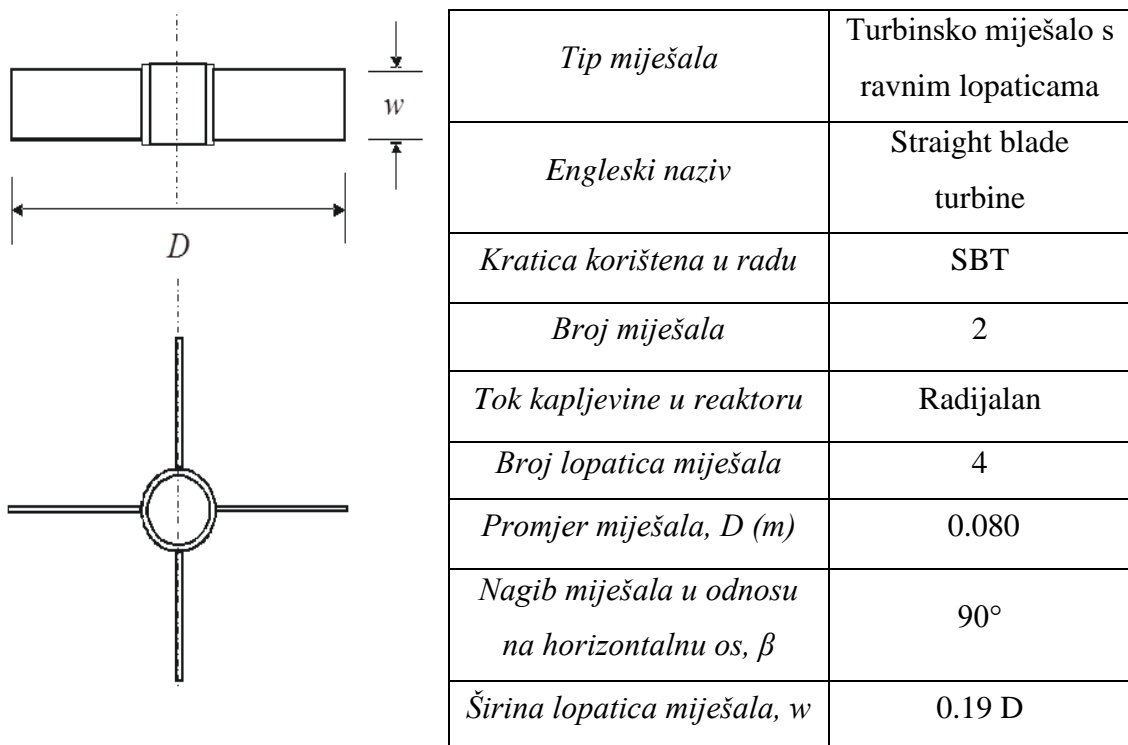
Slika 16. Osnovne geometrijske karakteristike kristalizatora.

Za reguliranje brzine hlađenja reakcijskog sustava, te kontinuirano mjerenje temperature kupelji i kristalizatora koristio se programibilni termostat *Medingen TC 250* čija je točnost iznosila ± 0.01 °C.

Kontinuirano praćenje promjene koncentracije otopine u kristalizatoru tijekom procesa provodilo se potenciometrijskom metodom koja se temeljila na uporabi polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode priključene na milivoltmetar tipa *Metrohm*. Kao referentna elektroda u radu je korištena Ag/AgCl elektroda.

Miješanje u kristalizatoru regulirano je sustavom za mjerenje brzine vrtnje i zakretnog momenta, *S.Himmelstein & Co*. Sustav je omogućavao precizno podešavanje brzine vrtnje miješala kao i kontinuirano praćenje utrošak snage miješala.

Omjer visine stupca kapljevine i promjera kristalizatora (H/d_T) iznosio je 1,3 te je takav odnos zahtijevao uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu. Miješanje matične otopine u kristalizatoru provodilo se uporabom dvaju radialnih miješala s ravnim lopaticama pod kutom od 90° (SBT miješalo; *eng. straight blade turbine*) koja su se nalazila na zajedničkoj osovini. Osnovne karakteristike primjenjivanih miješala prikazane su na slici 17.



Slika 17. Geometrijske karakterisitike radialnog turbinskog miješala s četiri lopatice nagnute pod kutem od 90° (tzv. SBT miješalo).

Sva ispitivanja u ovom radu provedena su pri brzinama vrtnje miješala koja su u sustavu osiguravala stanje potpune suspenzije. Stanje potpune suspenzije, odnosno minimalna brzina vrtnje dvaju miješala potrebna da bi se takvo stanje postiglo, N_{JS} , određivano je pomoću $0,9 H$ vizualnog kriterija. U tom slučaju stanje potpune suspenzije postignuto je ako je visina međupovršine kapljevina/suspenzija jednaka $0.9H$.

2.1.2. Provedba eksperimenta

- **Provedba šaržne kristalizacije hlađenjem zasićene otopine boraksa**

Zasićena otopina boraksa pripravljena je otapanjem kristala boraksa čistoće p.a. u ultračistoj vodi ($\kappa = 0.054 \mu\text{S/cm}$). Kako bi se osiguralo zasićenje otopine boraksom masa dodanog boraksa bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti boraksa pri datoj temperaturi. Pripremljena otopina se miješala do ustaljenja vodljivosti pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od 300 o. min^{-1} . Zasićena otopina potom je filtrirana kroz stakleni sinter-lijevak čiji je otvor pora iznosio od 10 do $16 \mu\text{m}$ ($N^\circ 4$).

Kako bi se izbjeglo pothlađenje otopine zasićena otopina boraksa bi se tijekom filtriranja zagrijala nekoliko stupnjeva iznad temperature zasićenja. Tako filtrirana otopina uvodila se u reaktor te nakon ponovnog ustaljenja temperature zasićenja i konstantnog potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode hladila do $14 \text{ }^\circ\text{C}$ konstantnom brzinom hlađenja ($b = 6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$). Kristalizacija se provodila pri četiri različite udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora, odnosno pri četiri različite međusobne udaljenosti dvaju SBT miješala (*tablica 3*). Pri tom je u prvotnom slučaju međusobna udaljenost dvaju SBT miješala iznosila $0,08 \text{ m}$ ($S/D = 1$), dok je u drugom slučaju udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora iznosila $0,08 \text{ m}$ ($C/D = 1$). Promjer obaju miješala bio je 0.08 m ($D/d_T = 0,33$), dok su brzine vrtnje miješala odgovarale vrijednostima N_{JS} ($N/N_{JS} = 1$). Tijekom procesa računalo je bilježilo vrijednosti temperature otopine i potencijala ion-selektivne elektrode koji će, uz korištenje već izrađenih baždarnih krivulja, poslužiti za određivanje koncentracija otopine tijekom procesa.

Po završetku kristalizacije dobiveni kristali su odvojeni od matične otopine filtracijom kroz sinter-lijevak te isprani acetonom koji je prethodno bio zasićen boraksom.

Tablica 3. Osnovne geometrijske karakteristike korištenih miješala.

Tip turbinskog miješala	Miješalo s ravnim lopaticama pod kutom od 90° u odnosu na horizontalnu os (SBT, eng. <i>straight blade turbine</i>)
Broj lopatica	4
Promjer miješala (<i>D</i>)	$D = 0,080 \text{ m}$ ($D/d_T = 0,33$)
Udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora (<i>C</i>)	$C = 0,016 \text{ m}$ ($C/D = 0,2$); $C = 0,048 \text{ m}$ ($C/D = 0,6$); $C = 0,080 \text{ m}$ ($C/D = 1,0$); $C = 0,104 \text{ m}$ ($C/D = 1,3$)
Brzina vrtnje miješala pri ispitivanim vrijednostima <i>C/D</i> (<i>N</i>)	$C/D = 0,2$; $N = 215 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$); $C/D = 0,6$; $N = 306 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$); $C/D = 1,0$; $N = 352 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$); $C/D = 1,3$; $N = 451 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$)
Udaljenost između miješala (<i>S</i>)	$S = 0,00 \text{ m}$ ($S/D = 0,0$); $S = 0,04 \text{ m}$ ($S/D = 0,5$); $S = 0,08 \text{ m}$ ($S/D = 1,0$); $S = 0,12 \text{ m}$ ($S/D = 1,5$)
Brzina vrtnje miješala pri ispitivanim vrijednostima <i>S/D</i> (<i>N</i>)	$S/D = 0,0$; $N = 302 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$); $S/D = 0,5$; $N = 323 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$); $S/D = 1,0$; $N = 352 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$); $S/D = 1,5$; $N = 438 \text{ o. min}^{-1}$; ($N/N_{JS} = 1,00$)

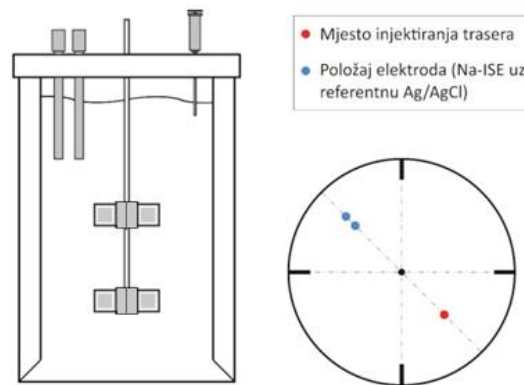
- **Određivanje vremena homogenizacije**

Vrijeme homogenizacije određeno je korištenjem vodovodne vode koja na sobnoj temperaturi ima fizikalne karakteristike slične vodenoj otopini boraksa ($\rho = 998 \text{ kg m}^{-3}$; $\mu = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$).

Određivanje vremena homogenizacije provedeno je brzim uvođenjem 10 cm^3 traser (zasićena vodena otopina NaCl), pomoću klasične injekcije, u kontinuiranu fazu koja se miješa (slika 18). Traser je injektiran uvijek s iste pozicije, između dvaju razbijala virova na polovini između osi miješala i stijenke posude, neposredno ispod površine kontinuirane faze. Uz pomoć Na-ion selektivne elektrode mjerena je promjena potencijala

uzrokovana promjenom koncentracije natrijevih iona u otopini. Položaj *Na*-ion selektivne elektrode također je bio stalan, ali na suprotnoj strani kristalizatora. Sva mjerenja izvršena su najmanje pet puta, a kao konačni rezultat uzeta je srednja vrijednost tih mjerenja.

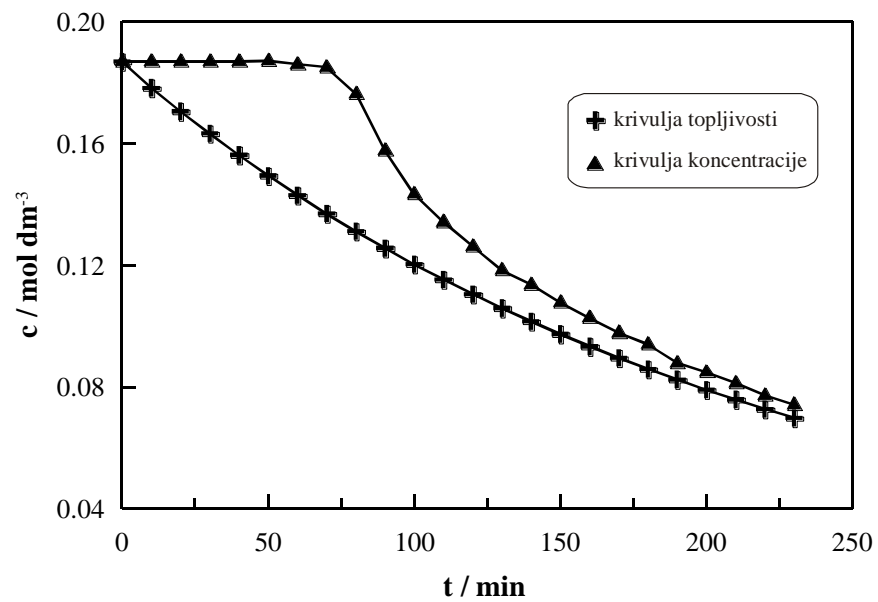
Za početnu točku određivanja vremena homogenizacije uzeto je vrijeme uvođenja traseru u posudu za miješanje. Mjerenja su provođena do stabilizacije signala, odnosno do odstupanja potencijala $\pm 5\%$ od njegove konačne, ustaljene vrijednosti. Izmjereno vrijeme homogenizacije je vrijeme potrebno za postizanje 95% izmiješanosti sadržaja u reaktoru.



Slika 18. Metoda određivanja vremena homogenizacije.

- **Određivanje prezasićenosti i širine metastabilne zone**

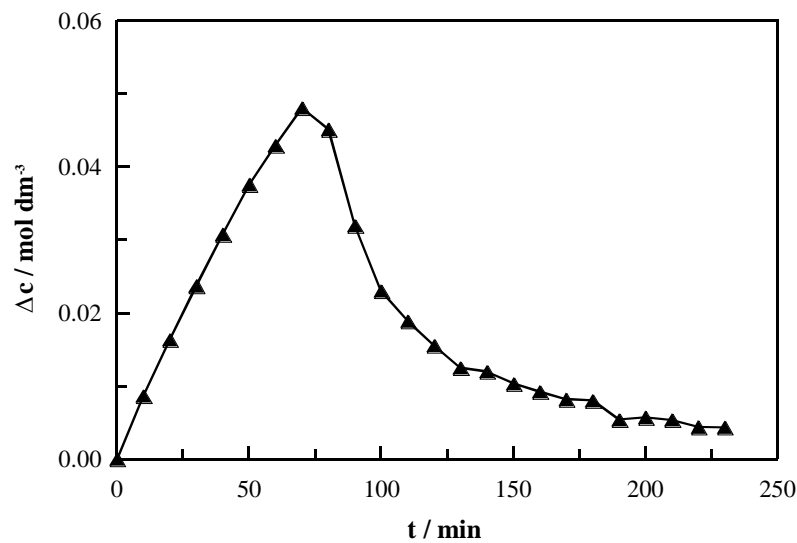
Prezasićenost matične otopine u ovom radu je definirana kao apsolutna i određena je korištenjem eksperimentalno određenih promjena koncentracije otopine tijekom kristalizacije hlađenjem i podataka koji se odnose na topljivost ispitivane soli. Tijekom procesa kristalizacije, kontinuirano su bilježene vrijednosti temperature i potencijala *Na*-ISE iz kojih je kasnije određena koncentracija otopine pomoću prethodno dobivenih baždarnih krivulja. Na *slici 19* prikazana je tipična promjena koncentracije matične otopine u ovisnosti o procesnom vremenu, tj. temperaturi. Također je prikazana i krivulja topljivosti otopine boraksa u istom temperaturnom rasponu.



Slika 19. Ovisnost koncentracije otopine o vremenu i temperaturi.

Apsolutnu prezasićenost otopine možemo definirati izrazom (11) tj. razlikom koncentracije matične otopine dinatrijevog tetraborat dekahidrata u određenom vremenu (c) i ravnotežne topljivosti iste soli pri istoj temperaturi pri kojoj je određen iznos c (c^*).

Ukoliko se razlika tih dviju koncentracija stavi u odnos s procesnim vremenom dobije se krivulja promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem (slika 20). Vrijednost maksimalne prezasićenosti, Δc_{max} , predstavlja širinu metastabilne zone. Ista na slici predstavlja maksimum krivulje prezasićenosti, odnosno trenutak u kojem je započela nukleacija.



Slika 20. Promjena prezasićenosti tijekom procesnog vremena.

- **Analiza tokova kapljavine u kristalizatoru primjenom računalnog programa *VisiMix Turbulent***

VisiMix Turbulent je računalni program namijenjen za primjenu u kemijskoj i procesnoj industriji, projektiranju, a koriste ga i znanstvenici u ciljanim istraživanjima i modeliranjima raznovrsnih jediničnih operacija u kojima se primjenjuje. Ovaj računalni program daje više od stotinu različitih parametara vezanih uz miješanje, uključujući i vizualizaciju tokova.

Program se temelji na klasičnom pristupu problemima primijenjene hidrodinamike koju su razvili *Kolmogoroff*, *Hinze* i *Levich*. Program izvodi hidrodinamičke izračune koji služe kao osnova za modeliranje molekularnog i vrtložnog prijenosa momenta tvari i energije. Dobiveni podaci koriste se i za određivanje raspodjele brzina smicanja, koncentracije otopljene čvrste tvari, frekvencije raspada i nakupine kapljica, frekvencije i energije sudara kristala i drugih procesnih parametara.

VisiMix Turbulent daje opsežan skup izlaznih parametara koji korisniku omogućuju procjenu prikladnosti njegove opreme za miješanje, kao i analizu samog procesa. Uz izračunavanje izlaznih parametara, *VisiMix Turbulent* analizira i ulazne podatke te šalje poruke upozorenja kad god postoje neki parametri koji su neprihvatljivi za proces sa

stajališta sigurnosti i učinkovitosti. Program također dopušta izračun potrošnje energije, prosječno vrijeme cirkulacije, prijenos mase, brzina prijenosa topline itd. s obzirom na primijenjenu geometrijsku konfiguraciju reaktora²⁵.

Poznavajući geometrijske karakteristike reaktorskog sustava primjenom ovog računalnog programa dobili smo uvid u hidrodinamička zbivanja unutar reaktorskog sustava.

- **Analiza tokova kapljevine u kristalizatoru primjenom digitalne fotografije**

Formirani tokovi u šaržnom kristalizatoru su analizirani i primjenom digitalne fotografije. Primjenjivana metoda temelji se na radu Ibrahimova i Nienova iz 1995²⁶. Fotografiranje tokova je provedeno u tamnoj sobi pri čemu je stupac kapljevine u šaržnom kristalizatoru bio osvijetljen halogenom lampom, snage 1500 W. Svjetlo je prolazilo kroz otvor širine 5 mm, dok su ostali dijelovi kristalizatora bili zatamnjeni.

2.2. REZULTATI RADA

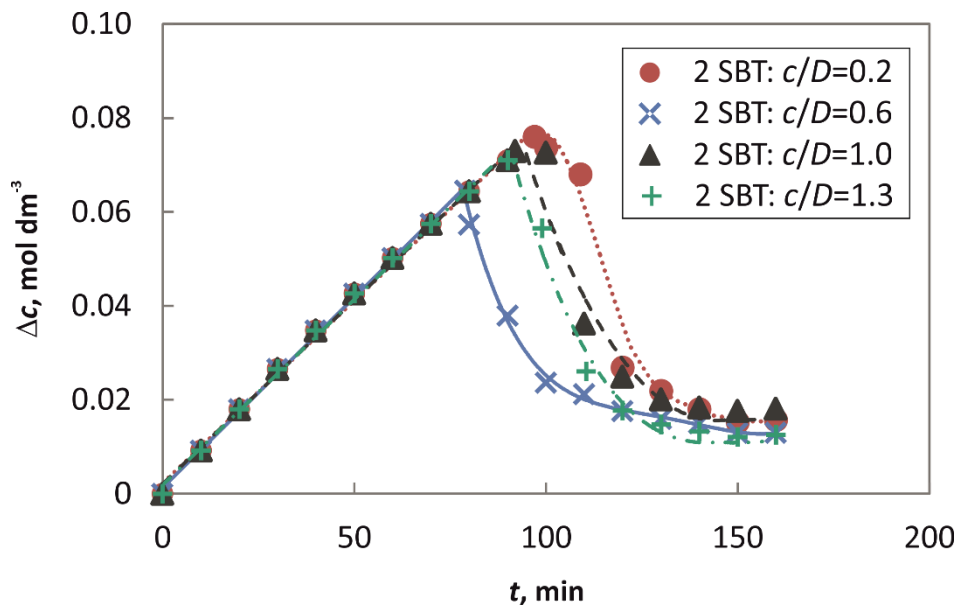
2.2.1. Promjena prezasićenosti matične otopine boraksa i širine metastabilnih zona pri različitim udaljenostima donjeg SBT miješala od dna kristalizatora

U prvom dijelu eksperimenta provedena su ispitivanja s ciljem utvrđivanja ovisnosti promjene prezasićenosti matične otopine boraksa o udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora i utjecaja na širinu metastabilne zone. Ispitivanja su provedena pri četiri različite udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora (*tablica 4*). Pri tom je međusobna udaljenost dvaju SBT miješala iznosila 0,08 m ($S/D = 1$), promjer obaju miješala bio je 0.08 m ($D/d_T = 0,33$), dok su brzine vrtnje miješala odgovarale vrijednostima N_{JS} ($N/N_{JS} = 1$).

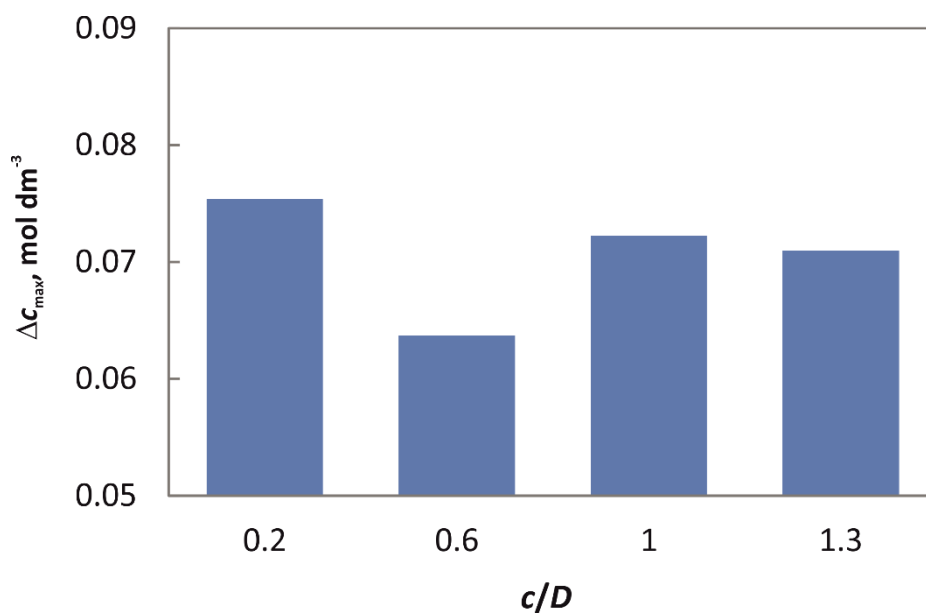
Tablica 4. Udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.

C, m	C/D	$N, o. min^{-1}$	N/N_{JS}
0,020	0,2	215	1
0,048	0,6	306	1
0,080	1,0	352	1
0,104	1,3	451	1

Tijekom provedbe šaržne kristalizacije boraksa praćena je promjena potencijala $Na-ISE$ u temperaturnom području 30-14 °C te uporabom prethodno izrađenih baždarnih tablica očitane su pripadajuće koncentracije otopine. Iz očitanih podataka za sve ispitivane uvijete određena je apsolutna prezasićenost matične otopine, Δc , prema izrazu (11). Rezultati dobiveni pri različitim udaljenostima donjeg SBT miješala od dna kristalizatora prikazani su na *slici 21* kao odnos $\Delta c - t$. U ovom radu analizirane su i vrijednosti koje su neophodne pri definiranju širine metastabilne zone, a koje su prethodno određene u radu A. Kaćunić²⁷. Širina metastabilne zone određivana je postupkom koji je detaljno opisan u poglavlju 2.1.2., a rezultati su prikazani na kao odnos $\Delta c_{max} - C/D$ (*slika 22*).



Slika 21. Ovisnost promjene apsolutne prezasićenosti o različitim udaljenostima donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora ($S/D = 1$; $N/N_{JS} = 1$; $D/d_T = 0,33$).



Slika 22. Ovisnost širine metastabilne zone o različitim udaljenostima donjeg SBT miješala od dna kristalizatora ($S/D = 1$; $N/N_{JS} = 1$; $D/d_T = 0,33$).

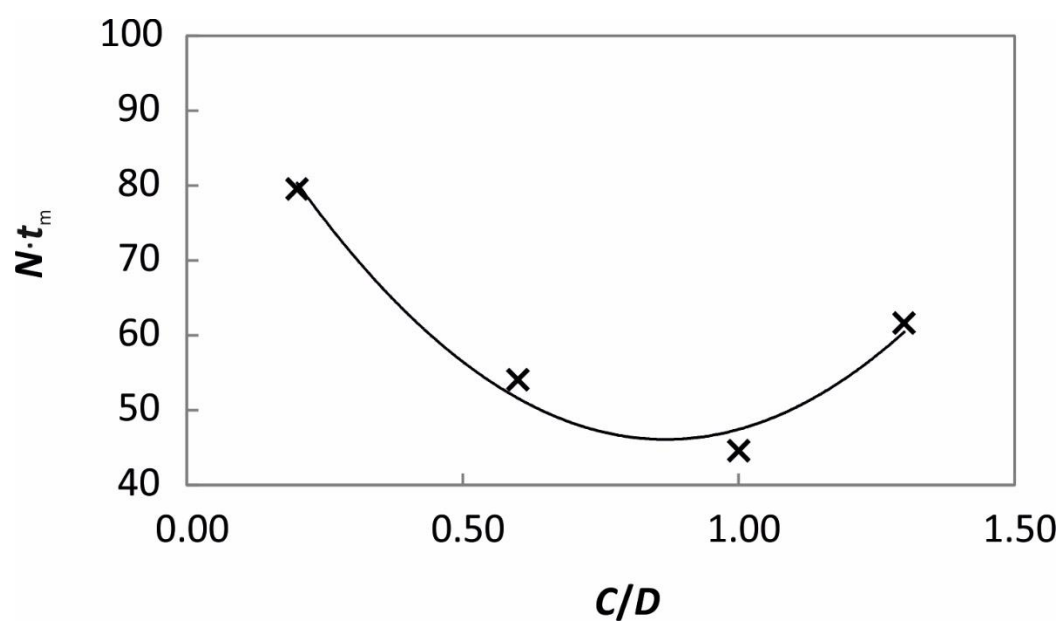
2.2.2. Utjecaj udaljenosti donjeg SBT miješala od dna šaržnog kristalizatora na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije

Vrijeme homogenizacije određivano je postupkom detaljno opisanom u poglavlju 2.1.2. uporabom otopine NaCl kao tresera. Ispitivanja su provedena pri četiri različite udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora. Tijekom provođenja eksperimenta međusobna udaljenost dvaju SBT miješala iznosila je 0,08 m ($S/D = 1$), promjer obaju miješala bio je 0,08 m ($D/d_T = 0,33$), dok su brzine vrtnje miješala odgovarale vrijednostima N_{JS} ($N/N_{JS} = 1$). Ispitivane udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora navedene su u *tablici 5*.

Tablica 5. Ispitivane udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.

C, m	C/D	$N, o. min^{-1}$	N/N_{JS}
0,020	0,2	215	1
0,048	0,6	306	1
0,080	1,0	352	1
0,104	1,3	451	1

Dobiveni rezultati prikazani su na *slici 23* kao odnos $Nt_m - C/D$.



Slika 23. Ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije o različitim udaljenostima donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora ($S/D = 1$; $N/N_{JS} = 1$; $D/d_T = 0,33$)

2.2.3. Analiza tokova kapljevine u kristalizadoru s dvama SBT miješalima primjenom računalnog programa *VisiMix Turbulent*

Kristalizacija je provedena s dvama SBT miješalima s ciljem utvrđivanja ovisnosti promjene prezasićenosti matične otopine boraksa o udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora te o međusobnoj udaljenosti dvaju miješala. U prvom dijelu eksperimenta ispitivanja su provedena pri četiri različite udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora, dok su u drugom dijelu eksperimenti izvođeni pri četiri različite udaljenosti između miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini. Pri tom su brzine vrtnje miješala odgovarale vrijednostima N_{JS} ($N/N_{JS} = 1$). Ispitivane udaljenosti miješala od dna kristalizatora prikazane su u *tablici 6.* dok su udaljenosti između miješala pri kojima su provedena ispitivanja drugog dijela eksperimenta dana u *tablici 7.*

Tablica 6. Ispitivanje udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.

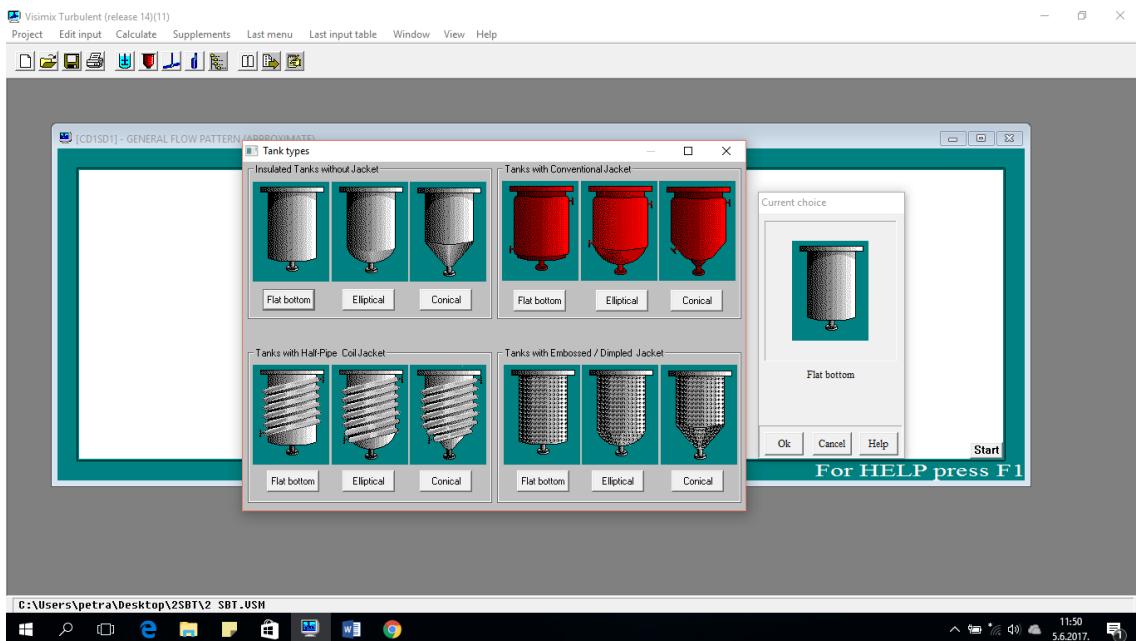
C, m	C/D	$N, o. min^{-1}$	N/N_{JS}
0,020	0,2	215	1
0,048	0,6	306	1
0,080	1,0	352	1
0,104	1,3	451	1

Tablica 7. Udaljenost između dvaju radialnih miješala i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.

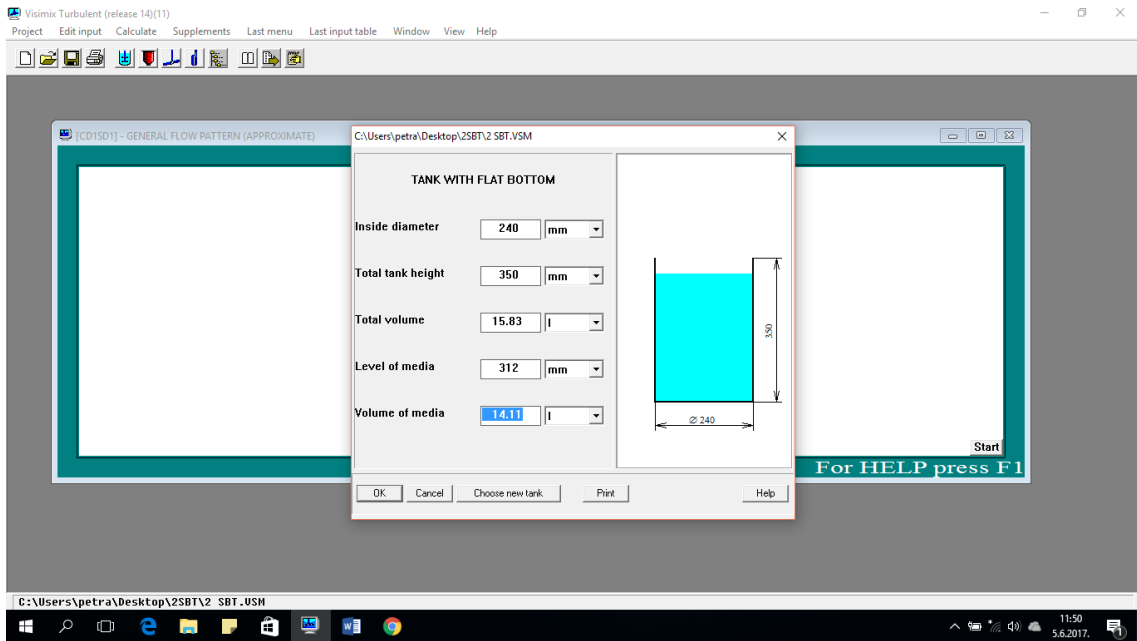
S, m	S/D	$N, o. min^{-1}$	N/N_{Js}
0,00	0,0	302	1
0,04	0,5	323	1
0,08	1,0	352	1
0,12	1,5	438	1

Za svaku ispitivanu poziciju SBT miješala izvršena je vizualizacija tokova kapljevine primjenom računalnog programa *VisiMix Turbulent*.

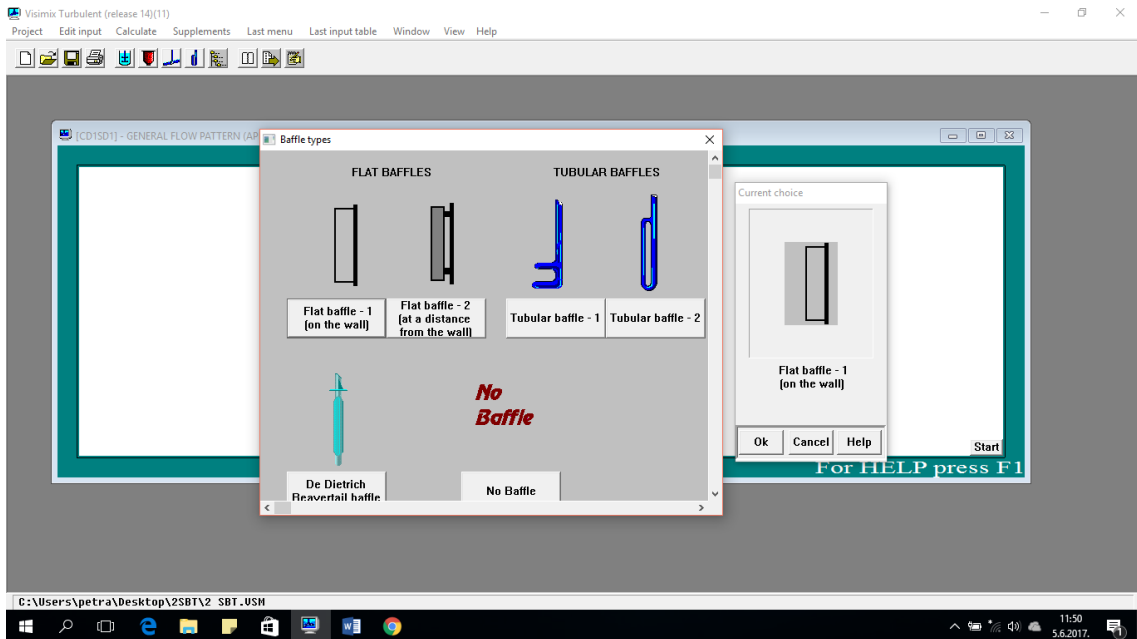
Odmah po pokretanju ovog računalnog programa bilo je potrebno unijeti podatke za korišteni sustav:



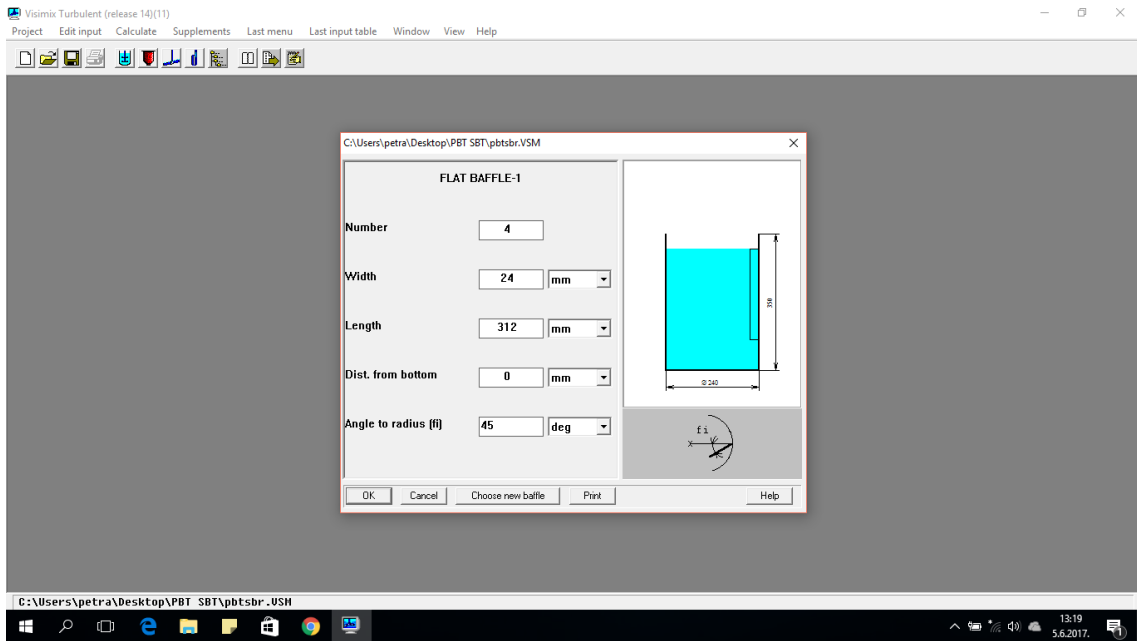
Slika 24. Odabir oblika kristalizatora.



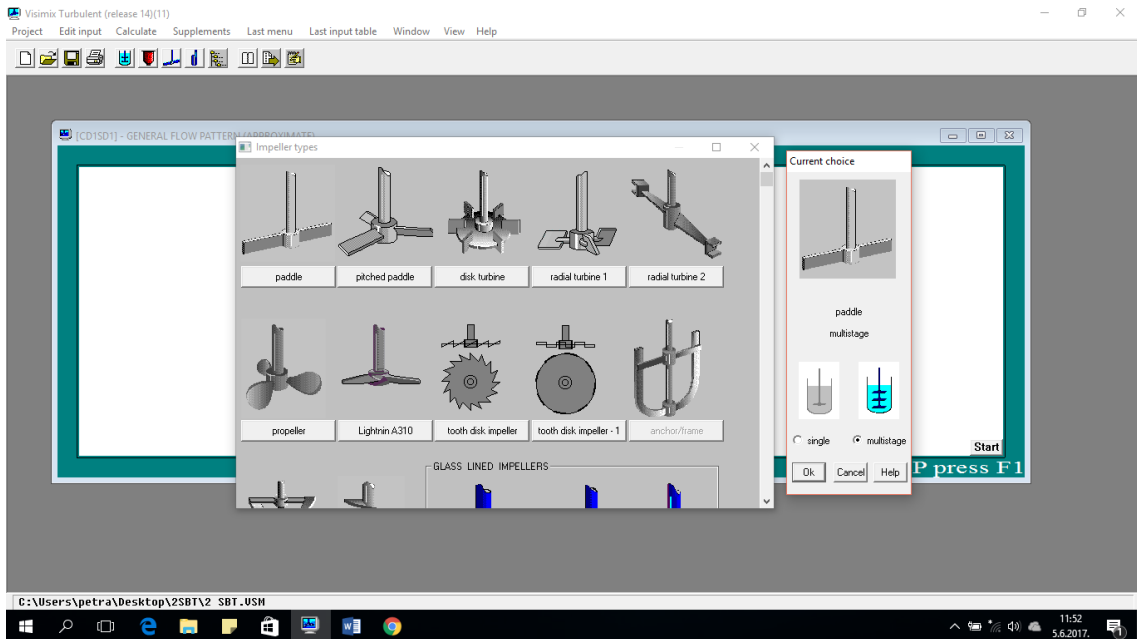
Slika 25. Unos geometrijskih karakteristika kristalizatora.



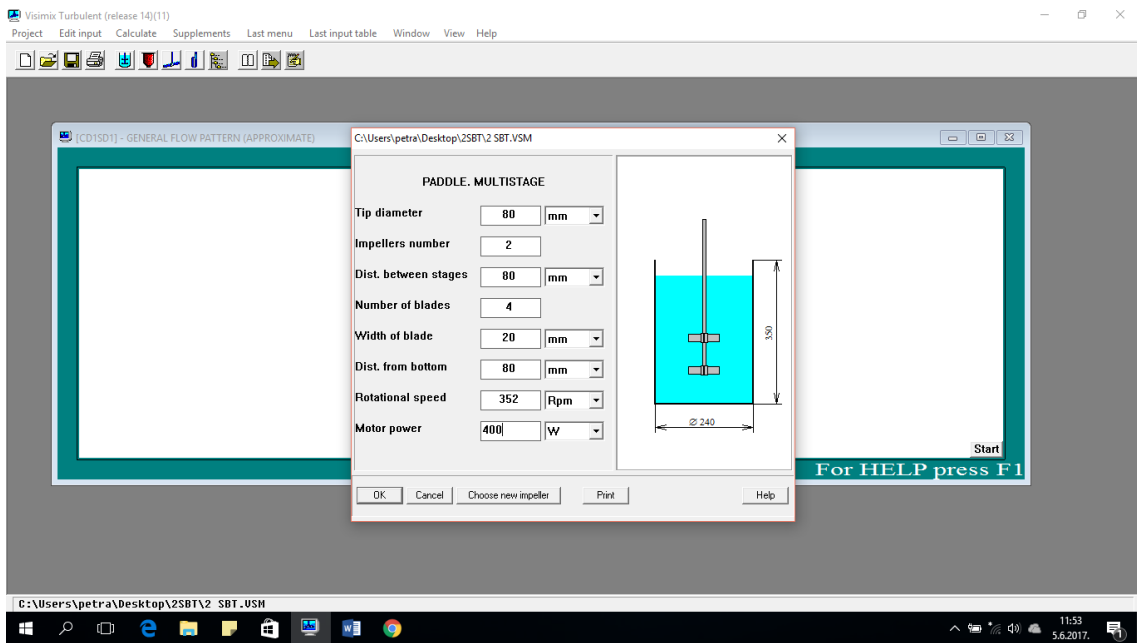
Slika 26. Odabir oblika razbijala virova.



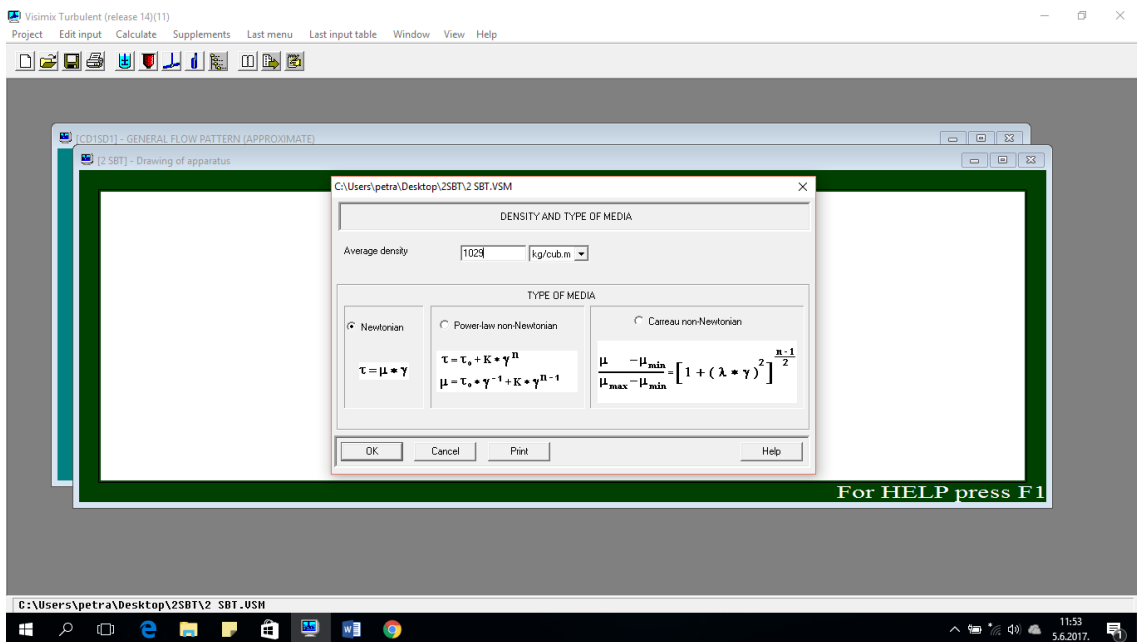
Slika 27. Unos geometrijskih karakteristika razbijala virova.



Slika 28. Odabir korištenog miješala.

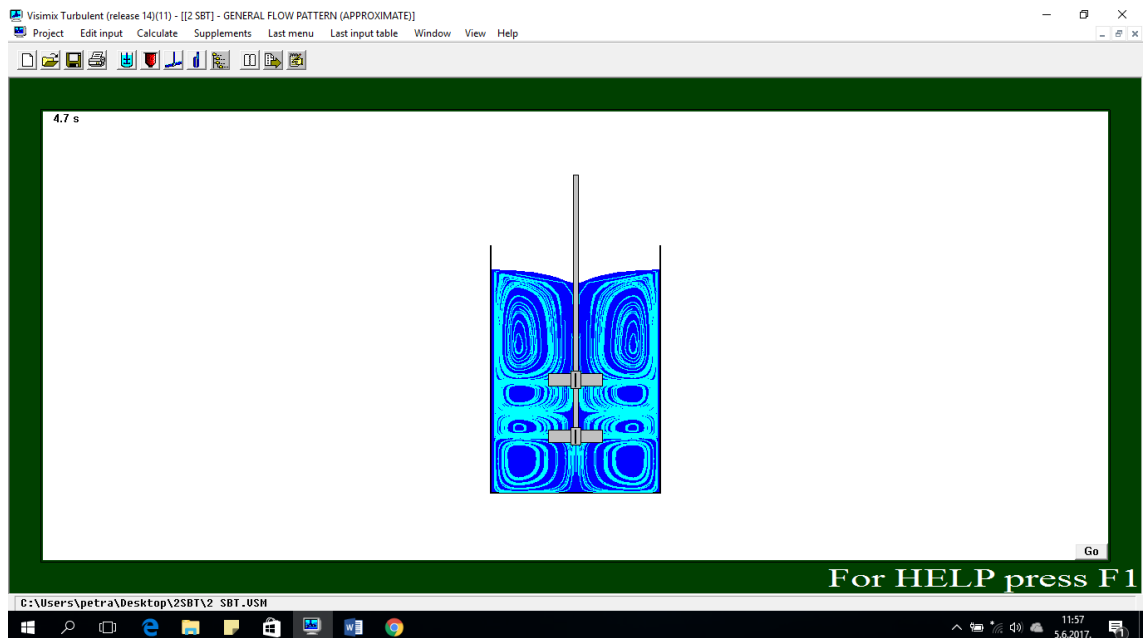


Slika 29. Unos geometrijskih karakteristika korištenog miješala.



Slika 30. Unos fizikalnih karakteristika matične otopine.

VisiMix Turbulent računalmim programom izvršena je vizualizacija tokova u primijenjenom kristalizatoru (*slika 31*).



Slika 31. Vizualizacija tokova u primijenjenom kristalizatoru.

Također određeni su i sljedeći parametri miješanja (*slika 32*):

- Turbulencija u sustavu,
- Hidrodinamika sustava.

TABLE OF RESULTS

Parameter name	Units	Value
Mixing power	W	2.81
Reynolds number for flow		31000
Average circulation velocity	m/s	0.121
Circulation flow rate	cub.m/s	0.00548
Mean period of circulation	s	1.40
Vortex depth	m	0.0151
Average value of tangential velocity	m/s	0.215
Maximum value of tangential velocity	m/s	0.273
Tangential velocity near the wall	m/s	0.204
Impeller tip velocity	m/s	1.28
Torque	N*m	0.0878
Force applied to impeller blade	N	0.274
Force applied to baffle	N	0.203
Power number		6.29

RADIAL DISTRIBUTION OF TANGENTIAL VELOCITY

Argument	Function	Argument	Function	Argument	Function
0	0	0.005	0.0866071	0.01	0.160443
0.015	0.216738	0.02	0.25334	0.025	0.270713
0.03	0.271938	0.035	0.262711	0.04	0.251349
0.045	0.243345	0.05	0.236941	0.055	0.231702
0.06	0.227336	0.065	0.223641	0.07	0.220475
0.075	0.21773	0.08	0.215329	0.085	0.21321
0.09	0.211327	0.095	0.209642	0.1	0.208125
0.105	0.206793	0.11	0.205505	0.115	0.204366

LOCAL VALUES OF ENERGY DISSIPATION

Parameter name	Units	Value
Energy dissipation - maximum value	W/kg	27.4
Energy dissipation - average value	W/kg	0.194
Energy dissipation in the bulk volume	W/kg	0.0669
Energy dissipation near baffles	W/kg	0.0890

RESIDENCE TIME IN ZONES WITH DIFFERENT TURBULENCE

Parameter name	Units	Value
Relative residence time in zone of maximum dissipation		0.00453
Relative residence time in zone of baffles		0.0255
Relative residence time in the bulk volume		0.799

MICROSCALES OF TURBULENCE IN ZONES WITH DIFFERENT TURBULENCE

Parameter name	Units	Value
Microscale of turbulence near the impeller blade	m	1.29e-05
Microscale of turbulence near the baffle	m	5.39e-05
Microscale of turbulence in the bulk volume	m	5.79e-05

SHEAR RATES/STRESSES IN ZONES WITH DIFFERENT TURBULENCE

Parameter name	Units	Value
Turbulent shear rate near the impeller blade	1/s	5500
Turbulent shear rate near the baffle	1/s	315
Turbulent shear rate in the bulk volume	1/s	273
Turbulent shear stress near the impeller blade	N/sq.m	5.14

Slika 32. Parametri miješanja.

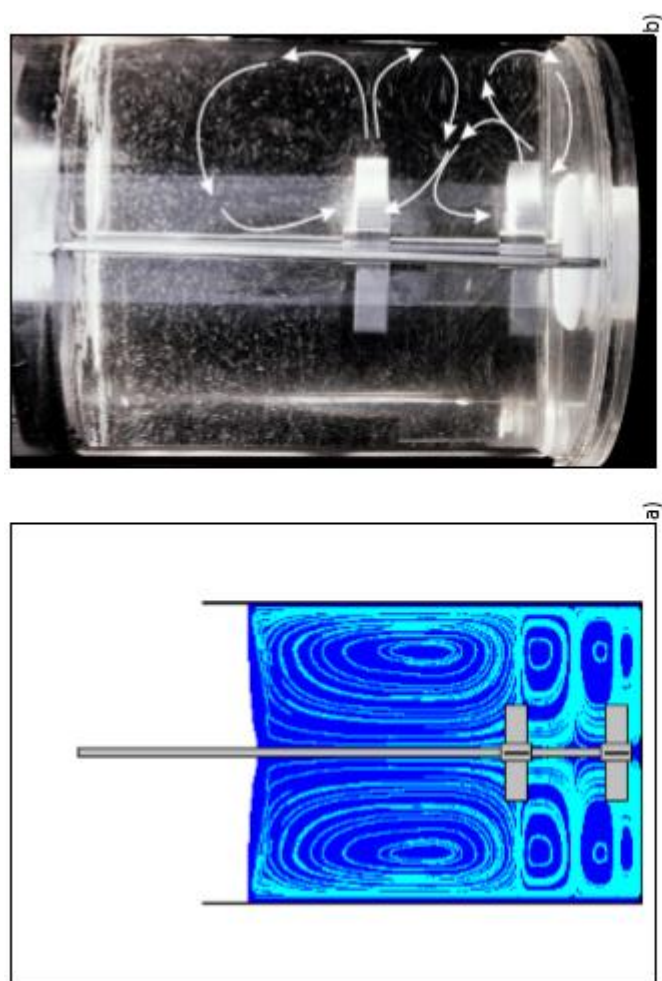
2.2.4. Vizualizacija tokova matične otopine boraksa pri različitim udaljenostima donjeg SBT miješala od dna šaržnog kristalizatora

Primjenom računalnog programa *VisiMix Turbulent* detaljno opisanog u poglavlju 2.1.2. izvršen je prvi način vizualizacije tokova za različite udaljenosti miješala od dna šaržnog kristalizatora. Drugi način vizualizacije realiziran je fotografiranjem formiranih tokova u laboratorijskim uvjetima. Fotografiranje tokova je provedeno postupkom detaljno opisanom u poglavlju 2.1.2. Kao treser korišteni su kristali boraksa prosječne veličine 250 μm , dok je kontinuiranu fazu činila otopina boraksa zasićena na 25 °C. Ova metoda fotografiranja temelji se na radu Ibrahimova i Nienova iz 1995. Udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora navedene su u *tablici 8*.

Tablica 8. Ispitivane udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri vizualizaciji formiranih tokova.

<i>C</i> , m	<i>C/D</i>	<i>N</i> , o. min ⁻¹	<i>N/N_{JS}</i>
0,020	0,2	215	1
0,048	0,6	306	1
0,080	1,0	352	1
0,104	1,3	451	1

Na *slikama 33 - 36* prikazani su dobiveni tokovi matične otopine pri različitim udaljenostima donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora uporabom *VisiMix Turbulent* računalnog programa i fotografiranjem.

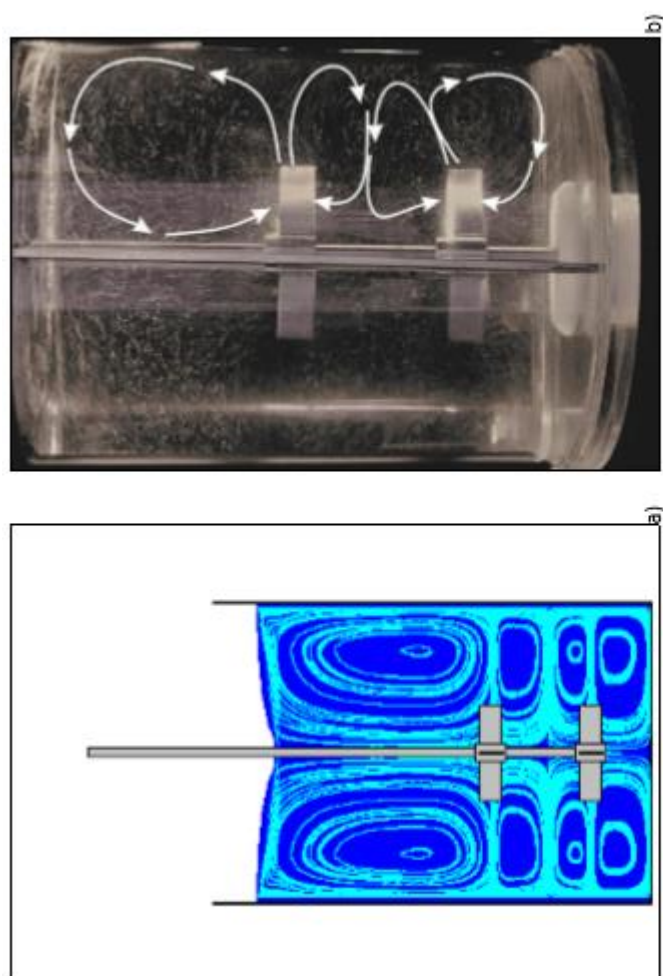


Slika 33. Vizualizacija tokova matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima:

a) primjenom *VisiMx Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotografiranjem

($C/D = 0,2$; $S/D = 1$; $D/d_t = 0,33$; $N = N_{js}$)

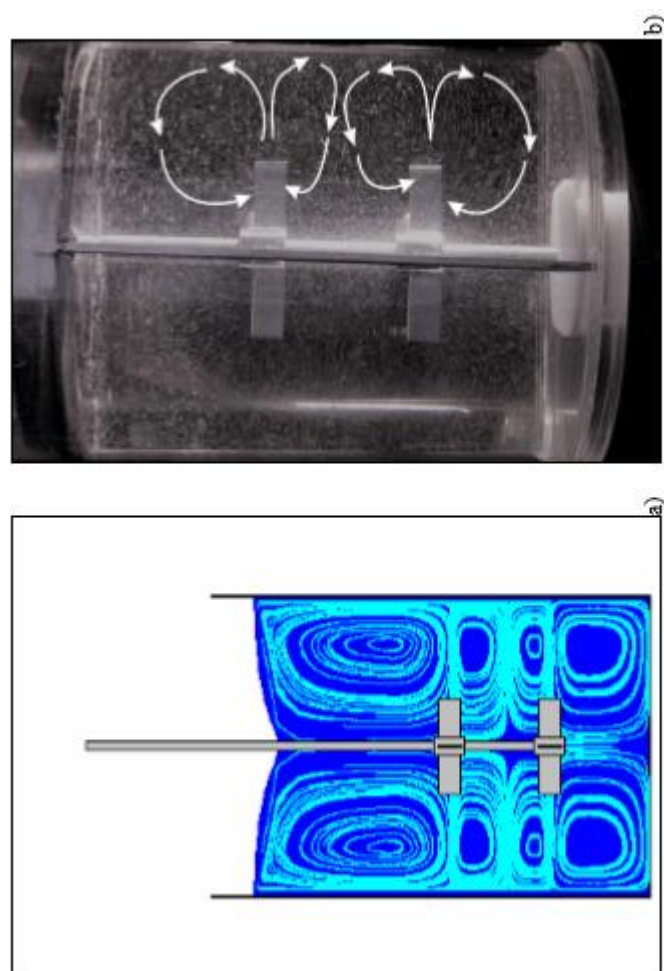


Slika 34. Vizualizacija toka matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima:

a) primjenom *VisiMtx Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotografiranjem

($C/D = 0,6$; $S/D = 1$; $D/dt = 0,33$; $N = 15s$)

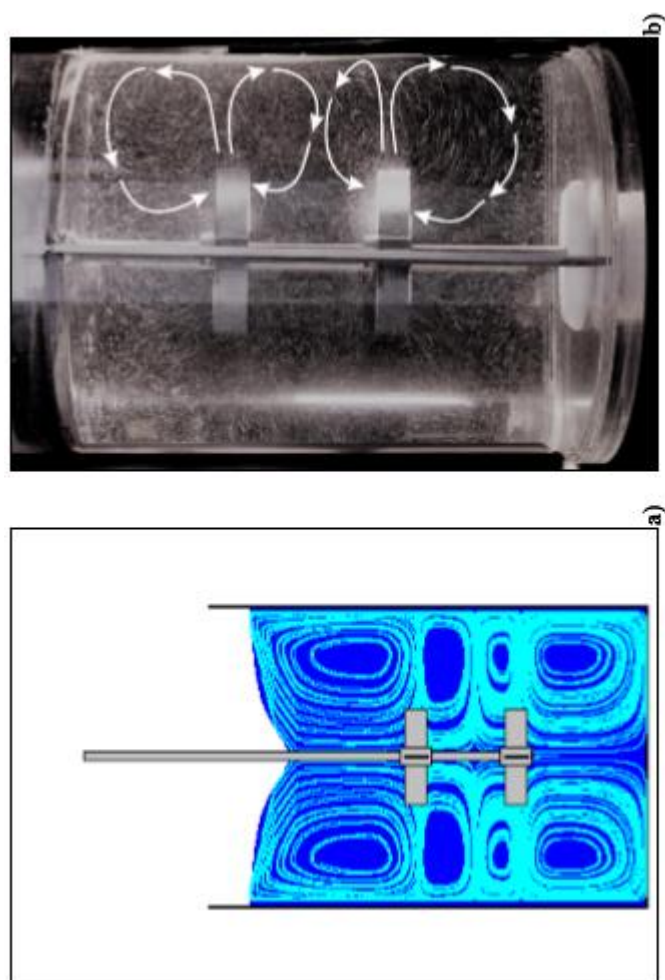


Slika 35. Vizualizacija toкова matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima.

a) primjenom *VisiMx Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotografiranjem

($C/D = 1$; $S/D = 1$; $D/\omega_T = 0,33$; $N = N_{js}$)



Slika 36. Vizualizacija toka matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima:

a) primjenom *VisiMtx Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotoagrafijem

($C/D = 1,3$; $S/D = 1$; $D/dT = 0,33$; $N = N_{St}$)

2.2.5. Promjena prezasićenosti matične otopine boraksa i širine metastabilnih zona pri različitim udaljenostima između dvaju SBT miješala

Udaljenost između dvaju SBT miješala također može imati utjecaja na promjenu prezasićenosti, ali i na širinu metastabilne zone matične otopine boraksa. Ispitivanja su stoga u drugom dijelu eksperimenta provedena na četiri različite udaljenosti između dvaju miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini.

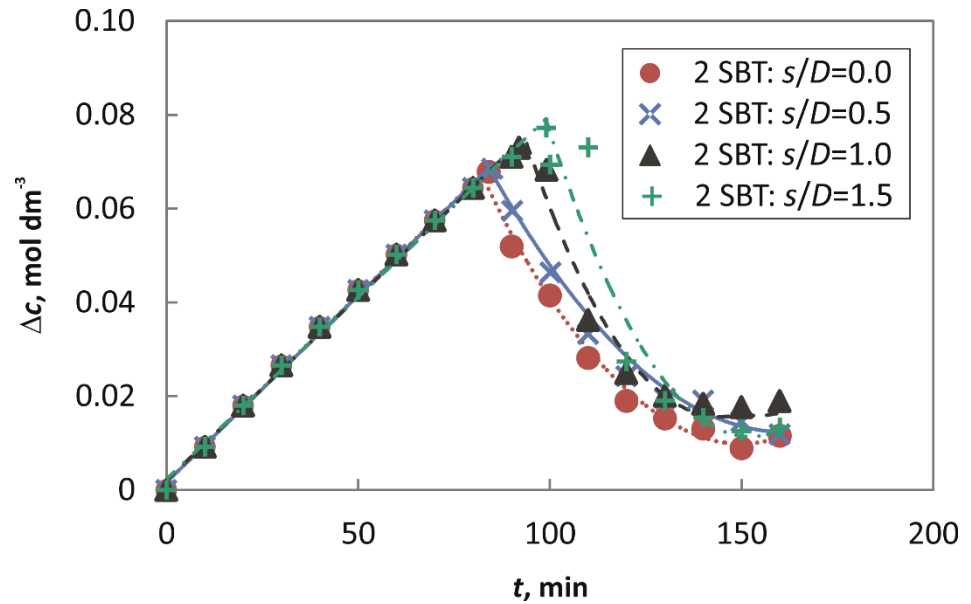
Udaljenost donjeg miješala od dna iznosila je 0,08 m ($C/D = 1$), promjer korištenih miješala bio je 0,08 m ($D/d_T = 0,33$), a brzine vrtnje miješala odgovarale su vrijednostima N_{JS} . Udaljenosti između miješala pri kojima su ispitivanja provedena prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Ispitivane udaljenosti između dvaju radijalnih miješala i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.

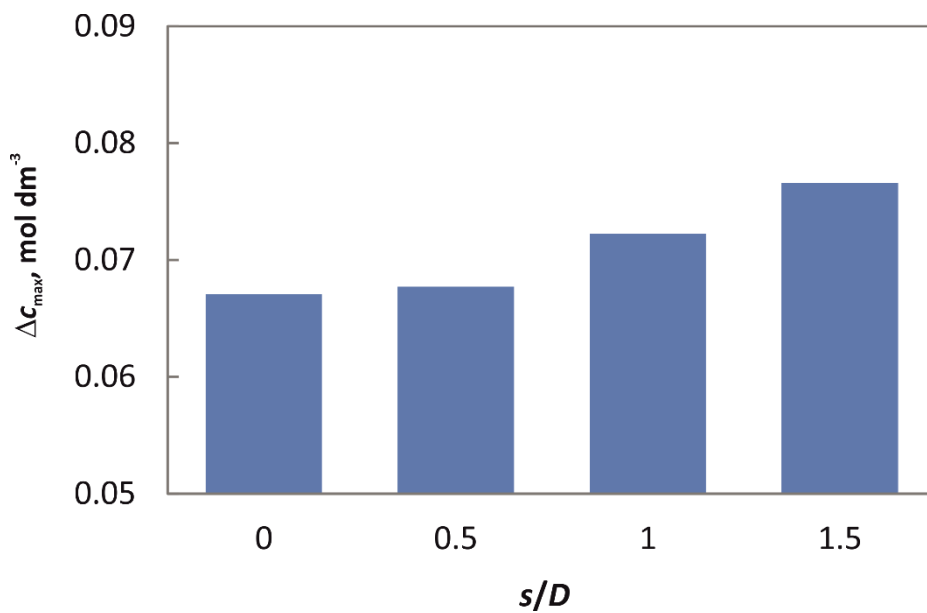
S, m	S/D	$N, o. min^{-1}$	N/N_{JS}
0,00	0,0	302	1
0,04	0,5	323	1
0,08	1,0	352	1
0,12	1,5	438	1

Rezultati utjecaja udaljenosti između dvaju SBT miješala na promjenu prezasićenosti matične otopine prikazani su na slici 36 kao odnos $\Delta c - t$.

Dok su rezultati ispitivanja utjecaja na širinu metastabilne zone prikazani kao odnos $\Delta C_{max} - C/D$ (slika 37), s tim da su vrijednosti ΔC_{max} određivane direktno iz grafa na slici 36.



Slika 36. Ovisnost promjene prezasićenosti o različitim međusobnim udaljenostima dvaju SBT miješala ($C/D = 1$; $N/N_{JS} = 1$; $D/d_T = 0,33$).



Slika 37. Ovisnost širine metastabilne zone o različitim međusobnim udaljenostima dvaju SBT miješala ($C/D = 1$; $N/N_{JS} = 1$; $D/d_T = 0,33$).

2.2.6. Utjecaj udaljenosti između dvaju SBT miješala na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije

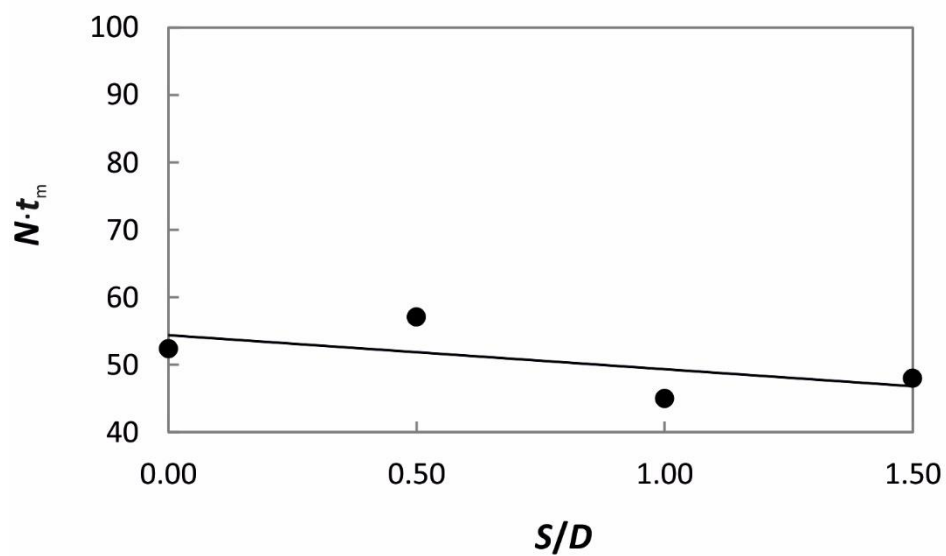
Na vrijednost bezdimenzijskog vremena homogenizacije osim udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora, utjecaj može imati i međusobna udaljenost između dvaju SBT miješala. Vrijeme homogenizacije određivano je postupkom koji je detaljno opisan u poglavlju 2.1.2. uz uporabu otopine NaCl kao trasera. Ispitivanja su u ovom dijelu eksperimenta provedena pri četiri različite udaljenosti između miješala koja su se nalazila na zajedničkoj osovini.

Pri tom je udaljenost donjeg miješala od dna iznosila 0,08 m ($C/D = 1$), promjer korištenih miješala bio je 0,08 m ($D/d_T = 0,33$), a brzine vrtnje miješala odgovarale su vrijednostima N_{JS} . Udaljenosti između miješala pri kojima su ispitivanja izvršena prikazane su u *tablici 10*.

Tablica 10. Ispitivane udaljenosti između dvaju radijalnih miješala i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri mjerenjima.

$S, \text{ m}$	S/D	$N, \text{ o. min}^{-1}$	N/N_{JS}
0,00	0,0	302	1
0,04	0,5	323	1
0,08	1,0	352	1
0,12	1,5	438	1

Dobiveni rezultati prikazani su na *slici 38* kao odnos $Nt_m - C/D$.



Slika 38. Ovisnost bezdimenzijskog vremena homogenizacije o različitim međusobnim udaljenostima dvaju radijalna miješala ($C/D = 1$; $N/N_{JS} = 1$; $D/d_T = 0,33$).

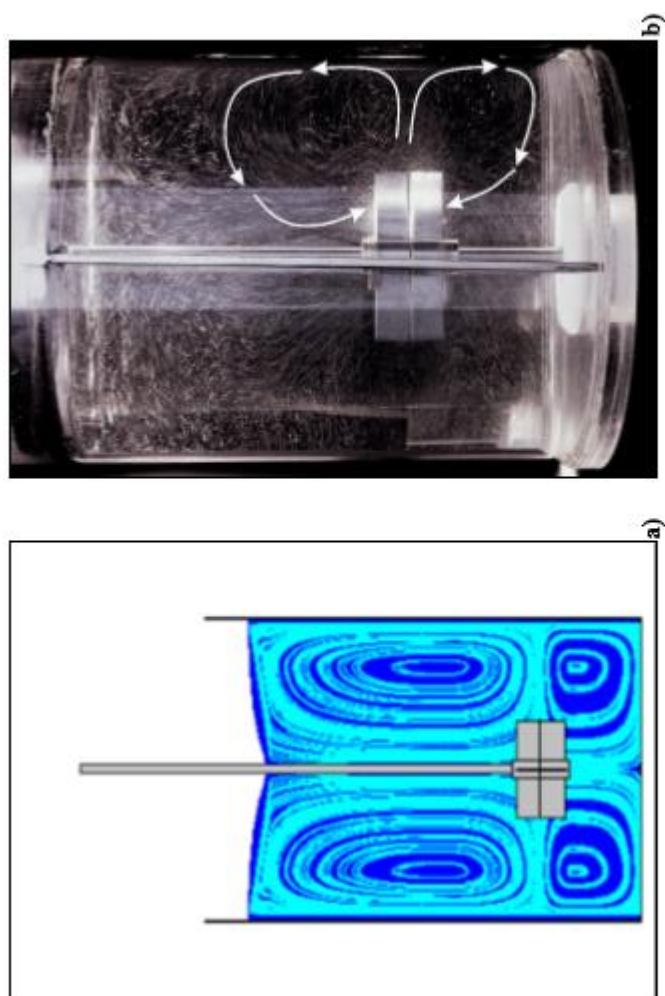
2.2.7. Vizualizacija tokova matične otopine boraksa pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju SBT miješala

Primjenom računalnog programa *VisiMix Turbulent* detaljno opisanog u poglavlju 2.1.2. je izvršena vizualizacija tokova za različite međusobne udaljenosti dvaju SBT miješala postavljenih na zajedničku osovinu. Vizualizacije je također izvršena fotografiranjem formiranih tokova u kristalizatoru. Kao treser su u ovom slučaju korišteni kristali boraksa prosječne veličine 250 μm , dok je kontinuiranu fazu činila otopina boraksa zasićena na 25 °C. Udaljenosti između dvaju SBT miješala pri kojima su provedene vizualizacije tokova, navedene su u *tablici 11*.

Tablica 11. Ispitivane udaljenosti između dvaju radijalnih miješala i pripadajuće brzine vrtnje miješala korištene pri vizualizaciji formiranih tokova.

$S, \text{ m}$	S/D	$N, \text{ o. min}^{-1}$	N/N_{Js}
0,00	0,0	302	1
0,04	0,5	323	1
0,08	1,0	352	1
0,12	1,5	438	1

Uporabom *VisiMix Turbulent* računalnog programa i fotografiranjem tokova formiranih pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju radijalnih miješala dobiveni su rezultati prikazani na *slikama 39 – 42*.

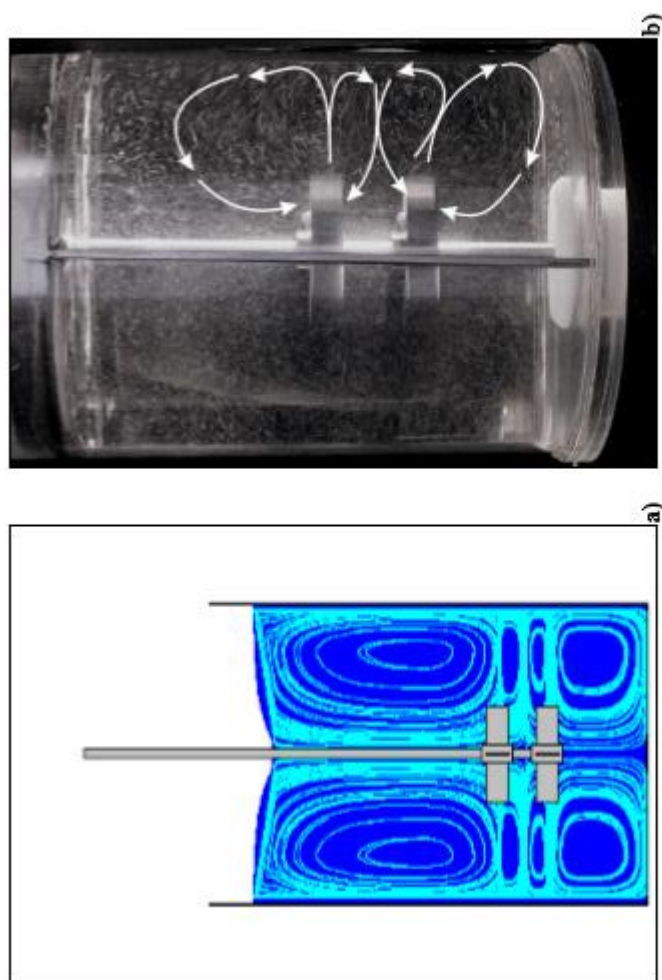


Slika 39. Vizualizacija toka matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima:

a) primjenom *VisiMtx Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotografranjem

($S/D = 0$; $C/D = 1$; $D/d_T = 0,33$; $N = N_{Ts}$)

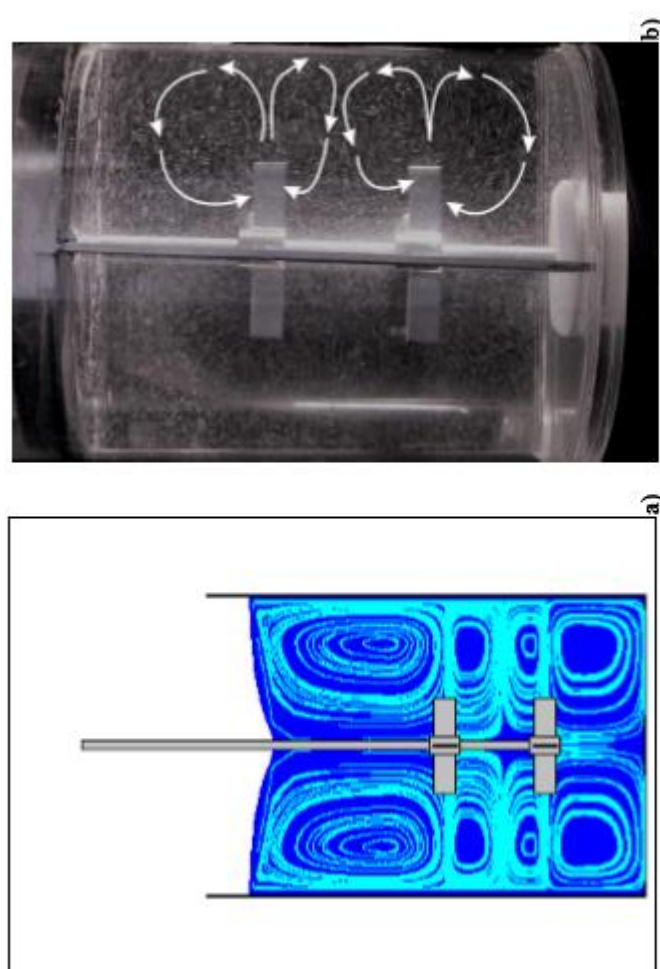


Slika 40. Vizualizacija toka matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvana SBT miješalima:

a) primjenom *VisiMfx Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotoagrafijem

($S/D = 0,5$; $C/D = 1$; $D/d_T = 0,33$; $N = N_{Ts}$)

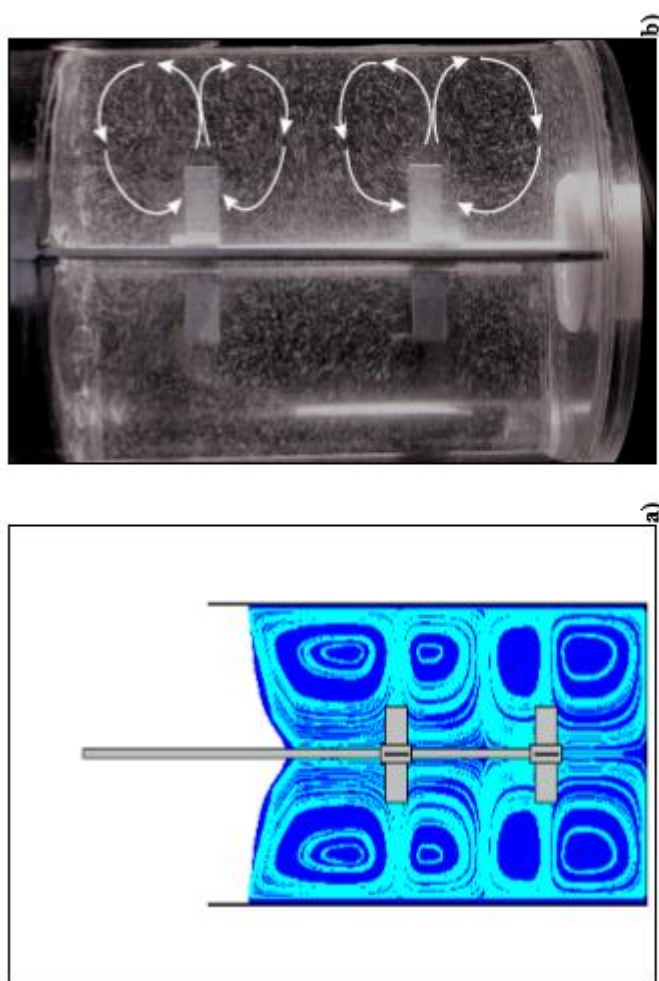


Slika 41. Vizualizacija toka matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima:

a) primjenom *VisiMfx Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotografiranjem

($S/D = 1$; $C/D = 1$; $D/d_T = 0,33$; $N = N_{Ts}$)



Slika 42. Vizualizacija tokova matične otopine boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima:

a) primjenom *VisiMix Turbulent* računalnog programa

b) digitalnim fotografiranjem

($S/D = 1,5$; $C/D = 1$; $D/d_T = 0,33$; $N = N_{js}$)

3. RASPRAVA

Kristalizacija je proces koji se izvodi s ciljem izdvajanja čvrste faze iz plinovite, kapljevite ili čvrste faze u kristalnoj formi i predstavlja jedan od najstarijih separacijskih procesa kemijske industrije. Najveća prednosti tog separacijskog postupka je mogućnost dobivanja produkta visoke čistoće i željenih karakteristika uz male energetske troškove. Posebno je prikladna za kemijske sustave izražene viskoznosti, kao i sustave koji sadržavaju toksične tvari, odnosno kada je cilj dobiti monodisperznu raspodjelu kristala. Kristalizacija se u industriji vrlo često provodi šaržnim postupkom. Osnovne prednosti tog postupka su njegova relativna jednostavnost, lako održavanje te mogućnost prilagodbe različitim procesnim zbivanjima. Pomoću eksperimenata u šaržnom kristalizatoru može se analizirati utjecaj velikog broja operacijskih varijabli u relativno kratkom vremenu. Najčešće korišten tip šaržnog kristalizatora u industriji je kristalizator s hlađenjem. Eksperimentalni podaci dobiveni u laboratorijskom mjerilu pomažu pri izboru kristalizatora većeg mjerila kojim će se dobiti produkt željenih karakteristika.

U ovom radu provedena je šaržna kristalizacija dinatrijevog tetraborat dekahidrata, poznatijeg pod komercijalnim nazivom *boraks*. Boraks je bijela kristalična sol koja spada u klasu karbonata, odnosno podklasu borata²³. Ima veoma široku primjenu kako u domaćinstvu, tako i u industrijskoj proizvodnji.

S obzirom da se šaržna kristalizacija provodi u suspenziji, za očekivati je da njezina učinkovitost u znatnoj mjeri ovisi o načinu provedbe operacije miješanja. Ona predstavlja jednu od najčešće izvođenih operacija u kemijskoj industriji i primjenjuje se kada se u određenoj količini materijala želi uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu te ukoliko se želi ubrzati kemijska reakcija u sustavu, odnosno postići što intenzivniji prijenos tvari i energije. Ovisno o broju prisutnih faza, miješanje se može provoditi u jednofaznim ili višefaznim sustavima. S obzirom da su tijekom procesa kristalizacije u sustavu nazočne kapljevita i čvrsta faza, miješanjem se nastoji ostvariti što ujednačenija suspenzija kristala u matičnoj otopini kako bi se ubrao prijenos tvari i energije tijekom procesa. U većini dosadašnjih istraživanja koja su sagledavala utjecaj miješanja na proces šaržne kristalizacije ispitivanja su se provodila u kristalizatorima s jednim miješalom. Međutim, ukoliko se na zajedničku osovinu doda drugo miješalo dolazi do značajne promjene hidrodinamičkih zbivanja u reaktorskom sustavu. Sveukupni tok kapljevine u ovim sustavima je u funkciji karakteristika primijenjenih miješala kao

što su tip miješala, njegova geometrija, prisutnost ili odsutnost razbijala virova, geometrija reaktora, odnosno reološke karakteristike matične otopine.

U ovom radu cilj je bio sagledati utjecaj sveukupnog toka kapljevine u sustavu s dvama turbinskim mješalima na širinu metastabilne zone boraksa.

Ispitivanja su u cijelosti izvršena na aparaturi prikazanoj na *slici 15*. Aparatura se sastojala od kristalizatora volumena 15 dm^3 u kojem su okomito na stjenke posude postavljena četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($B=d_T/10$). Dna razbijala su izvedena pod kutom od 45° kako bi se pospješila cirkulacija kapljevine, tj. spriječilo nastajanje tzv. *mrtvih zona*. Omjer visine stupca kapljevine i promjera kristalizatora (H/d_T) iznosio je 1,3 te je stoga takav odnos zahtijevao uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu unutar ispitivanog sustava. S obzirom da se uvođenjem drugog miješala bitno mijenjaju hidrodinamička zbivanja unutar reaktorskog sustava u ovom radu nastojalo se sagledati kako tok kapljevine u kristalizatoru s dvama SBT turbinskim mješalima utječe na širinu metastabilne zone boraksa. Osnovne geometrijske karakteristike korištenih miješala prikazane su na *slici 17*.

Prije provedbe kristalizacije boraksa bilo je potrebno odrediti brzine vrtnje miješala koje će tijekom procesa osigurati stanje potpune suspenzije nastalih kristala. Jedan od osnovnih ciljeva suspendiranja je postići što veću brzinu prijenosa tvari uz održavanje što ravnomjernije raspodjele čestica u promatranom sustavu. Potpuna suspenzija se javlja kada su sve čvrste čestice u gibanju i niti jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže vrijeme. Homogena suspenzija je ostvarena kada je koncentracija čestica bez obzira na veličinu, jednoliko raspodijeljena u posudi. Minimalni broj okretaja miješala ovisi o režimu suspendiranja, a moguće ga je odrediti poznavanjem odnosa između promjera čestice, x , i promjera posude za miješanje, D . Svaka miješalica ima svojstvenu karakteristiku suspendiranja određenu bezdimenzijskim grupama parametara kojima se određuju uvjeti suspendiranja. U ovom radu za određivanje brzine vrtnje koja će osigurati stanje potpune suspenzije, N_{JS} , korištena je metoda $0,9 H$ koja je detaljnije opisana u poglavlju 1.1.4.

Kako bi proces kristalizacije uopće započeo sustav je potrebno dovesti u stanje prezasićenosti. Prezasićenost, koja je pokretačka sila kristalizacije, može se postići na različite načine kao npr. hlađenjem ili uparavanjem matične otopine, kemijskom reakcijom, isoljavanjem itd. U prezasićenoj matičnoj otopini kristalizacija započinje nukleacijom, a nastavlja se rastom stvorenih nukleusa, odnosno kristala. Međutim matična otopina se može nalaziti u području prezasićenosti bez da pritom dođe do pojave nukleacije. Naime, nukleacija započinje tek kada se dostigne granica taloženja. Područje prezasićenosti otopine koje se nalazi između krivulja topljivosti i granice taloženja definirano je kao područje metastabilnosti, tj. metastabilna zona otopine. Širina te zone, odnosno početak nukleacije ovisi o brojnim procesnim parametrima kao što su brzina hlađenja matične otopine, prisutnost otopljenih primjesa, temperatura zasićenja, mehaničko djelovanje na otopinu itd. Širina metastabilne zone izražava se maksimalno postignutim pothlađivanjem, ΔT_{max} , odnosno maksimalno postignutom prezasićenošću matične otopine Δc_{max} .

Za određivanje početka nukleacije, odnosno širine metastabilne zone, mogu se koristiti različite metode. U ovom radu širina metastabilne zone određivana je praćenjem promjene koncentracije prezasićene otopine boraksa, tj. praćenjem promjene apsolutne prezasićenosti. Taj postupak je detaljno opisan u poglavlju 2.1.2.

Pojavom nukleacije, odnosno početkom izdvajanja čvrste faze iz matične otopine, u matičnoj otopini se zbivaju bitne koncentracijske promjene koje se obično izražavaju pomoću apsolutne prezasićenosti. Apsolutna prezasićenost otopine predstavlja razliku koncentracije soli u prezasićenoj otopini i koncentraciji koja odgovara ravnotežnoj topljivosti soli pri temperaturi matične otopine (*izraz 23*). Kontinuirano određivanje promjena koncentracije otopine, odnosno određivanje prezasićenosti, neophodno je pri definiranju kinetike procesa nukleacije, a potom i rasta kristala.

Na *slici 21* prikazane su promjene apsolutne prezasićenosti otopine tijekom procesa kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata pri različitoj udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora, odnosno pri različitom omjeru C/D . Ispitivanje je izvršeno pri četiri različite pozicije donjeg miješala u rasponu omjera C/D od 0.2 do 1.3 pri čemu je međusobna udaljenost dvaju miješala te promjer miješala održani konstantnim ($S/D = 1$; $N = N_{JS}$; $D/d_T = 0,33$).

U provedenim ispitivanjima uočava se da krivulje $\Delta c - t$ imaju istovjetan oblik. Na početku kontinuiranog hlađenja vrijednost apsolutne prezasićenosti otopine linearno raste, a potom nakon određenog procesnog vremena postiže svoju maksimalnu vrijednost Δc_{max} . Taj maksimum na krivulji pokazuje da su postignuti uvjeti pri kojima započinje nukleacija. Ova vrijednost definira širinu metastabilne zone izraženu množinskim koncentracijama. Nakon postignutog maksimuma slijedi opadanje vrijednosti apsolutne prezasićenosti. Iz prikazanih rezultata dobivenih pri različitim vrijednostima C/D uočava se da vrijednosti tih omjera utječu na izgled krivulje prezasićenosti. Linearan prirast prezasićenosti otopine, sasvim jasno, ne ovisi o parametrima miješanja. On je isključivo funkcija brzine hlađenja matične otopine i topljivosti kristalizirajuće soli. Povećanjem omjera C/D , maksimalna vrijednost prezasićenosti poprima nižu vrijednost. Dio krivulje nakon postignutog maksimuma prezasićenosti posljedica je rasta nastalih nukleusa, odnosno kristala.

Na slici 22 prikazane su vrijednosti Δc_{max} tj. širine metastabilnih zona za različite vrijednosti C/D . Utjecaj udaljenosti donjeg miješala od dna šaržnog kristalizatora (C/D) ispitivan je pri četiri različite pozicije miješala u rasponu omjera C/D od 0,2 do 1,3 pri čemu su međusobna udaljenost dvaju miješala, kao i promjer miješala konstantni ($S/D = 1$; $N = N_{IS}$; $D/d_T = 0,33$). Iz eksperimentalno dobivenih rezultata ovisnosti širine metastabilne zone o omjeru C/D vidljivo je da se širine metastabilnih zona značajno razlikuju. Za očekivati je bilo da će povećanjem vrijednosti N_{IS} i širina metastabilne zone biti uža. Naime, povećanjem brzine vrtnje miješala raste i turbulencija u sustavu. Na taj način veća je vjerojatnost sudara molekula tj. iona prisutnih u otopini i formiranje stabilnih nukleusa. Iz rezultata ovih ispitivanja može se uočiti kako je najmanja ispitivana udaljenost donjeg miješala od dna ($C/D = 0,2$) rezultirala najširoom metastabilnom zonom. Nadalje, analizirajući sve vrijednosti širina metastabilnih zona primjetno je da pri omjeru $C/D = 0,6$ dolazi do odstupanja od navedenog trenda što ukazuje na određenu promjenu toka kapljevine unutar kristalizatora.

Međudjelovanje tokova generiranih od pojedinog miješala, ovisno o parametrima miješanja (konfiguracija, brzina vrtnje, veličina i pozicija miješala), može rezultirati ili poništavanjem tokova ili pak njihovim superponiranjem. Poništavanje tokova za posljedicu ima slabljenje sveukupnog intenziteta konvekcijskog toka kapljevine, dok će u slučaju superponiranja doći do jačanja konvekcijskog toka kapljevine. Veličina uz

pomoć koje saznajemo prirodu tog međudjelovanja, a samim tim dobivamo i uvid u strukturu sveukupnog konvekcijskog toka kapljevine je vrijeme homogenizacije. Vrijeme homogenizacije obično se definira kao vremenski period potreban da se u sustav, u kojem se provodi miješanje, postigne određeni stupanj homogenosti. Iz podataka o N_{tm} moguće je procijeniti intenzitet ukupnog konvekcijskog toka, tj. cirkulacije u promatranom sustavu. Eksperimentalni rezultati ovisnosti N_{tm} o brzini vrtnje miješala za ispitivane konfiguracije prikazan je na slici 23.

Uporabom *VisiMix Turbulent* računalnog programa i fotografiranjem dobiven je još potpuniji uvid u hidrodinamička zbivanja u promatranom sustavu. *VisiMix Turbulent* pruža više od stotinu različitih parametara miješanja, uključujući i vizualizaciju tokova. Temelji se na klasičnom pristupu problemima primijenjene hidrodinamike koju su razvili Kolmogoroff, Hinze i Levich omogućavajući modeliranje mikro i makro turbulencije. Analiza tokova računalnim programom *VisiMix Turbulent* detaljno je opisana u poglavlju 2.1.2.

Vizualizacija tokova pri poziciji $C/D = 0,2$ ukazuje da je primjetna izrazita deformacija donjeg toka miješala koji se zbog blizine dna komprimira te dobiva naznake aksijalnog toka. Na fotografiji se uočava prijelaz iz radijalnog u aksijalni tok i pomijeranje gornjeg toka donjeg miješala u smjeru osovine miješala. Ova pojava nije zamjetna kod primjene *VisiMix Turbulent* računalnog programa. U tom slučaju primjetna je samo kompresija toka u blizini dna, ali se radijalni karakter donjeg miješala i dalje zadržava.

I na fotografiji kao i na simulaciji uočava se slabija izmiješanost matične otopine u neposrednoj blizini površine kapljevine. Posljedica ovog pozicioniranja miješala je smanjenje smičnih naprezanja što se u konačnici odrazilo na širinu metastabilne zone. Promjenu širine metastabilne zone je veoma bitno odrediti prilikom izvođenja procesa kristalizacije s obzirom da ona diktira mehanizam, kinetiku i brzinu nukleacije te utječe na rast nastalih kristala, ali i na raspodjelu veličina finalnog produkta.

Pri poziciji miješala $C/D = 0,6$ također se uočava transformacija toka kojeg generira donje miješalo. U literaturi je također zabilježeno da pri radu s dva turbinska miješala deformacija tokova započinje upravo pri udaljenosti $C/D = 0,6$. No bez obzira što vrijeme homogenizacije sustava nije najniže u ispitivanom rasponu veličina C/D i premda brzina vrtnje miješala (tj. N_{JS}) je niža u odnosu na druge pozicije, širina metastabilne zone u

ovom slučaju je najuža. Razlog tome je vjerojatno povećana razina lokalne turbulencije tj. turbulencije u području između donjeg miješala i dna posude. Povećan stupanj turbulencije u tom području uzrokuje stvaranje stabilnih nukleusa pri nižem stupnju prezasićenosti matične otopine u odnosu na ostale ispitivane pozicije dvaju miješala.

Pri udaljenosti $C/D = 1$ tj. pri standardnoj konfiguraciji SBT miješala uočava se izuzetno dobro slaganje tokova *VisiMix Turbulent* računalnog programa s tokovima dobivenim digitalnim fotografiranjem. U ovom slučaju ne postoje deformacije tokova kao ni izraženije međudjelovanje tokova razvijenih sa pojedinih miješala. To je u skladu s rezultatima dobivenim za bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije gdje je uočljivo da je najniža vrijednost Nt_m dobivena upravo pri ovoj konfiguraciji.

Poziciju $C/D = 1,3$ karakterizira velika udaljenost donjeg miješala od dna kristalizatora što uzrokuje slabiji stupanj uzmiješanosti u neposrednoj blizini dna reaktorske posude. To očito rezultira povećanjem vremena homogenizacije sustava (slika 22). Identični rezultati dobiveni su *VisiMix Turbulent* programom i fotografiranjem. Sagledavanjem širine metastabilne zone pri ovoj poziciji primjetno je da je ona neznatno uža u odnosu na poziciju $C/D = 1$. Razlog tome je značajno povećana vrijednost N_{JS} , čak negdje i za 100 o. min^{-1} , u odnosu na poziciju $C/D = 1$. Povećana vrijednost N_{JS} odražava se na stupanj turbulencije sustava, a samim tim i na vjerojatnost stvaranja stabilnih nukleusa.

U drugom dijelu rada ispitivan je utjecaj različitih udaljenosti između dvaju SBT miješala na prezasićenost i širinu metastabilnih zona matične otopine boraksa, a izražen je pomoću omjera S/D .

Promjena prezasićenosti matične otopine boraksa, u slučaju kada se sagledava međusobna udaljenost dvaju miješala (S/D), slična je rezultatima dobivenim pri različitim vrijednostima C/D (slika 36). Krivulje u $\Delta c - t$ dijagramu imaju istovjetan oblik. Primjetno je da su vrijednosti Δc_{\max} različite pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala. Povećanjem vrijednosti omjera S/D maksimalna vrijednost prezasićenosti tj. širine metastabilnih zona poprimaju nižu vrijednost. Ovisnost širine metastabilne zone pri različitim udaljenostima dvaju SBT miješala prikazana je na slici 37.

Sagledavajući vrijednosti vremena homogenizacije (slika 38), koje su dobivene u drugom dijelu ispitivanja, nije primjetan značajan utjecaj promjene udaljenosti između

dvaju miješala na taj parametar. Međutim, i ovdje je uočeno da se najniža vrijednost vremena homogenizacije postiže kada je korištena standardna konfiguracija tj. pri $S/D = 1$.

I u ovom slučaju, kako bi se dobio potpuniji uvid u hidrodinamička zbivanja u sustavu pri različitim udaljenostima SBT miješala, izvršena je vizualizacija strukture razvijenih tokova. Korištenjem računalnog programa *VisiMix Turbulent* i fotografiranjem u tamnoj komori na načine koji su opisani u poglavlju 2.1.2.

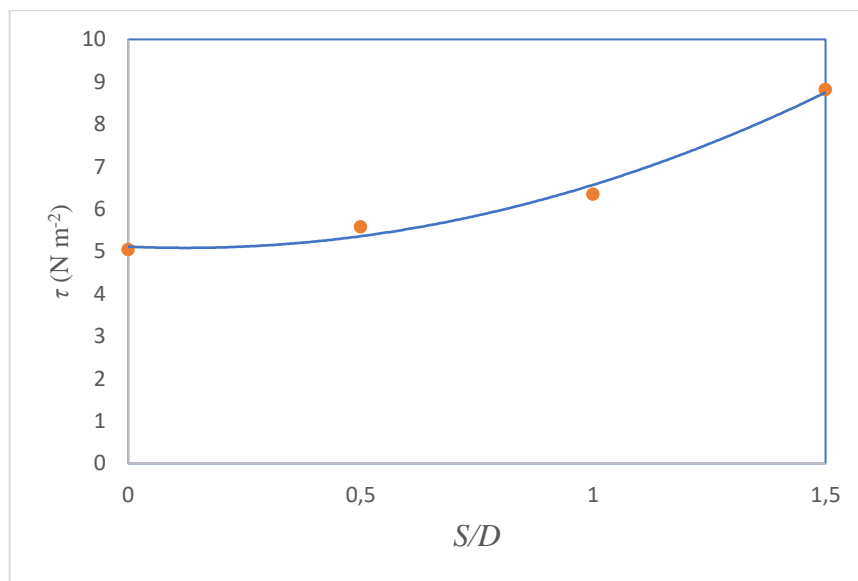
Analiza tokova matične otopine pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju SBT miješala (S/D) provedena je u rasponu omjera S/D od 0 do 1,5 pri čemu su udaljenost donjeg miješala, promjer miješala, kao i brzina vrtnje bili konstantni ($C/D = 1$; $N = N_{JS}$; $D/d_T = 0,33$).

Pri vrijednosti $S/D = 0$ tj. u slučaju kada su dva SBT miješala međusobno spojena, ona djeluju kao jedno miješalo uvećanih dimenzija ($w/D = 0,4$). U tom slučaju u sustavu je nazočan klasičan radijalni tok kojeg karakteriziraju dva kružna toka - jedan iznad, a drugi ispod miješala.

Nadalje, pri vrijednosti $S/D = 0,5$ oba SBT miješala usmjeravaju kapljevину u radijalnom smjeru. Tok kapljevine okarakteriziran je velikim radijalnim brzinama, dok je aksijalna komponenta brzine gotovo zanemariva. Sudarom kapljevine sa stjenkom kristalizatora dolazi do dijeljenja svakog toka na dva nova od kojih jedan struji prema površini, a drugi prema dnu kristalizatora. Na ovaj način se u sustavu formiraju četiri kružna toka, od kojih se dva nalaze u području između miješala. Ispitivana pozicija ne dozvoljava potpuno razvijanje tih dijelova radijalnih tokova te se uočava značajna interakcija tokova u području između dvaju miješala gdje ujedno dolazi i do njihovog ujedinjenja u povratni radijalni tok prema osovini. Ta interakcija tokova primjetna je i na simulaciji dobivenoj u *VisiMix Turbulent* računalnom programu i na fotografiji.

Pri standardnoj poziciji ($S/D = 1$) navedena interakcija je evidentno smanjena premda je i dalje nazočna. Dok su kod pozicije $S/D = 1,5$ miješala značajno udaljena jedno od drugog. U ovom slučaju primjetno je da dva miješala djeluju potpuno neovisno jedno od drugog. Na fotografiji se čak može uočiti i područje slabije izmiješanosti matične otopine koje se nalazi u horizontalnoj osi reaktorskog sustava.

S obzirom da je za radijalni tok kapljevine inače karakteristično intenzivno smično naprezanje, ono će uslijed djelovanja dvaju radijalnih tokova, dodatno ojačati. Povećanjem međusobne udaljenosti smično naprezanje postaje intenzivnije. To potvrđuju i vrijednosti dobivene *VisiMix Turbulent* računalnim programom. Odnos smičnog naprezanja kojeg razvijaju radijalni tokovi u odnosu na vrijednost S/D prikazana je na slici 43.



Slika 43. Utjecaj međusobne udaljenosti dvaju SBT miješala na smično naprezanje koje se razvija u sustavu.

Ovi rezultati ukazuju da je u sustavu s dvama SBT miješalima metastabilna zona relativno šira zbog intenzivnijih smičnih naprezanja koja djeluju na klustere te ne dozvoljavaju njihovo udruživanje u nukleus kritične veličine. Samim tim početak nukleacije je odgođen bez obzira na stupanj izmiješanosti sustava, odnosno vrijednost N_{tM} . Primjetno je da se metastabilna zona proširuje s povećanjem omjera S/D unatoč značajnom porastu vrijednosti N_{JS} (slika 37). Očito je da su u ovom slučaju struktura konveksijskog toka fluida nadjačala utjecaj intenziteta turbulencije.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata eksperimentalnih istraživanja u kojima je ispitan utjecaj tokova kapljevine na širinu metastabilne zone boraksa u kristalizatoru s dvama SBT miješalima mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Porast prezasićenosti matične otopine boraksa u početnom periodu šaržne kristalizacije posljedica je isključivo fizikalnih svojstava tj. topljivosti boraksa te brzine hlađenja matične otopine. Promjena prezasićenosti u tom dijelu procesa apsolutno ne ovisi o poziciji SBT miješala tj. o sveukupnom konvekcijskom toku unutar kristalizatora.
- Vrijednost maksimalno postignute prezasićenosti kao i pad prezasićenosti koji potom slijedi značajno ovise o udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora, kao i o međusobnoj udaljenosti dvaju miješala koja se nalaze na istoj osovini.
- Bezdimenzijska vremena homogenizacije funkcija su udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora. Najniže vrijednosti Nt_m dobiju se u slučaju kada je vrijednost $C/D = 1$. Pri različitim međusobnim udaljenostima dvaju miješala promjena vrijednosti Nt_m je znatno manje izražena, ali i u ovom slučaju najniža vrijednost se dobiva pri $S/D = 1$.
- Najšira metastabilna zona dobiva se pri najmanjoj udaljenosti donjeg miješala od dna kristalizatora ($C/D = 0,2$), a najuža pri poziciji $C/D = 0,6$. Širina metastabilnih zona u sustavima s dvama SBT miješalima, koja se nalaze na različitim udaljenostima od dna kristalizatora (pri čemu je $S/D = 1$, $N = N_{JS}$), su rezultanta hidrodinamičkih zbivanja u kristalizatoru, a koja su posljedica različitih vrijednosti brzine vrtnje miješala, strukture te međudjelovanja tokova kao i smičnog naprezanja uzrokovanog djelovanjem SBT miješala.
- Širina metastabilne zone funkcija je i međusobne udaljenosti dvaju SBT miješala. Povećanjem vrijednosti S/D značajno se povećava i širina metastabilne zone. To povećanje također je posljedica hidrodinamičkih zbivanja u kristalizatoru, ali prije svega ga uzrokuju smična naprezanja koja postaju izraženija što su miješala

međusobno udaljenija. Ta naprezanja djeluju na razbijanje klastera i sprječavaju njihovo udruživanje u nukleus kritične veličine.

- Primjenom *VisiMix Turbulent* računalnog programa mogu se dobiti informacije o hidrodinamičkim zbivanjima unutar kristalizatora, kao i vrlo korisne vizualizacije tj. simulacije generiranih tokova. Program je naročito koristan u sustavu s dvama miješalima u kojem dolazi do interferencije tokova, a koja utječe na sveukupni konvekcijski tok kapljevine.
- Uočljivo je da, pri određenim „rubnim“ slučajevima kod primjene dvaju SBT miješala, kao što je pozicija $C/D = 0,2$ ili $C/D = 0,6$, ovaj program ne ukazuje na određene deformacije tokova koje se pojavljuju u blizini dna kristalizatora. Stoga je preporučljivo da se za dobivanje što potpunijeg uvida u hidrodinamička zbivanja u ispitivanom sustavu, uz primjenu *VisiMix Turbulent* računalnog programa, koristiti i tehnika digitalnog fotografiranja tokova.

5. LITERATURA

1. J. J. Ulbercht, G. K. Patterson, *Mixing of Liquids by Agitation*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1985, str. 1-59.
2. S. M. Kresta, R. S. Brodkey, *Turbulence in Mixing Applications*, u: *Handbook of Industrial Mixing*, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta (ur.), 2003, str.19-83.
3. I. Tennekes, J. L. Lumley, *A First Course in Turbulence*, The MIT Press, Cambridge, 1989, str. 1-24.
4. J. Cheng *et al.*, Retrospect and perspective of micro-mixing studies in stirred tanks, *Chin. J. Chem. Eng.* **20** (1) (2012) 178-190.
5. M. Hraste, *Mehaničko procesno inženjerstvo*, HINUS, Zagreb, 2003, str.120-132.
6. URL: <http://www.dynamixinc.com/mixing-101-the-basic-principles-of-mixing-and-impellers> (20.10.2015.)
7. URL: <http://www.sharpemixers.com/radial.html> (20.10.2015.)
8. M. Jahoda, M. Moštek, A. Kukuková, V. Machon, CFD modelling of liquid homogenization in stirred tanks with one and two impellers using large eddy stimulation, *Chem. Eng. Res. Des.* 85 (2007) 616-625.
9. G. Ascanio, Mixing time in stirred vessels: A review of experimental techniques, *Chin. J. Chem. Eng.* **23** (7) (2015) 1065-1076.
10. R. Z. Davis, Design and scale-up of production scale stirred tank fermentors, unpublished Master of Science dissertation. Utah State University, Logan, UT, USA, 2010.
11. K. S. M. S. Raghav Rao, V. B. Rewatkar, J. B. Joshi, Critical Impeller Speed for Solid Suspension in Mechanically Agitated Contactors, *AIChE J.* **34** (8) (1988) 1332-1340.
12. M. Bohnet, G. Niesmak, Distribution of Solids in Stirred Suspension, *Ger. Chem. Eng.* **3** (1980) 57.
13. J.Y. Oldshue, *Fluid Mixing Tehnology*, McGraw-Hill Publications Co., New York, 1983, str. 94-124.
14. G. Baldi, R. Conti, A. Giannetto, Concentration profiles for solids suspended in a continuous agitated reactor, *AICHE J.* **26** (6) (1981) 1017-1020.
15. N. Zweitering, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 244.

16. W. D. Einkenel, A. Mersmann, The Agitator Speed for Particle Suspension, *Verfahrenstechnik* **11** (1977) 90.
17. G. E. H. Joosten, J. G. M. Schilder, A. M. Broere, The Suspension of Floating Solids in Stirred Vessels, *Trans. I. Chem. E.* **55** (1977) 220.
18. URL: <http://www.cheresources.com/cryst.shtml> (01.09.2011.).
19. J. W. Mullin, *Crystallization*, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 86-403.
20. A. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston 2002, str. 1-218.
21. O. Sohnel, J. Garside, *Precipitation, Basic Principles and Industrial Application*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992, str. 41-112.
22. J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt, *Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates*, 2nd edition, IChem, 2002, str. 12-172.
23. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb*, 1991, str. 875.
24. V. Logmerac, *Boraks, Tehnička enciklopedija, Svezak I, Jugoslavenski leksikografski Zavod, Zagreb*, 1966, str. 115.
25. Har Hotzvim, *Simulation of Mixing - Related Processes for Chemical Engineers, VisiMix Turbulent-User Guide, VisiMix Ltd., Jerusalem, Israel*, 2015.
26. S. Ibrahim, A. W. Nienow, Power curves and flow patterns for a range of impellers in Newtonian fluids: $40 < Re < 5 \times 10^5$, *Trans. IChemE* **73** (1995) 485-491.
27. A. Kaćunić, *Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizadoru s dvama miješalima*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, 2016.

6. PRILOZI

6.1. Simboli

A	Površina nastalog nukleusa, m^2
a	Red ukupnog rasta kristala, /
A_c	Površina kristala, m^2
b	Brzina hlađenja otopine, $^{\circ}C h^{-1}$
C	Udaljenost donjeg miješala od dna posude, m
c	Koncentracija otopine, $mol dm^{-3}$
c	Koncentracija na granici adsorpcijskog sloja, $mol dm^{-3}$
c^*	Ravnotežna topljivost, $mol dm^{-3}$
c_s	Koncentracija otopine na temperaturi zasićenja, $mol dm^{-3}$
D	Promjer miješala, m
D_{ab}	Koeficijent difuzije, $m^2 s^{-1}$
d_T	Promjer posude, m
Fr	Modificirana Froudova značajka, /
g	Gravitacijska konstanta, $m^3 kg^{-1} s^{-2}$
H	Visina stupca kapljevine, m
L	Linearna dimenzija kristala, m
K	Konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava, /
K_{GC}	Konstanta brzine rasta kristala, /
k	Boltzmanova konstanta, $m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
k_b	Konstanta proporcionalnosti, var.
k_d	Koeficijent prijelaza tvari, $m s^{-1}$
k_m	Konstanta vremena homogenizacije, s^{-1}

k_r	Konstanta brzine površinske reakcije, m s^{-1}
m	Masa, kg
n	Red sekundarne nukleacije
n_c	Broj analiziranih uzoraka.kristala
N	Brzina vrtnje miješala, o. min^{-1}
N_P	Značajka snage miješanja, /
N_{t_m}	Bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije, /
N_{I_S}	Brzina miješanja potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije, o. min^{-1}
P	Snaga miješanja, W
r	Polumjer nukleusa, m
r_c	Polumjer nukleusa kritične veličine, m
Re_m	Modificirana Reynoldsova značajka, /
S	Udaljenost između miješala, m
T^*	Temperatura nukleacije, $^{\circ}\text{C}$
t_m	Vrijeme homogenizacije, s
T_s	Temperatura zasićenja otopine, $^{\circ}\text{C}$
$U(t)$	Stupanj homogenosti, %
V	Volumen nastalog nukleusa, m^3
W	Širina lopatica, m
α	Kut između razbijala virova i dna kristalizatora, $^{\circ}$
β	Širina razbijala virova, m
γ	Masena koncentracija kristala u otopini, kg m^{-3}
Δc	Apsolutna prezasićenost, mol dm^{-3}

- Δc_{\max} Maksimalno postignuto prezasićenje, mol dm⁻³
- ΔG_c Aktivacijska energija potrebna za nastajanje čvrste faze u sustavu, J
- ΔG_{uk} Ukupna promjena Gibbsove energije pri nukleaciji, J
- ΔG_v Promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu nastale čvrste faze, J m⁻³
- ΔT_{\max} Maksimalno postignuto podhlađenje, °C
- δ_D Debljina difuzijskog graničnog sloja, m
- μ_L Viskoznost kapljevite faze, Pa s
- ρ_L Gustoća kapljevite faze, kg m⁻³
- σ Relativna prezasićenost, %
- Φ Značajka funkcije snage, /
- φ_V Volumni faktor oblika kristala, /
- φ_A Površinski faktori oblika kristala, /