

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dalia Potroško, Mario Šiftar, Gregor Buhaneč

**UVEĆANJE UREĐAJA ZA MIJEŠANJE HETEROGENIH SUSTAVA**

Zagreb, 2011.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod vodstvom dr.sc. Aleksandre Sander, izv.prof. i predan je na natječaj za dodjelu rektorove nagrade u akademskoj godini 2010/2011.*

## **POPIS SIMBOLA**

$A$  – površina prijenosa tvari,  $m^2$   
 $a$  – specifična međufazna površina,  $m^2 m^{-3}$   
 $C$  – geometrijska konstanta  
 $c$  – udaljenost miješala od dna,  $m$   
 $\Delta C_A$  – razlika koncentracija,  $mol m^{-3}$   
 $d$  – promjer kapi,  $m$   
 $d_{32}$  – srednji Sauterov promjer,  $m$   
 $d_\varepsilon$  – promjer čvrste čestice,  $m$   
 $d_m$  – promjer miješala,  $m$   
 $D$  – promjer miješalice,  $m$   
 $D_d$  – koeficijent difuzije za disperznu fazu,  $m^2 s^{-1}$   
 $D_k$  – koeficijent difuzije za kontinuiranu fazu,  $m^2 s^{-1}$   
 $f_w$  – korekcijski faktor  
 $g$  – ubrzanje sile teže,  $m s^{-2}$   
 $I$  – jakost struje,  $A$   
 $k_d$  – koeficijent prijenosa tvari za disperznu fazu,  $m^2 s^{-1}$   
 $k_k$  – koeficijent prijenosa tvari za kontinuiranu fazu,  $m^2 s^{-1}$   
 $k_m$  – ukupni koeficijent prijenosa tvari,  $m^2 s^{-1}$   
 $m_A$  – brzina prijenosa tvari,  $kg s^{-1}$   
 $m_\varepsilon$  – masa čvrstih čestica,  $kg$   
 $n$  – brzina vrtnje miješala,  $min^{-1}$   
 $n_{min}$  – minimalna brzina vrtnje miješala,  $min^{-1}$   
 $n_{D,25^\circ C}$  – indeks loma  
 $P$  – snaga,  $W$   
 $P/V$  – privedena snaga po jedinici volumena,  $W m^{-3}$   
 $R$  – faktor uvećanja  
 $s$  – eksponent uvećanja za  $\tau/V$   
 $S$  – solvent odnos,  $kg kg^{-1}$   
 $S_\varepsilon$  – relativna gustoća čvrstih čestica  
 $S_k$  – relativna gustoća kontinuirane faze  
 $S_{H_2O}$  – relativna gustoća vode  
 $U$  – napon struje,  $V$   
 $V$  – volumen,  $m^3$   
 $V_{uk}$  – ukupni volumen,  $m^3$   
 $\dot{V}$  – volumni protok,  $m^3 s^{-1}$   
 $V_i$  – faktor viskoznosti  
 $v_d$  – korigirana brzina taloženja čvrstih čestica,  $m s^{-1}$   
 $v_t$  – brzina taloženja čvrstih čestica,  $m s^{-1}$   
 $x$  – eksponent uvećanja za  $P/V$   
 $x$  – maseni udio  
 $X$  – maseni odnos  
 $X_R$  – maseni odnos rafinatne faze,  $kg kg^{-1}$

### **Bezdimenzijske značajke**

$Ar$  – Arhimedova značajka  
 $Bo$  – Bodensteinova značajka  
 $Fr$  – Froudeva značajka  
 $Fr_{min}$  – minimalna Froudeva značajka  
 $Ga$  – Galileova značajka  
 $N_p$  – značajka snage  
 $N_V$  – značajka dobave  
 $Re$  – Reynoldsova značajka

$Sc$  – Schmidtova značajka  
 $Sh_d$  – Sherwoodova značajka za disperznu fazu  
 $We$  – Weberova značajka

### Grčka slova

$\nu$  – kinematička viskoznost,  $m^2 s^{-1}$   
 $\eta$  – dinamička viskoznost otapala, Pa s  
 $\alpha$  – geometrijska konstanta  
 $\rho$  – gustoća otapala,  $kg m^{-3}$   
 $\tau$  – moment vrtnje, N m  
 $\tau/V$  – moment vrtnje po jedinici volumena,  $W N m^{-2}$   
 $\sigma$  – napetost površine,  $N m^{-2}$   
 $\varphi$  – volumni udio  
 $\varphi_V$  – volumni udio  
 $\rho_s$  – gustoća smjese,  $kg m^{-3}$   
 $\rho_c$  – gustoća čvrstih čestica,  $kg m^{-3}$   
 $\rho_d$  – gustoća disperzne faze,  $kg m^{-3}$   
 $\rho_k$  – gustoća kontinuirane faze,  $kg m^{-3}$   
 $\Delta\rho$  – razlika gustoća dviju faza,  $kg m^{-3}$   
 $\eta_d$  – dinamička viskoznost disperzne faze, Pa s  
 $\eta_k$  – dinamička viskoznost kontinuirane faze, Pa s  
 $\eta_s$  – dinamička viskoznost smjese, Pa s

## Sadržaj rada

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b>	<b>2</b>
<b>2.1. MIJEŠANJE HETEROGENIH SUSTAVA</b>	<b>2</b>
<b>2.2. MIJEŠANJE SUSPENZIJA</b>	<b>4</b>
2.2.1. BRZINA TALOŽENJA ČESTICA	4
2.2.2. STANJA SUSPENZIJE	5
2.2.3. PROCJENA MINIMALNE BRZINE VRTNJE MIJEŠALA	6
2.2.4. PRENOŠENJE REZULTATA U VEĆE MJERILO	7
<b>2.3. MIJEŠANJE DVIJU NEMIJEŠLJIVIH KAPLJEVINA</b>	<b>8</b>
2.3.1. PROCJENA SREDNJE VELIČINE KAPI	9
2.3.2. PROCJENA MINIMALNE BRZINE VRTNJE MIJEŠALA	10
2.3.3. PRIJENOS TVARI	11
2.3.4. PRENOŠENJE REZULTATA U VEĆE MJERILO	11
<b>2.4. KRITERIJ UVEĆANJA ZA TRI ILI VIŠE UREĐAJA</b>	<b>12</b>
<b>3. MATERIJAL I METODE</b>	<b>14</b>
<b>3.1. SVRHA</b>	<b>14</b>
<b>3.2. MATERIJALI</b>	<b>14</b>
3.2.1. MIJEŠANJE SUSPENZIJA	14
3.2.2. MIJEŠANJE SUSTAVA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA	15
3.2.3. ŠARŽNA EKSTRAKCIJA	15
<b>3.3. APARATURA</b>	<b>16</b>
<b>3.4. MJERENJE SNAGE POTREBNE ZA MIJEŠANJE</b>	<b>17</b>
<b>3.5. MJERENJE KONCENTRACIJE OCTENE KISELINE U VODI</b>	<b>18</b>
<b>3.6. METODA PRORAČUNA</b>	<b>19</b>
3.6.1. MIJEŠANJE SUSPENZIJA	19
3.6.2. MIJEŠANJE SUSTAVA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA	20
3.6.3. ŠARŽNA EKSTRAKCIJA	20
<b>4. REZULTATI</b>	<b>21</b>
<b>4.1. MIJEŠANJE SUSPENZIJA</b>	<b>22</b>
<b>4.2. MIJEŠANJE DVIJU NEMIJEŠLJIVIH KAPLJEVINA</b>	<b>30</b>
<b>4.3. ŠARŽNA EKSTRAKCIJA</b>	<b>38</b>
<b>5. RASPRAVA</b>	<b>41</b>
<b>6. ZAKLJUČCI</b>	<b>45</b>
<b>7. POPIS LITERATURE</b>	<b>46</b>
<b>SAŽETAK</b>	<b>47</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>48</b>

## 1. UVOD

Miješanje je jedinična operacija čija je svrha povećanje homogenosti sustava (koncentracija, temperatura) kako bi se ostvario željeni procesni rezultat. Pri tome se misli na brzinu prijenosa tvari, brzinu kemijske reakcije i svojstva produkta<sup>[1-3]</sup>. Pažljivo provođenje eksperimenata u laboratorijskom mjerilu te prenošenje dobivenih rezultata u poluindustrijsko odnosno industrijsko mjerilo od izuzetne je važnosti obzirom da neodgovarajući kriterij uvećanja u velikoj mjeri može povećati troškove proizvodnje. Prilikom uvećanja miješalica potrebno je ostvariti istu kvalitetu miješanja u većem mjerilu<sup>[4, 5]</sup>. Kriterij koji se koristi u velikoj mjeri ovisi o vrsti i zahtjevima procesa. Prilikom odabira kriterija uvećanja u obzir se moraju uzeti svi parametri i njihov utjecaj na rezultat procesa. Danas postoji znatan broj industrijskih procesa koji uključuju miješanje za koje postoje kriteriji uvećanja. Obzirom na specifičnosti sustava, pogotovo višefaznih, i dalje postoji velika potreba za laboratorijskim istraživanjima i definiranju kriterija uvećanja. Različiti utjecaji prevladavaju u laboratorijskom i industrijskom mjerilu. To je od velikog značaja tijekom procesa u kojima dolazi do prijenosa tvari, kao što su na primjer kristalizacija ili ekstrakcija. Tijekom kristalizacije stanje sustava neprekidno se mijenja, od homogene kapljevine do suspenzije kristala koji rastu u otopini promjenljive koncentracije<sup>[6]</sup>. Na početku procesa da bi se osigurala homogenost temperature u cijelom volumenu kristalizatora za miješanje je odgovorno mikromjerilo turbulencije. Nakon postizanja potrebne pokretačke sile formiraju se stabilni nukleusi koji nastavljaju rasti, te dolazi do opadanja koncentracije otopine. Mikromjerilo turbulencije više nije dovoljno da se osiguraju uvjeti jednolike koncentracije i temperature otopine, te potrebnog stupnja izmiješanosti suspenzije (kristali se ne smiju zadržavati na dnu posude). Dakle, veličina uređaja i odgovarajućeg miješala, te potrebna brzina vrtnje miješala moraju se vrlo pažljivo odabrati. Kada je potrebno miješati dvije nemiješljive kapljevine, što je slučaj kod ekstrakcije, krivo procijenjeni uvjeti provedbe procesa mogu dovesti do smanjenja učinkovitosti prijenosa tvari između dvije faze. Niski stupanj disperznosti izazvan nedovoljnim miješanjem rezultirati će manjim brzinama prijenosa tvari, te razlikama u lokalnim koncentracijama u ekstraktoru. S druge strane preintenzivno miješanje dovesti će do stvaranja emulzija. Na kraju, može se reći da odabir potrebnog intenziteta miješanja ovisi o vrsti i osjetljivosti procesa, fizikalnim svojstvima sustava, separaciji, te stabilnosti produkta u različitim uvjetima miješanja<sup>[1]</sup>.

Cilj ovog rada je definirati kriterije uvećanja uređaja za miješanje suspenzija, dviju nemiješljivih kapljevina te šaržnog ekstraktora. Na temelju rezultata dobivenih u tri geometrijski slične posude za miješanje izvest će se kriterij uvećanja, te će se nakon ekstrapolacije na veće mjerilo ispitati primjenljivost predložene korelacije.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Miješanje heterogenih sustava

Miješanje je prisutno u mnogim industrijskim granama (prehrambena, farmaceutska, kemijska, petrokemijska i kozmetička industrija, u proizvodnji bojila, papira, obradi otpadnih voda). Ovisno o proizvodu mijenja se i potreban intenzitet miješanja (stupanj izmiješanosti) te vrijeme potrebno da se postigne željeni stupanj homogenosti. Obzirom na široku primjenu postoji velik broj uređaja za miješanje projektiranih za osiguravanje željenog procesnog rezultata. Miješanje miješljivih kapljevina najjednostavniji je slučaj, koji je i u najvećoj mjeri zastupljen u literaturi, te je najviše istraženo područje<sup>[1-3]</sup>.

Miješanje suspenzija (čvrsto- kapljevito), također je zastupljeno u literaturi a najstarija saznanja (Zwietering, 1958)<sup>[7]</sup> i izvedene korelacije i danas se primjenjuju u proračunima uz neke modifikacije osnovnih matematičkih izraza. Osnove proračuna svode se na:

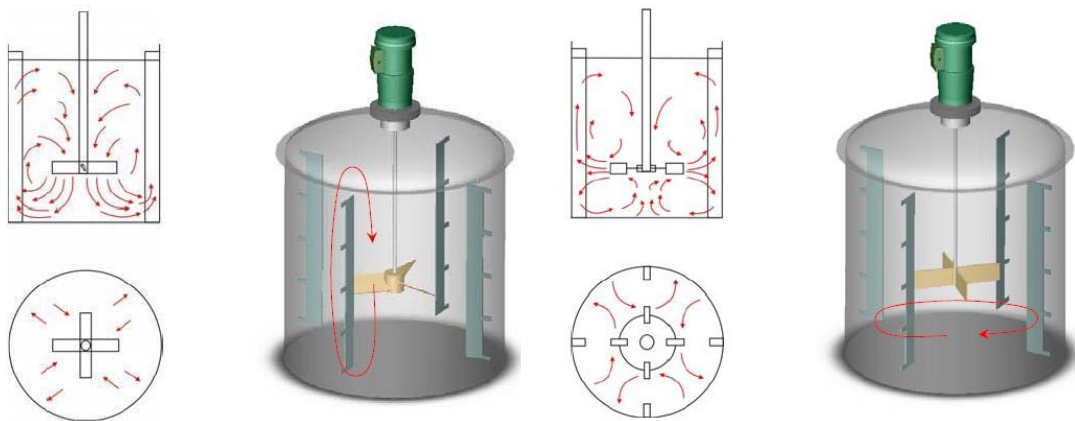
- procjenu brzine vrtnje miješala potrebnu da se postigne i održava stanje suspenzije u kojem se čestice ne zadržavaju na dnu posude („off-bottom suspension“);
- procjenu potrebnog intenziteta miješanja za održavanje jednolike koncentracija čvrstih čestica u uređaju (katalitičke reakcije, oblaganje u fluidiziranom sloju,...);
- izvođenje korelacijskih izraza za proces prijenosa tvari (otapanje, kristalizacija,..), pri čemu zadatak postaje složeniji ukoliko dolazi i do kemijske reakcije.

Miješanjem u sustavu plin-kapljevina mora se osigurati disperzija plinske faze u kapljevini uz maksimalno moguću površinu izmjene tvari. Za odabir odgovarajućih procesnih uvjeta potrebno je odabrati korelaciju za procjenu koeficijenta prijenosa tvari, osigurati dovoljno vrijeme zadržavanja plina u uređaju, odabrati miješalo kojim će se postići željeni stupanj disperzije.

Miješanje dviju nemiješljivih kapljevina najsloženiji je proces, te je usprkos brojnoj literaturi još uvijek nedovoljno objašnjeno područje. Nečistoće prisutne u sustavu, površinski aktivne tvari, te vrlo male promjene u kemijskom sastavu znatno utječu na raspodjelu veličina kapi, razdvajanje, reakciju te dobivanje stabilne emulzije. Može doći do inverzije faza, što može predstavljati problem kod ekstrakcije ili kemijske reakcije. Premali intenzitet miješanja rezultira nepotpunim prijenosom tvari ili sporom reakcijom, a preintenzivno miješanje stvaranjem stabilne emulzije.

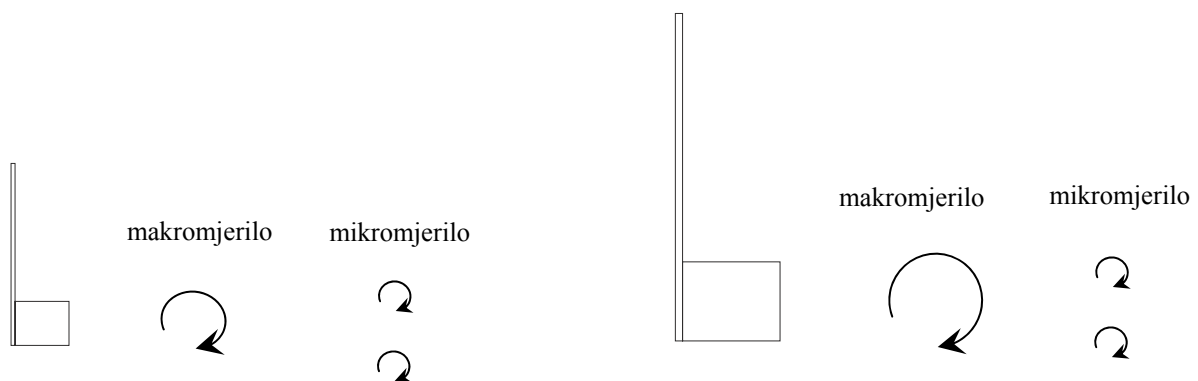
Geometrija miješala i fizikalna svojstva sustava, te geometrija miješalice u velikoj mjeri utječu na stanje izmiješanosti suspenzije. Danas postoji velik broj različitih vrsta miješala. Osnovna podjela zasniva se na vrsti strujanja fluida koje određeno miješalo izaziva u miješalici. Tako postoje miješala koja izazivaju strujanje u aksijalnom i radijalnom smjeru (slika 1.). Za miješanje heterogenih sustava uobičajeno se koriste turbinska miješala koja fluid usmjeravaju u aksijalnom smjeru. Prema teoriji turbulencije (Kolmogorov), miješalo uzrokuje nastajanje primarnih makro vrtloga, koji odgovaraju dimenziji miješala (slika 2.)<sup>[2]</sup>. Primarni se vrtlozi razbijaju u sve manje, zbog sila trenja u kapljevini,

sve do postizanja najmanjeg vrtloga. Veličina tog najmanjeg vrtloga naziva se mikro mjerilo turbulencije.



**Slika 1.** Aksijalni i radijalni tok fluida u posudi za miješanje<sup>[8]</sup>

Na procese miješanja koji ovise o makro miješanju (homogenizacija, suspendiranje), jako utječe veličina uređaja<sup>[2]</sup>. Za miješanje kapljevina odgovorno je mikro mjerilo turbulencije, odnosno mali vrtlozi su dovoljni da se se sustav kapljevina-kapljevina izmiješa. S druge strane, kod miješanja suspenzija ti najmanji vrtlozi više nisu dovoljni da se čestica podigne sa dna posude, a pogotovo da se postigne homogenost suspenzije. Ukoliko se stanje sustava tijekom miješanja mijenja promijeniti će se i mjerilo turbulencije odgovorno za miješanje (od mikro do makro mjerila). Stoga je vrlo teško predvidjeti vladanje sustava, a samo miješanje predstavlja glavni problem kod prevođenja procesa u veće mjerilo.



**Slika 2.** Mikro i makro mjerilo turbulencije



## 2.2. Miješanje suspenzija

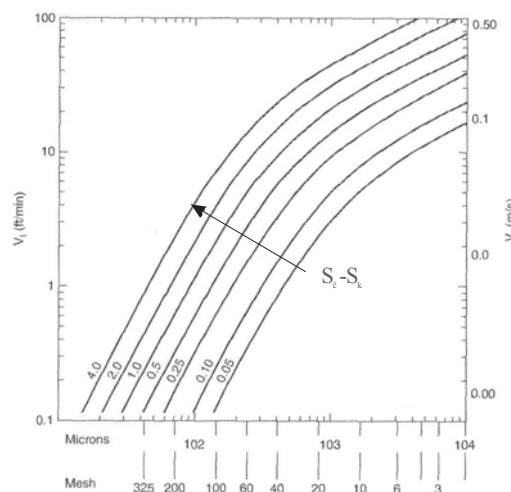
Osnovna svrha miješanja suspenzija je povećanje brzine prijenosa tvari između čvrstih čestica i kapljevite faze. Susreće se u procesima otapanja, izluživanja, kristalizacije, adsorpcije/desorpcije, ionske izmjene, polimerizacije te u katalitičkim reakcijama.

Prilikom odabira uređaja i prenošenja rezultata u veće mjerilo potrebno je<sup>[1, 5]</sup>:

- Odabrati način rada (šaržni, polukontinuirani ili kontinuirani)
- Definirati faze koje je potrebno izmiješati
- Poznavati fizikalna svojstva faza (viskoznost, gustoća, udio čvrstih čestica, oblik čestica)
- Odabrati stupanj izmiješanosti suspenzije ovisno o procesu
- Procijeniti minimalnu brzinu vrtnje miješala
- Ovisno o procesu odabrati radnu brzinu vrtnje miješala
- Istražiti utjecaj geometrijskih karakteristika miješalice i miješala

### 2.2.1. Brzina taloženja čestica

Povoljni hidrodinamički uvjeti podrazumijevaju održavanje čestica u suspendiranom stanju, a rezultat su svojstava kapljevine i čvrstih čestica. Sitne čestice čija se gustoća ne razlikuje mnogo od gustoće kapljevine, gibaju se zajedno s kapljevnom i sustav malih koncentracija čvrste faze vlada se kao jednofazni. Porastom gustoće čestica njihova se brzina sve više razlikuje od brzine strujanja fluida, te je potrebna veća sila da bi se spriječilo taloženje čestica na dnu posude za miješanje<sup>[9, 10]</sup>. Za procjenu minimalne brzine taloženja čvrstih čestica koristi se dijagram prikazan na slici 3. Na dijagramu je dana ovisnost nesmetane brzine taloženja čvrstih čestica u vodi. Obzirom da udio čestica u suspenziji utječe na brzinu taloženja, dobivena se brzina taloženja mora pomnožiti s korekcijskim faktorom prikazanim u tablici 1. Naime prisutnost drugih čestica umanjuje brzinu taloženja zbog sudara između čestica tijekom miješanja.



**Slika 3.** Brzina nesmetanog taloženja čestica u ovisnosti o razlici gustoća i veličini čestica<sup>[9]</sup>

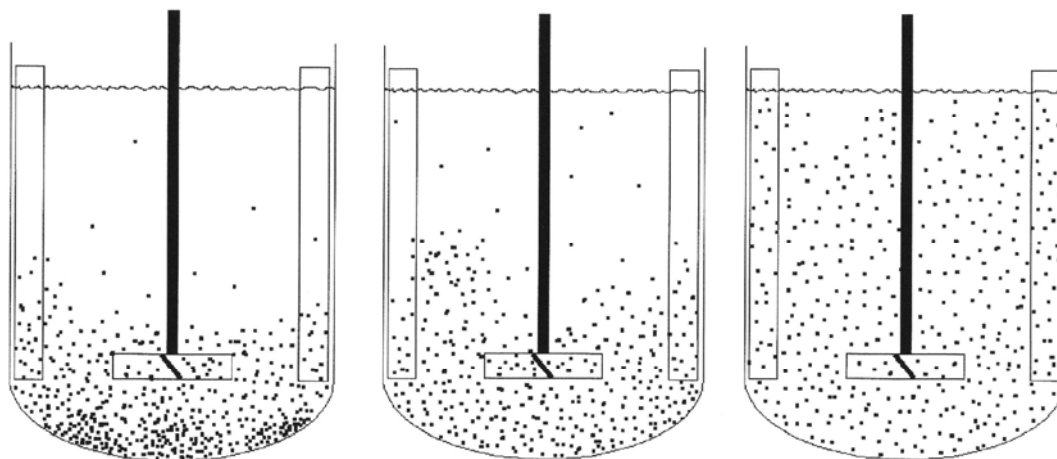
**Tablica 1.** Korekcija brzine taloženja

Udio čvrstog, %	Korekcijski faktor
2	0,80
5	0,84
10	0,91
15	1,00
20	1,10
25	1,20
30	1,30
35	1,42
40	1,55
45	1,70
50	1,85

Minimalna brzina taloženja mora biti manja od linearne brzine miješanja da bi se to ostvarilo<sup>[10]</sup>.

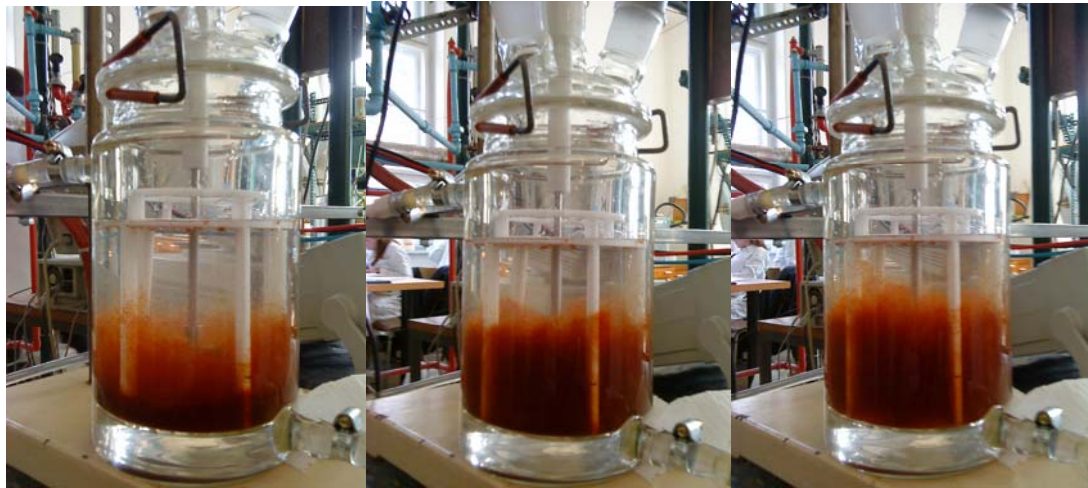
### 2.2.2. Stanja suspenzije

U miješalicama se stanje suspenzije obično klasificira u tri stupnja: djelomična suspenzija, potpuna suspenzija i homogena suspenzija (slika 4) <sup>[11]</sup>. Djelomična suspenzija (*on-bottom suspension*) je dovoljna kada je potrebno otopiti lako topljivu sol, obzirom da je to stanje karakterizirano gibanjem čestica po dnu posude i odvajanjem pojedinačnih čestica koje struje u miješalici. U stanju potpune suspenzije (*off-bottom suspension*) sve se čestice gibaju i ne zadržavaju na dnu posude dulje od 1-2 sekunde. Homogena suspenzija (*uniform suspension*) karakterizirana je jednolikom koncentracijom čvrstih čestica u cijelom volumenu kapljevine.



**Slika 4.** Stanja suspenzije

Suspenzije se karakteriziraju i visinom oblaka (*cloud height*), odnosno razinom kapljevine ispunjene čvrstim česticama (slika 5.). Koncentracija čvrstih čestica u kapljevini ispod navedene visine je velika, dok se iznad razine oblaka nalazi gotovo čista kapljevina.



$n=300 \text{ min}^{-1}$

$n=500 \text{ min}^{-1}$

$n=700 \text{ min}^{-1}$

**Slika 5.** Visina oblaka pri različitim intenzitetima miješanja

### 2.2.3. Procjena minimalne brzine vrtnje miješala

Za opis raspodjele čvrstih čestica u posudi za miješanje koriste se različite metode kao što su mjerenje vodljivosti, mjerenje koncentracije optičkim osjetilima (apsorpcija ili raspršivanje svjetlosti), uzorkovanje za analizu izvan miješalice te vizualno zapažanje. Potpuna slika dobiva se kombinacijom navedenih metoda, pri čemu se vodljivost i koncentracija moraju odrediti na više mjesta u uređaju. Za određivanje minimalne brzine vrtnje miješala potrebne za suspendiranje, stupnja homogenosti te visine oblaka čestica u kapljevinu najčešće se koristi vizualna metoda. Međutim, metoda nije pogodna za visoke koncentracije čestica<sup>[1]</sup>.

Minimalna brzina vrtnje miješala kod koje su sve čestice suspendirane odgovara brzini kod koje je površina svih čestica potpuno obuhvaćena kapljevinom te je stoga optimalna za proces prijenosa tvari. Mjerenje se zasniva na pretpostavci da postoji ravnoteža između čestica koje se podižu sa dna posude i onih koje se talože. Uobičajeni kriterij za određivanje minimalne brzine je kriterij 1 sekunde (čestice se ne zadržavaju na dnu posude dulje od 1 sekunde). Metoda gubi smisao ako je brzina taloženja čestica vrlo mala što rezultira predugačkim vremenom potrebnim za postizanje ravnoteže.

Za procjenu minimalne brzine vrtnje miješala najčešće se koristi Zwieteringova korelacija (1958)<sup>[7]</sup>:

$$n_{\min} = S \cdot \nu^{0,1} \cdot \left[ \frac{g \cdot (\rho_c - \rho_k)}{\rho_k} \right]^{0,45} \cdot X^{0,13} \cdot d_c^{0,2} \cdot d_m^{-0,85} \quad (1)$$

gdje je  $S$  konstanta ovisna o geometriji miješalice.

Novija istraživanja su pokazala da izraz nije primjenljiv za koncentracije čvrstih čestica manjih od 2 % i većih od 15 %, te velikih vrijednosti  $d_c/D$ .

Choudhury (1997; 1995)<sup>[1]</sup> umjesto masenog odnosa u korelaciju uvrštavaju volumni udio. Maseni se odnos može izračunati prema sljedećem izrazu:

$$X = 100 \cdot \frac{m_{\varepsilon}}{\rho_s \cdot V_{uk} - m_{\varepsilon}} \quad (2)$$

Autori također predlažu eksponent na promjeru čestica 0,5 za čestice manje od 0,2 mm. S druge strane za čestice veće od 1 mm  $n_{\min}$  se ne mijenja s promjerom.

Utjecaj geometrijskih karakteristika miješalice i vrste miješala dan je u konstanti S čije se vrijednosti mogu pronaći u literaturi.

Za procjenu minimalne brzine vrtnje miješala može se koristiti i sljedeća korelacija, izvedena za miješala sa četiri lopatice nagnute pod kutom od 45<sup>o</sup>[12]:

$$\text{Za: } 2 \cdot 10^3 < Ar \cdot \left( \frac{d_{\varepsilon}}{d_m} \right)^2 \cdot \varphi_m^{0,5} < 3 \cdot 10^4 \quad \text{Re}_{1s} = a \cdot Ar^{0,5} \cdot \varphi_m^{0,25} \quad (3)$$

Korelacijska jednadžba uključuje Arhimedovu i Reynoldsovu značajku koje su definirane sljedećim izrazima:

$$\text{Re} = \frac{d_m^2 \cdot n \cdot \rho_s}{\eta_s} \quad (4)$$

$$Ar = \frac{d_m^3 \cdot g \cdot \Delta\rho}{v^2 \cdot \rho_k} \quad (5)$$

Gustoća i viskoznost suspenzije definirani su na sljedeći način:

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{x}{\rho_{\varepsilon}} + \frac{1-x}{\rho_k}} \quad (6)$$

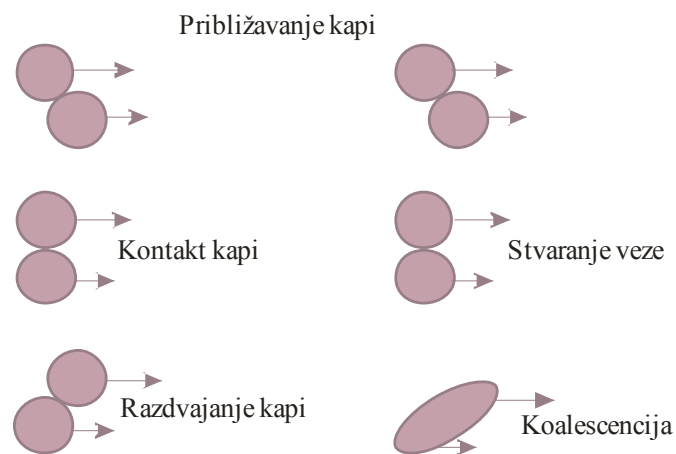
$$\eta_s = \eta_k \cdot \left( 1 + \frac{1,25 \cdot \varphi_V}{1 - \frac{\varphi_V}{0,74}} \right)^2 \quad (7)$$

#### 2.2.4. Prenošenje rezultata u veće mjerilo

Pri analizi problema koji uključuje miješanje suspenzija prvenstveno je potrebno definirati potrebe procesa. Definicija problema mora uključiti popis svih faza koje sudjeluju u procesu, potreban stupanj izmiješanosti suspenzije, koncentraciju čvrstih čestica te svojstva čestica i kapljevine<sup>[4]</sup>. Svrha provođenja mjerenja u laboratorijskom mjerilu (po mogućnosti u više uređaja različitih veličina) je pronalaženje procesnih uvjeta u kojima je postignut isti rezultat. Nakon što su određeni uvjeti u kojima je postignut isti rezultat (na primjer stupanj izmiješanosti) potrebno je definirati korelacijske jednadžbe za opis ključnih procesnih veličina, te na kraju izvođenje odgovarajućeg kriterija uvećanja. Proračun mora dati podatke o stupnju izmiješanosti, minimalnoj brzini taloženja čestica,  $n_{js}$ , te ukoliko dolazi do prijenosa tvari vrijednost koeficijenta prijenosa tvari.

### 2.3. Miješanje dviju nemiješljivih kapljevina

Sustav nemiješljivih kapljevina sastoji se od dvije ili više kapljeviti međusobno netopljivih faza. Disperzna faza (prisutna u obliku kapi) je uglavnom prisutna u manjem volumnom udjelu od kontinuirane faze. Miješanje je odgovorno za prevođenje jedne faze u kapljice, disperziju, koalescenciju te suspendiranje kapi u kontinuiranoj fazi. Nedovoljan intenzitet miješanja neće osigurati potpunu disperziju faze, a preintenzivno miješanje rezultirat će stvaranjem emulzije koju je teško razdvojiti. Najznačajniji zadatak je procijeniti veličinu kapljica za dani uređaj, fizikalna svojstva faza te procesne uvjete. Takvi sustavi u velikoj su mjeri prisutni u kemijskoj, farmaceutskoj i naftnoj industriji. Brzine kemijskih reakcija i prijenosa tvari pod utjecajem su veličine međufazne površine<sup>[1]</sup>.



**Slika 6.** Koalescencija

Obzirom da su dispergiranje, koalescencija i suspendiranje složeni procesi i ovisni o veličini uređaja, prevođenje procesa miješanja sustava dviju nemiješljivih kapljevina često završava pogrešnim procjenama. Uvećanje koncentriranih sustava sklonih koalescenciji (slika 6.) znatno je složenije od uvećanja razrijeđenih sustava koji nisu skloni koalescenciji. U manjim miješalicama dominira stanje disperzije a u većim koalescencija<sup>[1, 2]</sup>.

Brzina vrtnje miješala mora biti dovoljno velika kako bi se osiguralo stanje potpune disperzije, što ovisi o razlici gustoća faza, vrsti miješala i njegovoj udaljenosti od dna posude. Disperzija, koalescencija i suspendiranje ovise o koncentraciji disperzne faze. Razrijeđeni se sustavi ( $\varphi_v < 0,01$ ) lagano prevode u disperzno stanje a koalescencija je zanemariva. Za sustave kod kojih je  $\varphi_v < 0,2$  disperzna faza ne utječe u prevelikoj mjeri na vladanje kontinuirane faze pa se za proračune mogu koristiti izrazi koji vrijede za jednofazne sustave. U industrijskoj praksi prevladavaju sustavi kod kojih je  $\varphi_v > 0,2$ . Istraživanja su pokazala da kod sustava sklonih koalescenciji disperzija i koalescencija dominiraju u miješalici na različitim mjestima što dodatno komplicira prenošenje rezultata iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo. U blizini miješala dominira disperzija, dok na mjestima udaljenim od miješalice prevladava koalescencija. U procesima kod kojih dolazi do prijenosa tvari

(npr. ekstrakcija) zbog razvijanja koncentracijskih gradijenata uz granicu faza dolazi do strujanja po površini i u unutrašnjosti kapi, što povećava mogućnost koalescencije.

### 2.3.1. Procjena srednje veličine kapi

Procjena srednje veličine kapi izuzetno je složena obzirom da ovisi o stupnju disperznosti, intenzitetu miješanja, geometriji miješalice i miješala, fizikalnim svojstvima sustava, koncentraciji disperzne faze te radnim uvjetima. Literatura nudi velik broj korelacijskih jednadžbi, od kojih se većina svodi na<sup>[1]</sup>:

$$\frac{d_{32}}{d_m} = f(We, \varphi_V) \quad (8)$$

Za disperznu fazu male viskoznosti i geometrijski slične sustave može se koristiti izraz (Chen, Middleman, 1967)<sup>[13]</sup>:

$$\frac{d_{32}}{d_m} = C \cdot We^{-3/5} \quad (9)$$

$$We = \frac{\rho_k \cdot n^2 \cdot d^3}{\sigma} \quad (10)$$

Za Rushtonovu turbinu  $C=0,053$

Navedeni izrazi vrijede za razrijeđene sustave koji nisu skloni koalescenciji.

Gnanasundram i sur. predlažu sljedeći izraz (1979)<sup>[14]</sup>:

$$\frac{d_{32}}{d_m} = 0,052 \cdot We^{-3/5} \cdot \exp(4 \cdot \varphi) \quad (11)$$

Za viskoznu disperznu fazu uz stalnu značajku snage:

$$\frac{d_{32}}{d_m} = 0,054 \cdot We^{-3/5} \cdot \left[ 1 + 4,42 \cdot Vi \cdot \left( \frac{d_{32}}{d_m} \right)^{1/3} \right]^{3/5} \quad (12)$$

Jednadžba vrijedi za viskoznosti manje od 500 cP. Calabrese i sur. (1986)<sup>[15]</sup> predlažu sljedeći izraz:

$$\frac{d_{32}}{d_m} = 0,053 \cdot We^{-3/5} \cdot [1 + 0,92 \cdot Vi^{0,84}]^{3/5} \quad (13)$$

$$Vi = \left( \frac{\rho_k}{\rho_d} \right)^{1/2} \cdot \eta_d \cdot \frac{n \cdot d_m}{\sigma} \rightarrow \text{omjer viskoznih i površinskih sila koje stabiliziraju kap.} \quad (14)$$

Navedeni izrazi vrijede za razrijeđene sustave kod kojih se pretpostavlja da kapljice u okolišu ne utječu na turbulenciju.

Doulah (1975)<sup>[16]</sup> korigira Chen i Middlemanovu jednadžbu:

$$\frac{d_{32}}{d_m} = 0,053 \cdot (1 + 3 \cdot \varphi_V) \cdot We^{-3/5}, \quad \eta \leq 500 \text{ cP i } \varphi_V < 0,3. \quad (15)$$

Jednadžba se koristila uspješno za velik broj sustava sklonih koalescenciji.

### 2.3.2. Procjena minimalne brzine vrtnje miješala

Većina literaturnih korelacija oslanja se na pristup analogan određivanju minimalne brzine vrtnje miješala kod miješanja suspenzija (Zwietering, 1958) <sup>[17]</sup>. Oba procesa ovise o razlici gustoća, viskoznosti kontinuirane faze te promjeru miješala. Minimalna brzina vrtnje miješala kod koje su sve čestice suspendirane direktno ovisi o veličini čestica. S druge strane minimalna brzina vrtnje miješala potrebna da se osigura potpuna disperzija ovisi o površinskoj napetosti i ostalim svojstvima koja definiraju veličinu kapljice.

Pavlushenko i Yanishevski (1958) predlažu sljedeću korelaciju <sup>[17]</sup>:

$$n_{\min} = \frac{5,67 \cdot \rho^{0,08} \cdot \eta_k^{0,06} \cdot \eta_d^{0,04} \cdot \sigma^{0,15} \cdot D^{0,92}}{\rho_k^{0,33} \cdot d_m^{1,87}} \quad (16)$$

Nagata (1975) predlaže korelaciju izvedenu na temelju eksperimentalnih podataka dobivenih miješanjem pomoću turbinskog miješala sa četiri lopatice ( $D/d_m=1/3$ ;  $c=D/2$ ) <sup>[18]</sup>:

$$n_{\min} = 750 \cdot D^{-2/3} \cdot \left(\frac{\eta_k}{\rho_k}\right)^{1/9} \cdot \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_k}\right)^{0,26} \quad (\text{min}^{-1}) \quad (17)$$

Obzirom da izraz ne uključuje viskoznost disperzne faze primjenljiv je isključivo za razrijeđene sustave.

Skelland i Seksaria (1978) predlažu korelaciju koja se pokazala pogodnom za velik broj sustava kapljevinna-kapljevinna uz korištenje različitih vrsta miješala <sup>[19]</sup>:

$$\frac{d_m^{1/2} \cdot n}{g^{1/2}} = C \cdot \left(\frac{D}{d_m}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{\eta_k}{\eta_d}\right)^{1/9} \cdot \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_k}\right)^{0,25} \cdot \left(\frac{\sigma}{d_m^2 \cdot \rho_k \cdot g}\right)^{0,3} \quad (18)$$

Pri čemu su konstante C i  $\alpha$  tabelirane za određenu geometriju miješala.

Skelland i Ramsay (1987) korigiraju korelaciju <sup>[20]</sup>:

$$Fr_{\min} = C^2 \cdot \left(\frac{D}{d_m}\right)^{2\alpha} \cdot \varphi_V^{0,106} \cdot (Ga \cdot Bo)^{-0,084} \quad (19)$$

Korelacijska jednadžba uključuje Froudeovu, Galileovu i Bodensteineovu značajku koje su definirane sljedećim izrazima:

$$Fr = \frac{d_m \cdot n^2 \cdot \rho_s}{g \cdot \Delta\rho} \quad (20)$$

$$Ga = \frac{d_m^3 \cdot \rho_s \cdot g \cdot \Delta\rho}{\eta_s^2} \quad (21)$$

$$Bo = \frac{d_m^3 \cdot g \cdot \Delta\rho}{\sigma} \quad (22)$$

Gustoća i viskoznost disperzije definirani su na sljedeći način:

$$\rho_s = \varphi_V \cdot \rho_d + (1 - \varphi_V) \cdot \rho_k \quad (23)$$

$$\eta_s = \frac{\eta_k}{1 - \varphi_V} \cdot \left( 1 + \frac{1,5 \cdot \eta_d \cdot \varphi_V}{\eta_k + \eta_d} \right)^2 \quad (24)$$

### 2.3.3. Prijenos tvari

U mnogim industrijskim procesima koji uključuju miješanje sustava kapljevina-kapljevina dolazi do prijenosa tvari i/ili topline. Brzina prijenosa tvari ovisi o površini izmjene tvari, koeficijentu prijenosa tvari i pokretačkoj sili procesa:

$$m_A = k_m \cdot (d^2 \cdot \pi) \cdot \Delta C_A \quad (25)$$

Pokretačka sila zapravo predstavlja razliku koncentracija otopljene komponente u kontinuiranoj fazi i unutar kapljice. Porastom intenziteta miješanja povećava se brzina prijenosa tvari. Do porasta dolazi zbog povoljnijih hidrodinamičkih uvjeta (smanjuju se otpori prijenosu). S druge strane povećanjem brzine vrtnje miješala smanjuje se veličina kapi što rezultira većom specifičnom međufaznom površinom. Ukoliko brzina prijenosa tvari nije jednolika razvijaju se gradijenti površinske koncentracije i napetosti površine. Koalescencija također utječe na brzinu prijenosa tvari obzirom da kapi koje se spajaju mogu imati različite koncentracije. Skelland i suradnici (1990)<sup>[21]</sup> predlažu korelaciju za procjenu koeficijenta prijenosa tvari za kontinuiranu fazu:

$$\frac{k_k \cdot d}{D_k} = 1,237 \cdot 10^{-5} \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{2/3} \cdot Fr^{5/12} \cdot \left( \frac{d_m}{d} \right)^2 \cdot \left( \frac{d}{D} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{\rho_d \cdot d^2 \cdot g}{\sigma} \right)^{5/4} \cdot \varphi_V^{-1/2} \quad (26)$$

U izrazu (26) je Froudeova značajka miješala i Schmidtova značajka kontinuirane faze:

$$Fr = \frac{n^2 \cdot d}{g} \quad (27)$$

$$Sc = \frac{\eta_k}{\rho_k \cdot D_m} \quad (28)$$

Za procjenu koeficijenta prijenosa tvari disperzne faze koristi se:

$$Sh_d = \frac{k_d \cdot d_{32}}{D_d} = 6,6 \quad (29)$$

### 2.3.4. Prenošenje rezultata u veće mjerilo

Uspješan kriterij uvećanja ne znači da se u dva uređaja različitih veličina dobiju identični rezultati, već da kriterij uvećanja daje prihvatljive i predvidljive rezultate. Porastom koncentracije disperzne faze veća je mogućnost dobivanja neodgovarajućih kriterija uvećanja. Problem postaje još složeniji ako uključuje i prijenos tvari sa ili bez kemijske reakcije. Većina procesa s malim udjelom disperzne faze uspješno se prenosi u veće mjerilo uz<sup>[1]</sup>:

$$n \cdot d_m^x = const. \quad (30)$$



EkspONENT uvećanja,  $x$  ovisi o sustavu koji se miješa (tablica 2).

**Tablica 2.** EkspONENTI uvećanja za promatrani proces miješanja

EkspONENT uvećanja	Promatrani proces
0	Miješanje kapljevina
2/3	Prijenos tvari
3/4	Suspendiranje
1	Strujanje kapljevine

Ponekad je moguće kriterije uvećanja razrijeđenih sustava primijeniti i na koncentrirane sustave kod kojih ne dolazi do koalescencije. Za uspješno prenošenje rezultata u veće mjerilo, kada se radi o sustavima sklonim koalescenciji danas ne postoji općenita metoda. Prilikom izvođenja kriterija uvećanja potrebno je uzeti u obzir:

- Sklonost sustava koalescenciji (koalescencija pogoduje ekstrakciji, ali polimerizaciji ne)
- Dodatak aditiva kako bi se smanjila koalescencija
- Odabir faze koja će biti kontinuirana (viskozija faza ako se koalescencija mora minimizirati)
- Mogućnost korištenja više miješala (povećava se zona disperzije)

#### **2.4. Kriterij uvećanja za tri ili više uređaja**

U industriji, cjelokupna se proizvodnja i procesi odvijaju u velikim reaktorima, čiji su gabariti i do nekoliko stotina ili tisuća puta veći od onih u laboratoriju. Budući da kemijski procesi nastaju u malom mjerilu u laboratoriju, njihov se razvoj obično zasniva na sukcesivnom provođenju eksperimenata u sve većim mjerilima sve dok se cjelokupna proizvodnja ne preseli u tvornicu s punim kapacitetom proizvodnje. Također, laboratorijski eksperimenti koji se provode u epruvetama ili malim tikvicama mogu, uz konačan produkt, davati i sporedne produkte koji mogu nastati reakcijom kao što su pare ili plinovi koji mogu biti otrovni ili zapaljivi. Kod egzotermnih reakcija, oprema može apsorbirati toplinu te ona može proći nezapaženo. Uz to, u laboratoriju se koriste potpuno čiste kemikalije koje možda neće biti dostupne u masovnoj proizvodnji, a što znači da one koje se koriste u industriji mogu sadržavati nečistoće koje će utjecati na konačni ishod reakcije. Bitan parametar je i sama posuda u kojoj se provodi eksperiment, jer se u laboratoriju često koriste staklene, a u industriji od nekih drugih materijala, što može dovesti do nepoželjne reakcije ili do katalitičkog ili inhibitorškog djelovanja na samu reakciju. Često je slučaj da u ranoj fazi razvoja procesa potpune informacije o glavnoj ili sporednim reakcijama nisu dostupne te se moraju provesti eksperimenti i potvrditi ili opovrgnuti početne teze i proračuni. Zato je bitno da se tijekom procesa uvećanja koriste aparatura, materijali i kemikalije koje će se koristiti u industriji<sup>[4]</sup>.

Najpouzdaniji kriterij uvećanja dobiva se provođenjem eksperimenata u nekoliko uređaja različitih veličina<sup>[3]</sup>. Pri tome se dobiva trend uvećanja koji se može ekstrapolirati na veće mjerilo. Potrebno je u svim reaktorima provesti eksperimente u odgovarajućem rasponu intenziteta miješanja. Kada su postignuti zadovoljavajući rezultati, u ovom slučaju isti stupanj izmiješanosti heterogenog sustava, u svi mjerilima računaju se vrijednosti privedene snage po jedinici volumena i momenta po jedinici volumena i prikazuju u grafičkoj ovisnosti  $\ln\left(\frac{P}{V}\right) = f \ln(V)$  i  $\ln\left(\frac{\tau}{V}\right) = f \ln(V)$ . Na temelju grafičkog prikaza kod kojeg podaci bolje leže na pravcu, ekstrapolacijom se dobivaju dimenzije miješalice u većem mjerilu. Opisani postupak najbolje opisuju sljedeće jednadžbe, gdje su s i x eksponenti uvećanja, za  $P/V$  i  $\tau/V$ , a R je faktor uvećanja.

$$\left(\frac{P}{V}\right)_2 = \left(\frac{P}{V}\right)_1 \cdot \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^s = \left(\frac{P}{V}\right)_1 \cdot R^s \quad (31)$$

$$\left(\frac{\tau}{V}\right)_2 = \left(\frac{\tau}{V}\right)_1 \cdot \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^s = \left(\frac{P}{V}\right)_1 \cdot R^x \quad (32)$$

Ukoliko se ne dobiva linearna ovisnost, metodom najmanjih kvadrata odabire se konačni kriterij uvećanja. Uvećanje na temelju grafičkog prikaza  $\log(P/V)$  vs.  $V$  je često korišteno u industriji.

### 3. MATERIJAL I METODE

#### 3.1. Svrha

Istražiti primjenljivost različitih kriterija uvećanja miješalica za miješanje heterogenih sustava u laboratorijskom mjerilu, te odabrati odgovarajući kriterij uvećanja. U tu su svrhu provedeni eksperimenti u tri geometrijski slične miješalice u jednakom intervalu intenziteta miješanja. Željeni rezultat kod miješanja suspenzija je isti stupanj izmiješanosti. Kod miješanja sustava kapljevina-kapljevina (bez prijenosa tvari) potrebno je ostvariti isti stupanj disperznosti. Dobiveni rezultati primijeniti će se na sustav kod kojeg dolazi do prijenosa tvari (ekstrakcija kapljevina-kapljevina), te će se izvesti zaključci o mogućnosti primjene kriterija uvećanja izvedenog na temelju istog stupnja disperznosti.

#### 3.2. Materijali

##### 3.2.1. Miješanje suspenzija

Prilikom provedbe eksperimenata korištene su plastične kuglice crvene i žute boje, različitih geometrijskih karakteristika te amberlit (tablica 3., slika 7). Pripravljene su suspenzije različitih volumnih udjela čvrstih čestica (1,3 i 5%) u vodi.

**Tablica 3.** Fizičke karakteristike korištenih materijala

Oznaka	$d_c \cdot 10^3, \text{ m}$	$\rho_c, \text{ kgm}^{-3}$
Uzorak 1	0,565	1638,7
Uzorak 2	4,200	1257,7
Uzorak 3	3,000	1282,0



**Slika 7.** Čvrste čestice korištene u sustavu čvrsto-kapljevito

### 3.2.2. Miješanje sustava kapljevina-kapljevina

Korištene kemikalije su n-butil-acetat, octena kiselina i deionizirana voda (tablica 4.). Mjerenja su provedena pri četiri različita solvent odnosa (tablica 5).

**Tablica 4.** Gustoća i viskoznost korištenih otapala

Otapalo	$\eta \cdot 10^3$ , Pa s	$\rho$ , kgm <sup>-3</sup>
Voda	0,894	997
n-Butil acetat	0,730	880
Octena kiselina	1,130	1015

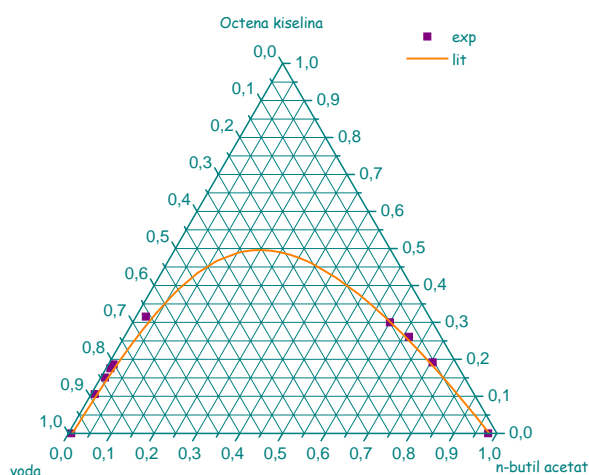
**Tablica 5.** Gustoća i viskoznost smjesa

Solvent odnos	$\varphi_v$ , %	$\eta_s \cdot 10^3$ , Pa s	$\rho_s$ , kgm <sup>-3</sup>
0,25	22,07	1,148	971,17
0,50	36,16	1,401	954,69
0,75	45,94	1,655	943,25
1,00	53,12	1,908	934,85

### 3.2.3. Šaržna ekstrakcija

U eksperimentima kod kojih je istraživana prijenos tvari, početna koncentracija octene kiseline u vodi bila je 15%. Ravnotežni dijagram sustava voda-octena kiselina-n butil acetat prikazana je na slici 8. Difuzijski koeficijenti octene kiseline (C) u vodenoj (A) i fazi i u n-butil acetatu (B) iznose:  $D_k=1,21 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  i  $D_d=5,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Ekstrakcija je provedena pri brzini vrtnje miješala potrebnoj za postizanje potpune disperzije, na temelju mjerenja provedenih sa sustavom kod kojeg ne dolazi do prijenosa tvari.



**Slika 8.** Ravnoteža voda-octena kiselina-n-butil acetat

Pripravljene su otopine definiranih solvent odnosa i unesene u miješalicu. Sustav je miješan 4 sata kako bi se osiguralo dovoljno vrijeme kako bi se postigla ravnoteža, te je otopina prebačena u lijevku za odjeljivanje (slika 9.). Nakon 24 sata, u vodenoj je fazi određena koncentracija.



*Slika 9.* Separacija nastalih faza u lijevku za odjeljivanje

### **3.3. Aparatura**

Na slici 10. prikazane su miješalice koje su korištene za miješanje sustava čvrsto-kapljevito i kapljevina-kapljevina. Visina kapljevine bila je jednaka promjeru miješalice. Za miješanje je korišteno turbinsko miješalo sa četiri lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$ , koje izaziva aksijalni tok fluida u miješalici. Geometrijske karakteristike miješalica dane su u tablici 6. Prilikom miješanja suspenzija miješalice su bile opremljene razbijalima (osim najmanja).



*Slika 10.* Miješalice korištene za miješanje sustava čvrsto-kapljevito i kapljevina-kapljevina

**Tablica 6.** Geometrijske karakteristike miješalica

Oznaka	$D$ , m	$d_m$ , m
1	0,046	0,0183
2	0,055	0,0183
3	0,097	0,0323
4	0,150	0,0500
5	0,385	0,1450

Miješalice 2, 3, 4 i 5 korištene su za miješanje suspenzija, a miješalice 1, 3 i 4 za miješanje dviju nemiješljivih kapljevina. Obzirom da su razbijala pružala preveliki otpor tijekom miješanja dviju nemiješljivih kapljevina te nisu napravljena od odgovarajućeg materijala, vladanje sustava je istraživano u miješalicama bez razbijala.

### **3.4. Mjerenje snage potrebne za miješanje**

U sve tri miješalice izmjerene su privedene snage za miješanje suspenzija i disperzija u intervalu brzine vrtnje miješala od 100 do oko 1000  $\text{min}^{-1}$ , na analizatoru snage DW-6090 (slika 11.).



**Slika 11.** Analizator snage

Obzirom da se radi o vrlo malim snagama, da bi se dobili precizniji podaci snaga je izračunata iz podataka o jakosti i naponu struje:

$$P = U \cdot I \quad (33)$$

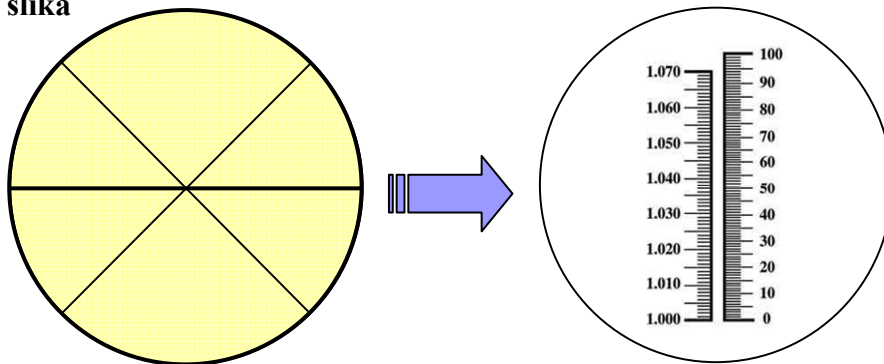
### 3.5. Mjerenje koncentracije octene kiseline u vodi

Koncentracija rafinatne faze određena je refraktometrijski. Korištena aparatura prikazana je na slici 12. Obzirom da indeks loma, osim o koncentraciji, ovisi i o temperaturi, refraktometar je termostatiran na sobnu temperaturu, 25 °C. Princip mjerenja prikazan je na slici 13.



Slika 12. Termostatirani refraktometar

Izoštri se  
slika



Na skali se očita indeks  
loma

Slika 13. Određivanje indeksa loma

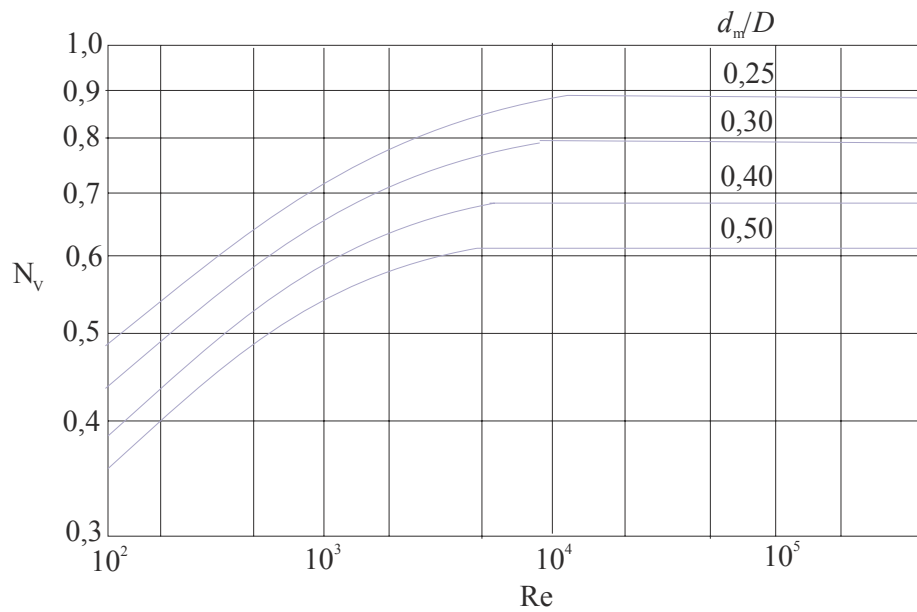
Baždarni pravac definiran je sljedećim izrazom:

$$x = 15,063 \cdot n_{D,25^{\circ}C} - 20,04 \quad (34)$$

### 3.6. Metoda proračuna

#### 3.6.1. Miješanje suspenzija

Potrebna brzina vrtnje miješanja u poluindustrijskom ili industrijskom mjerilu, odredila se na nekoliko načina. Za poluindustrijsku miješalicu, uz pretpostavku da je miješanje turbulentno, može iz dijagrama ovisnosti značajke dobave o Reynoldsovoj značajci, za danu geometriju (omjer  $d_m/D$ ) očitati značajka dobave  $N_V$  (slika 14.).



**Slika 14.** Značajka dobave za turbinsko mješalo sa 4 ravne lopatice nagnute pod kutem od  $45^\circ$ <sup>[10]</sup>

$$N_V = \frac{\dot{V}}{n \cdot d_m^3} \quad (35)$$

Volumni protok koji proizvodi miješalo određuje se iz minimalne brzine taloženja, iz poznatih relativnih gustoća,  $S_\delta$  i  $S_{H_2O}$  i veličina čestica (slika 1.), te koncentracije čvrstog u suspenziji (tablica 1.). Očitana se brzina množi s korekcijskim faktorom,  $f_w$ , obzirom da količina čestica u suspenziji utječe na brzinu taloženja.

$$v_d = f_w \cdot v_t \quad (36)$$

Sada se može izračunati volumni protok koji uzrokuje miješalo:

$$\dot{V} = v_d \cdot A = v_d \cdot \frac{D^2 \cdot \pi}{4} \quad (37)$$

A uvrštenjem u jednadžbu za značajku dobave, izračuna se potrebna brzina vrtnje miješala,  $n$ .

Na temelju kriterija uvećanja definiranog ovisnošću  $\ln\left(\frac{P}{V}\right) = f \ln(V)$  za poluindustrijsku miješalicu procijenjena je snaga potrebna za miješanje, te iz značajke snage (uz pretpostavku turbulentnog miješanja,  $N_P=1,27$ ) potrebna brzina vrtnje miješala da se postigne isti stupanj izmiješanosti kao i u manjim miješalicama.



$$N_P = \frac{P}{\rho_s \cdot n^3 \cdot d_m^5} \quad (38)$$

Osim navedenih metoda za procjenu minimalne brzine vrtnje miješala korištena je Zwieteringova korelacija (jednadžba 1). Na temelju kriterija uvećanja (jednadžba 30, za suspendiranje) te korelacijske jednadžbe  $Re = f(Ar, \varphi)$  (jednadžba 3) također je procijenjena potrebna brzina vrtnje miješala za poluindustrijsku miješalicu.

### 3.6.2. Miješanje sustava kapljevina-kapljevina

Potrebna brzina vrtnje miješanja odredila se na temelju kriterija uvećanja definiranog ovisnošću

$$\ln\left(\frac{P}{V}\right) = f \ln(V) \text{ i ekstrapolacijom na veći volumen. Minimalna brzina vrtnje miješala te srednji}$$

Sauterov promjer procijenjeni su također korištenjem izraza danih u poglavlju 2.3.1. i 2.3.2.

### 3.6.3. Šaržna ekstrakcija

Na temelju procijenjenih vrijednosti srednjeg Sauterovog promjera kapi procijenjene su vrijednosti specifične međufazne površine i koeficijenta prijenosa tvari obzirom na rafinatnu (kontinuiranu) i ekstraktnu (disperznu) fazu (jednadžbe 26 i 29).

$$a = \frac{6 \cdot \varphi_V}{d_{32}} \quad (39)$$

#### **4. REZULTATI**

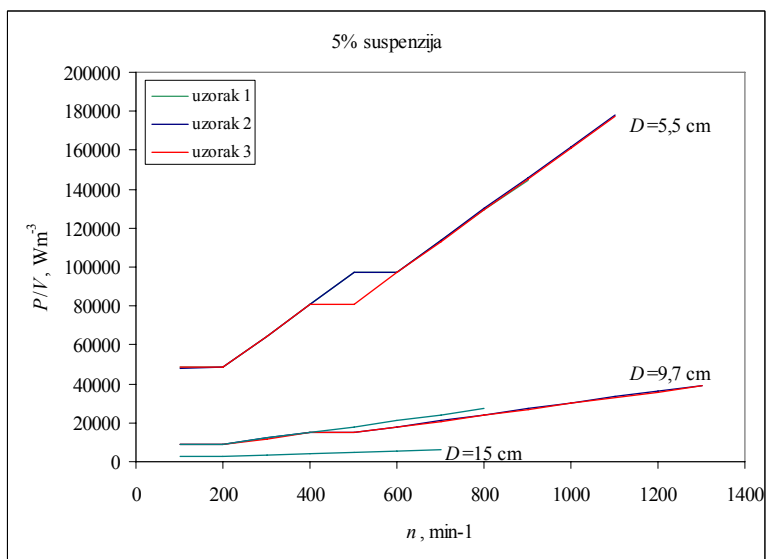
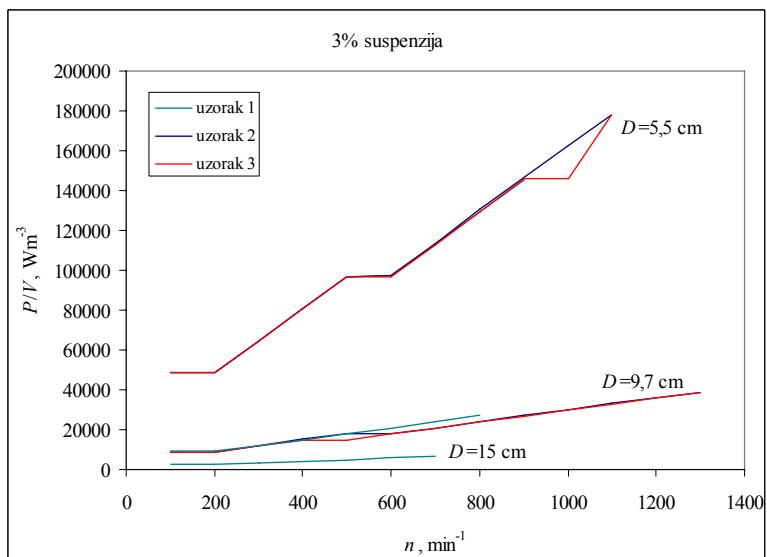
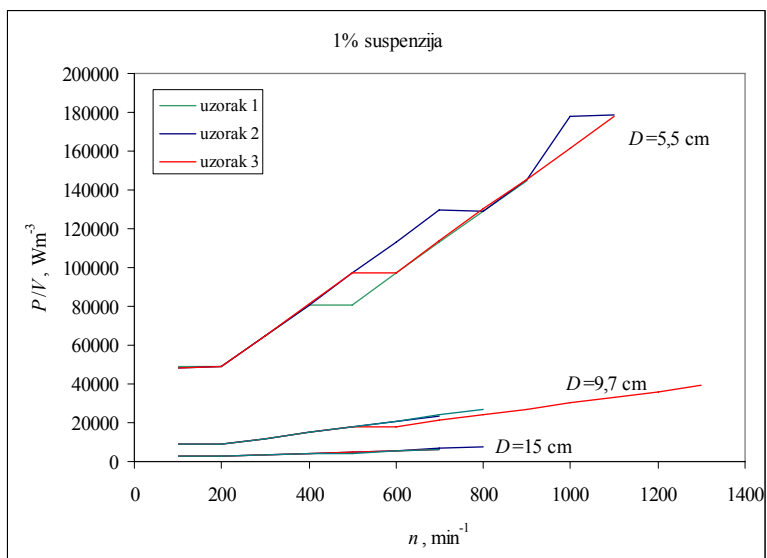
Rezultati su podijeljeni u tri poglavlja:

- Miješanje suspenzija
- Miješanje dviju nemiješljivih kapljevina
- Šaržna ekstrakcija

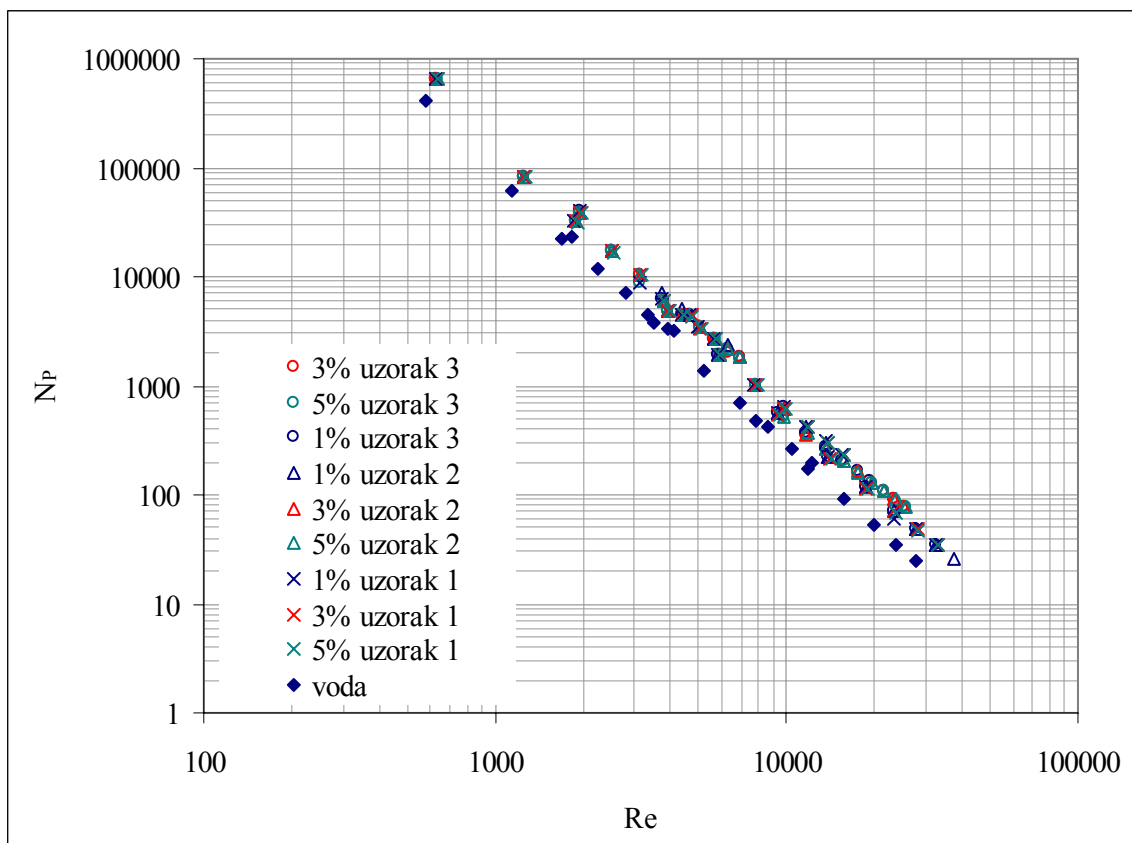
#### 4.1. Miješanje suspenzija

**Tablica 7.** Gustoće suspenzija, brzina taloženja čestica i volumni protoci koje uzrokuje miješalo

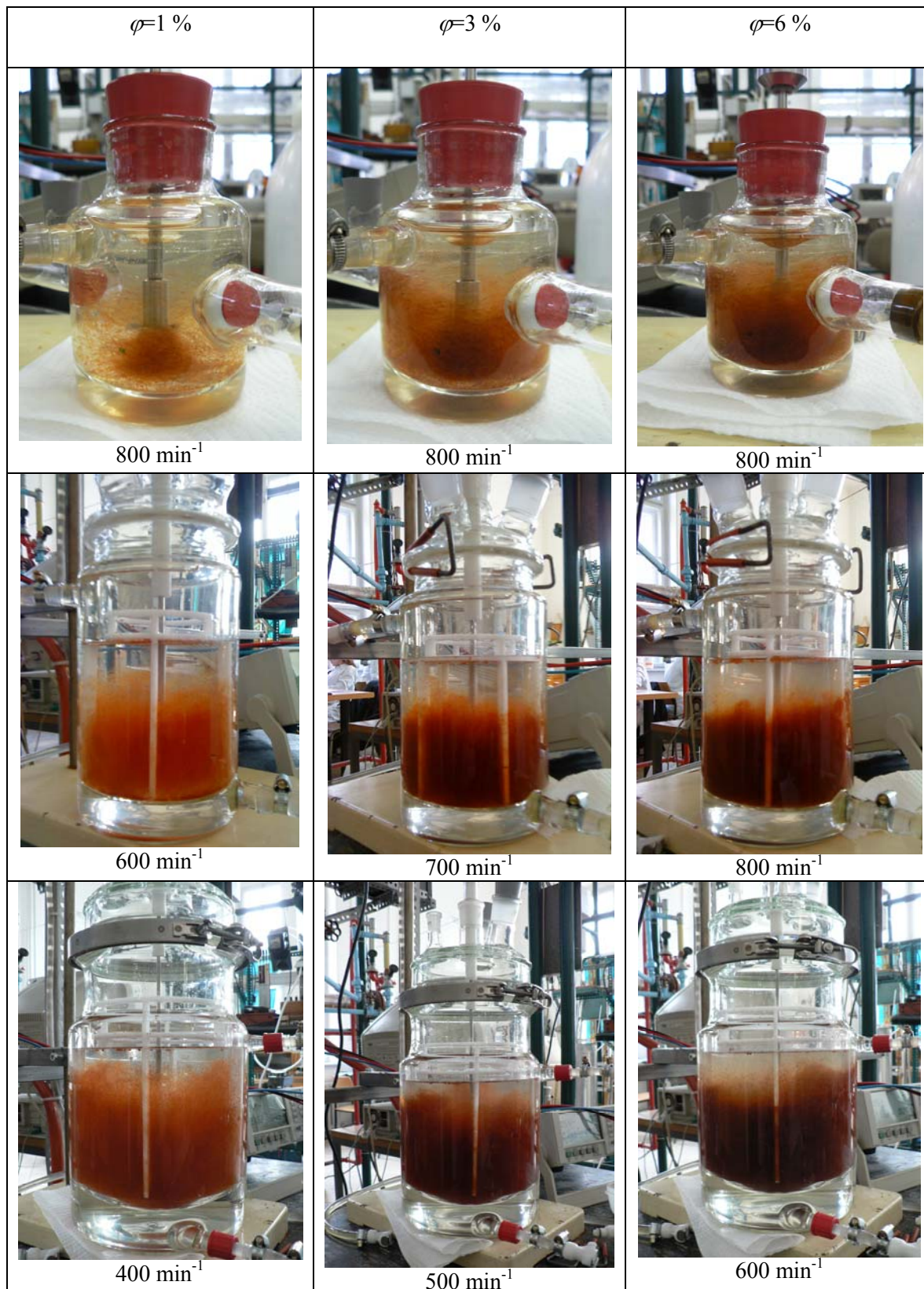
Uzorak 1						
$\varphi_v$	$x, \%$	$\rho_s, \text{kgm}^{-3}$	$v_d, \text{ms}^{-1}$	$V_1 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$V_2 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$V_3 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$
0,01	1,63	997,15	0,0404	0,96	2,98	7,14
0,03	4,82	1008,85	0,0426	1,01	3,15	7,52
0,05	7,94	1016,91	0,0448	1,06	3,31	7,91
Uzorak 2						
$\varphi_v$	$x, \%$	$\rho_s, \text{kgm}^{-3}$	$v_d, \text{ms}^{-1}$	$V_1 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$V_2 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$V_3 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$
0,01	1,25	999,01	0,1324	3,14	9,78	23,39
0,03	3,74	1003,24	0,1380	3,28	10,19	-
0,05	6,21	1007,44	0,1437	3,41	10,61	-
Uzorak 3						
$\varphi_v$	$x, \%$	$\rho_s, \text{kgm}^{-3}$	$v_d, \text{ms}^{-1}$	$V_1 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$V_2 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$V_3 \cdot 10^4, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$
0,01	1,27	999,22	0,1164	2,76	8,59	20,56
0,03	3,81	1003,69	0,1214	2,88	8,97	-
0,05	6,32	1008,21	0,1265	3,00	9,34	-



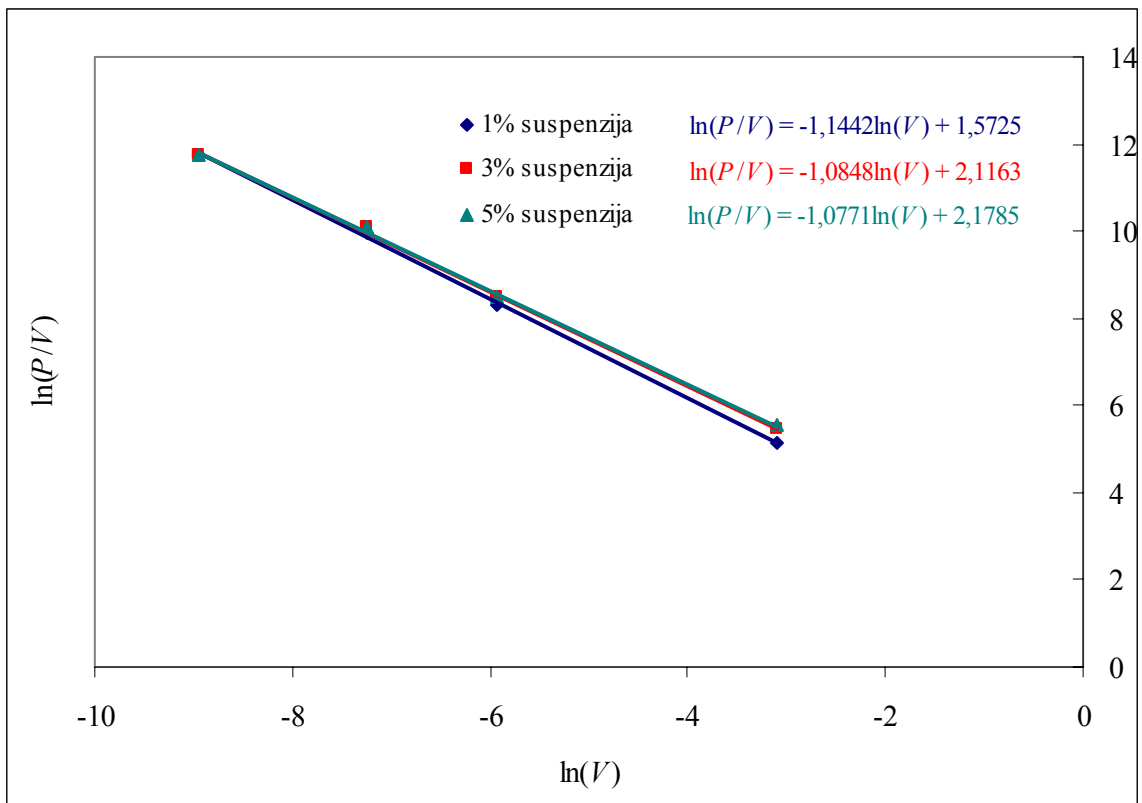
Slika 15. Privedena snaga po jediničnom volumenu za sve provedene eksperimente



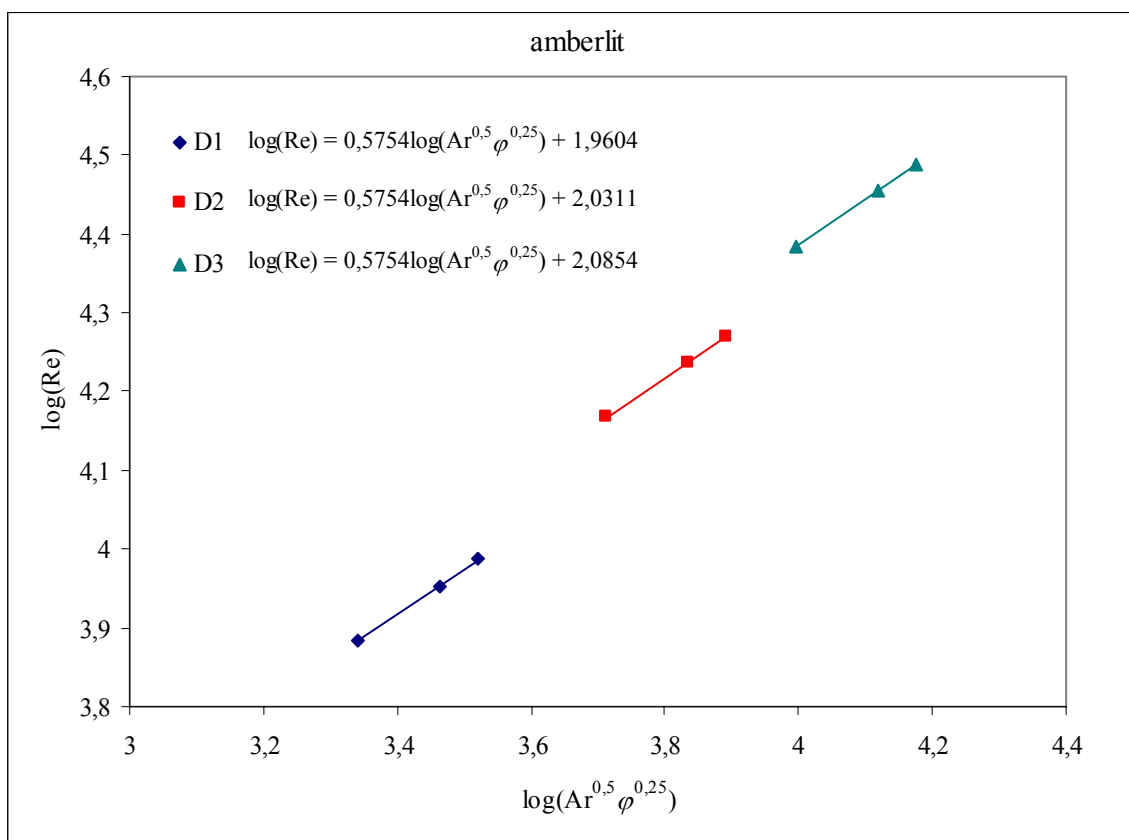
**Slika 16.** Ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajci za miješanje suspenzija



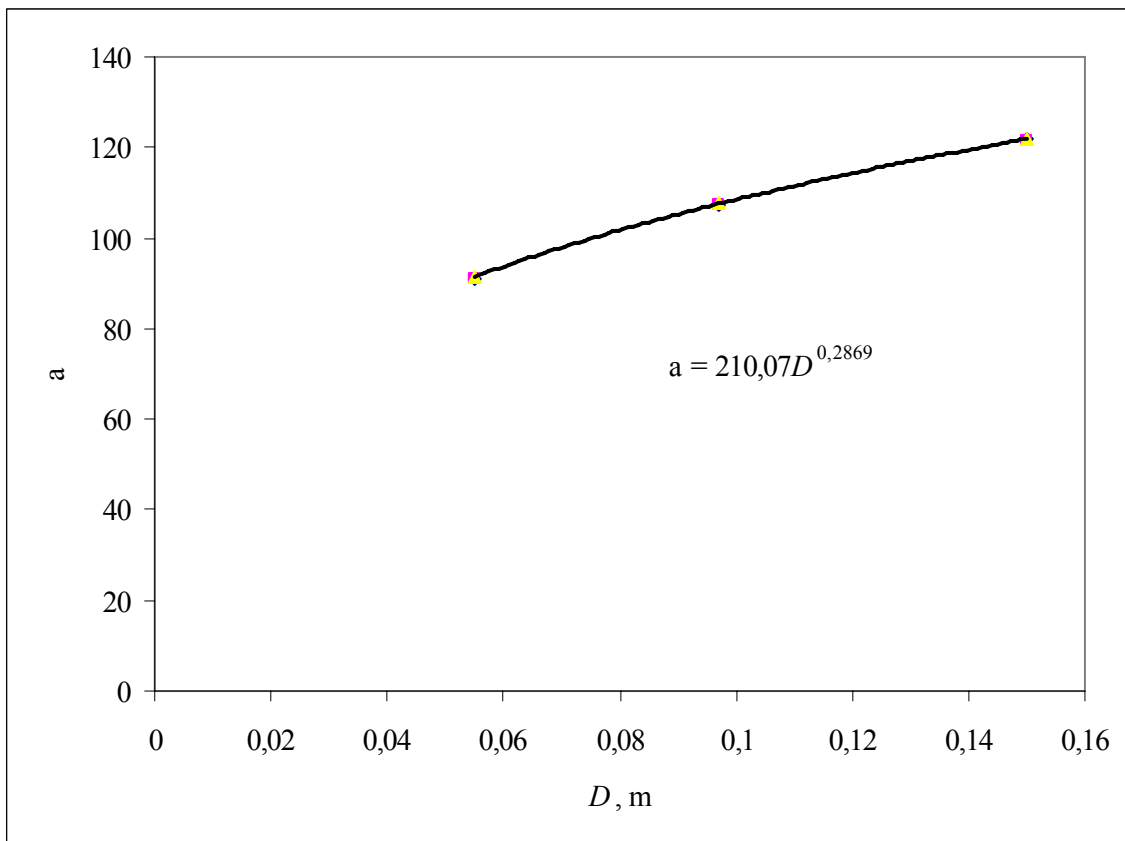
**Slika 17.** Utjecaj koncentracije i veličine miješalice na brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje istog stupnja izmiješanosti



Slika 18. Određivanje kriterija uvećanja za miješanje suspenzija



Slika 19. Određivanje parametara korelacijske jednadžbe  $\text{Re}=f(\text{Ar}, \varphi_m)$

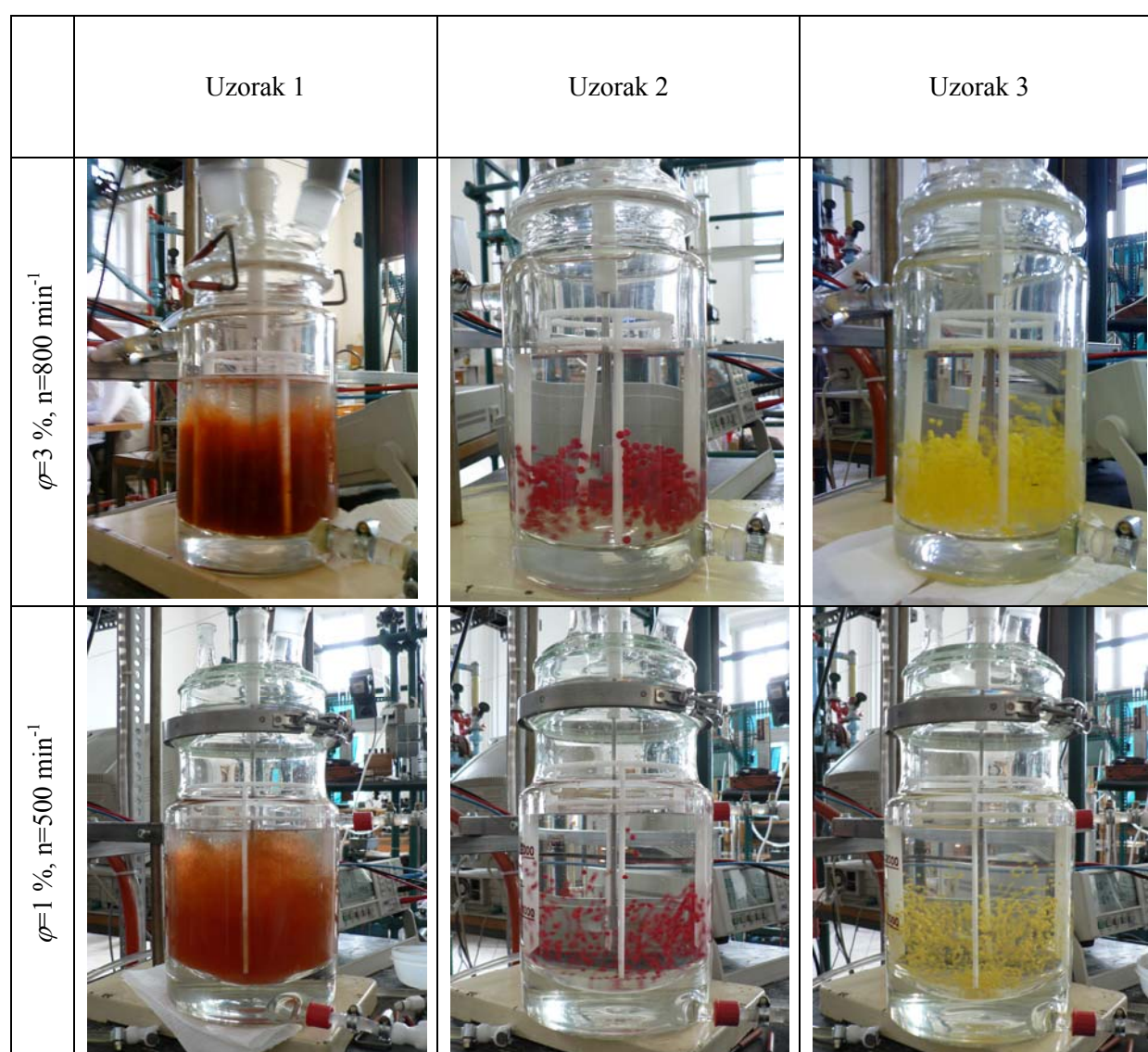


**Slika 20.** Utjecaj veličine miješalice na parametar  $a$  za istraživane sustave



**Tablica 8.** Procijenjene vrijednosti minimalne brzine vrtnje miješala

		Uzorak 1			Uzorak 2			Uzorak 3		
		$\varphi$								
		0,01	0,03	0,05	0,01	0,03	0,05	0,01	0,03	0,05
		$\text{min}^{-1}$								
$D_1$	$n(Z)$ jed. (1)	1225	1419	1524	1178	1363	1461	1149	1330	1426
	$n(N_V)$ jed. (35)	1280	1350	1419	4194	4371	4551	3687	3845	4007
	$n(\text{exp})$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$D_2$	$n(Z)$ jed. (1)	756	876	941	727	842	903	709	821	881
	$n(N_V)$ jed. (35)	726	765	805	2378	2478	2581	2090	2180	2272
	$n(\text{exp})$	700	800	-	700	800	900	700	800	900
$D_3$	$n(Z)$ jed. (1)	522	605	650	502	581	623	490	567	608
	$n(N_V)$ jed. (35)	469	495	520	1537	1603	1669	1352	1410	1469
	$n(\text{exp})$	500	600	700	500	-	-	500	-	-



**Slika 21.** Stanje potpune suspenzije

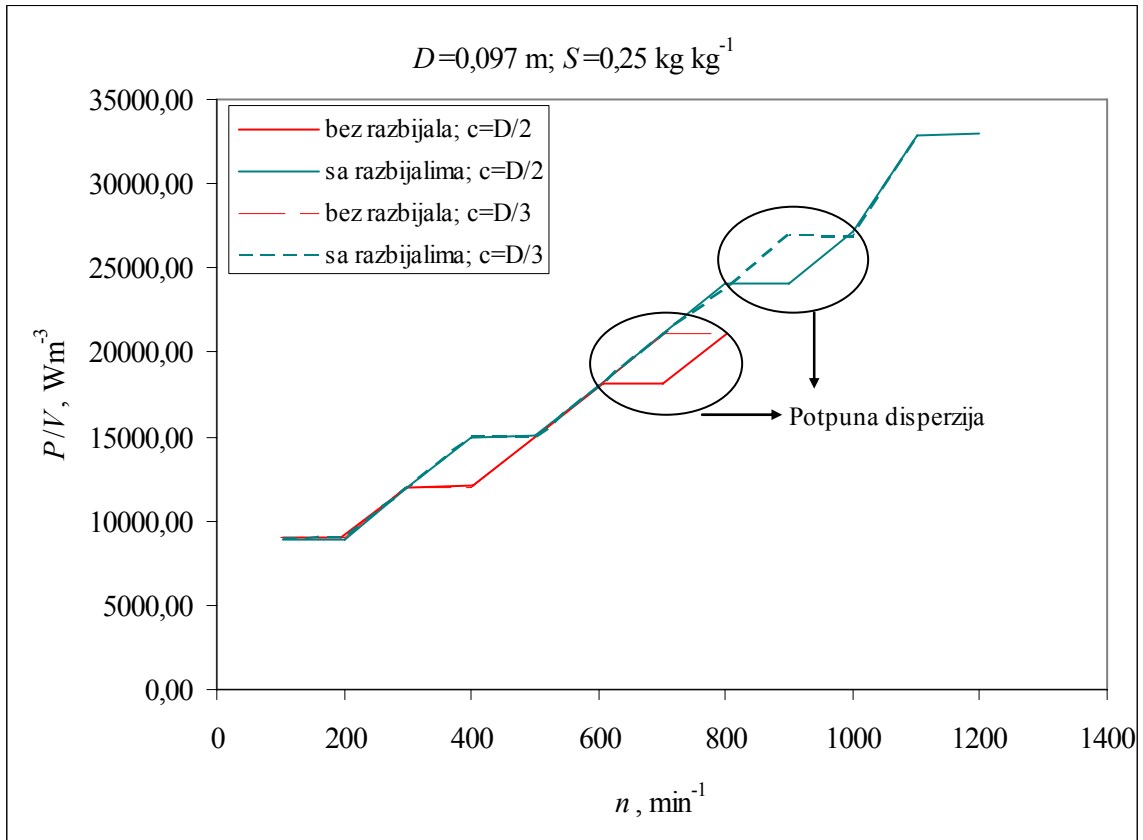
**Tablica 9.** Procijenjene vrijednosti minimalne brzine vrtnje miješala za uzorak 1 za poluindustrijsku miješalicu

$\varphi_V$	$n(N_V)$ jed. (35)	$n(Z)$ jed. (1)	$n(N_P)$ jed. (38)	$n(kor)$ jed. (3)	$n \cdot d_m^{0,75} = const$	$n(exp)$
0,01	127	211	292	204	186	180
0,03	267	244	260	237		-
0,05	281	262	264	253		-

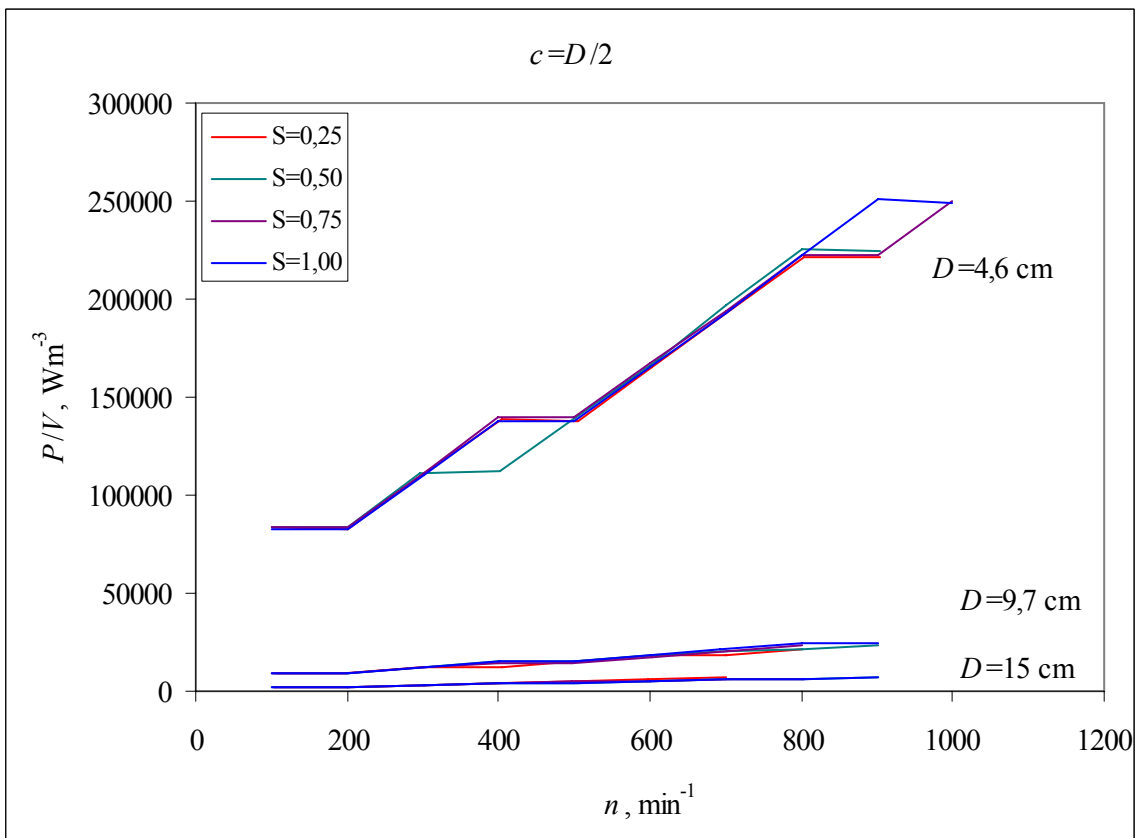
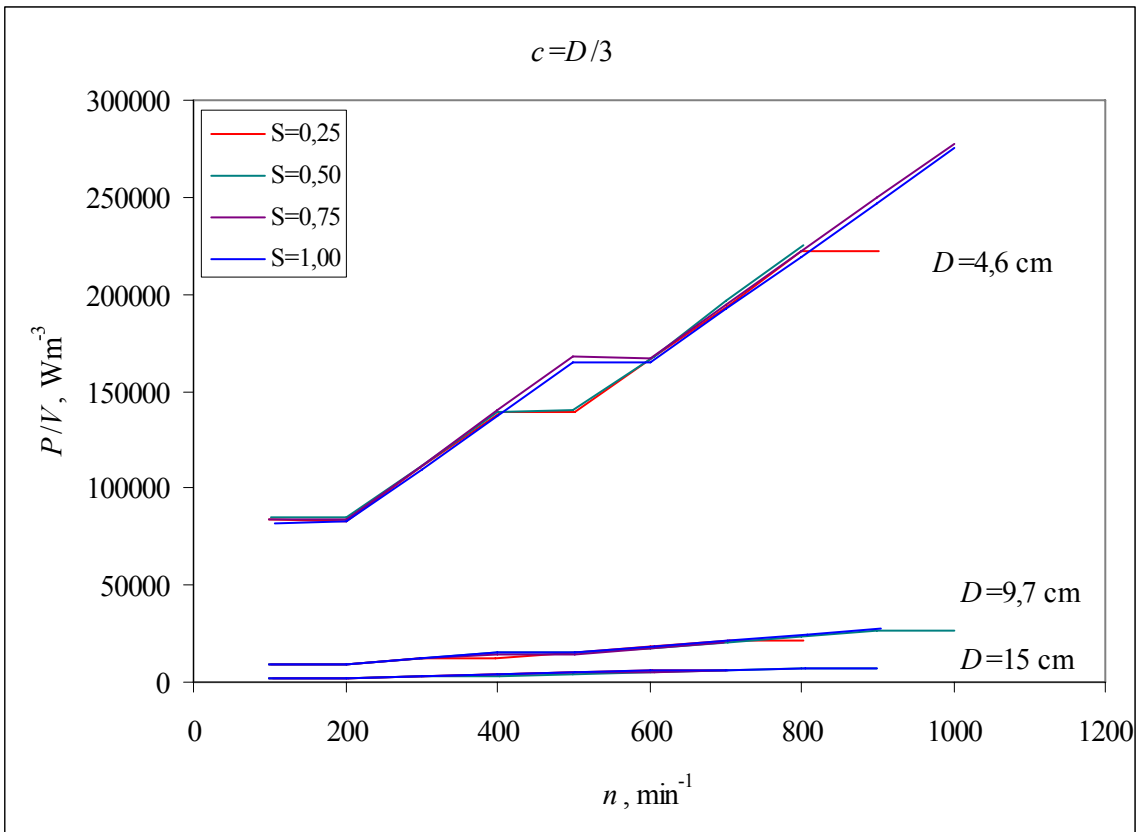


**Slika 22.** Poluindustrijska miješalica pri brzini vrtnje miješala,  $n = 180 \text{ min}^{-1}$ , koncentracije suspenzije amberlita (uzorak 1) od 1 vol%

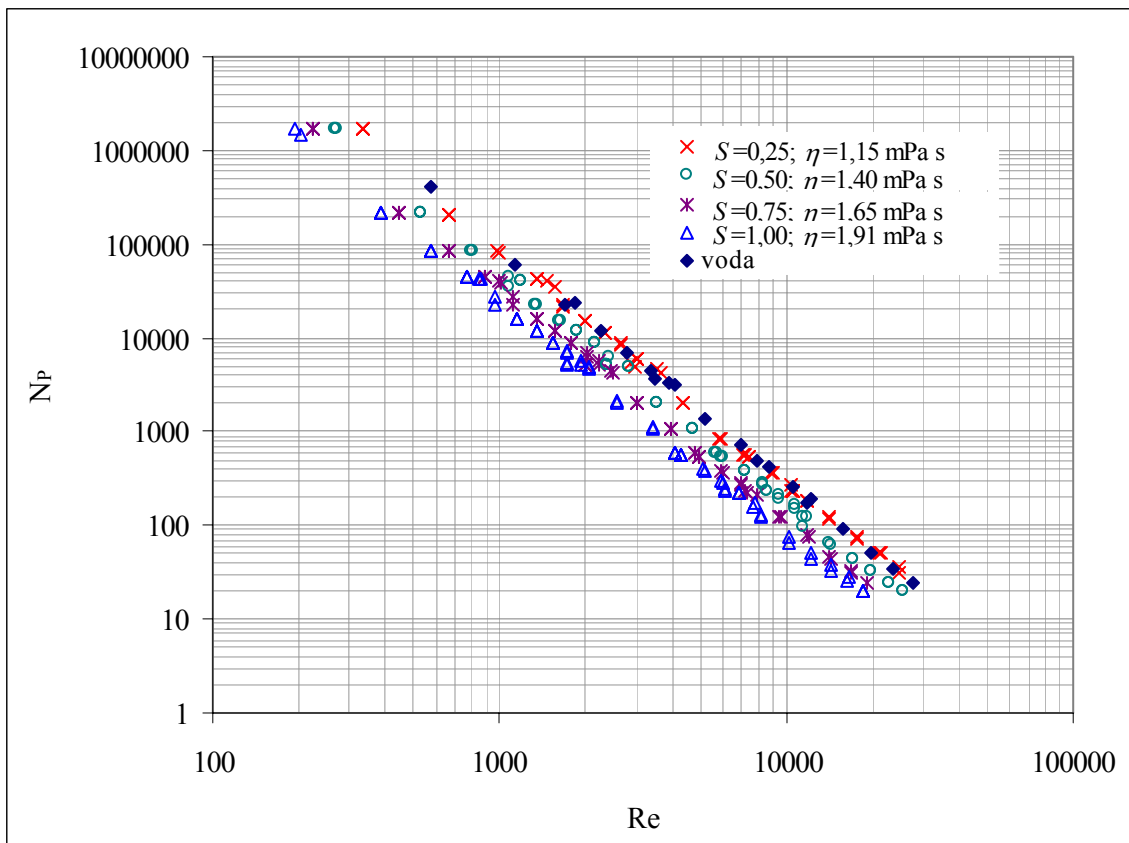
#### 4.2. Miješanje dviju nemiješljivih kapljevina








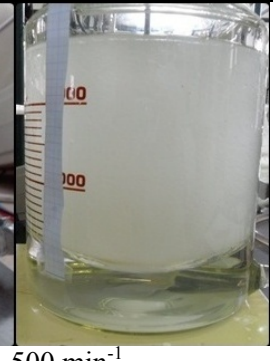

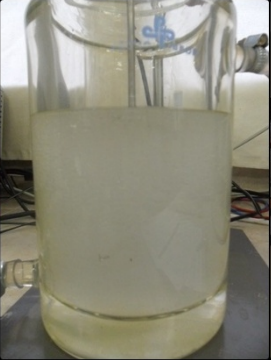




**Slika 23.** Utjecaj razbijala na postizanje stanja potpune disperzije ( $n=600 \text{ min}^{-1}$ )




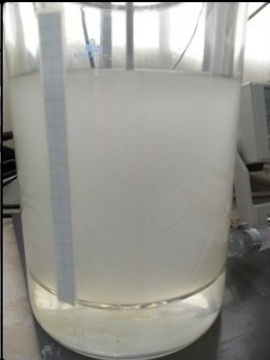



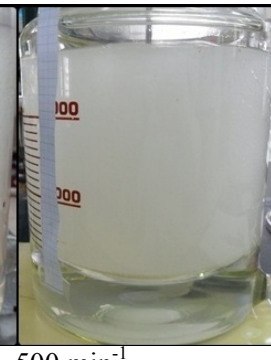

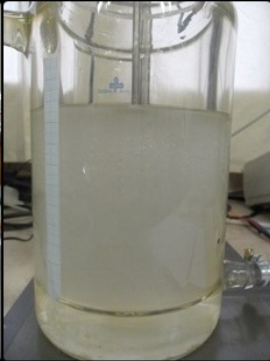


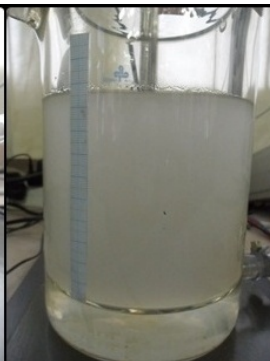

**Slika 24.** Privedena snaga po jediničnom volumenu za sve provedene eksperimente



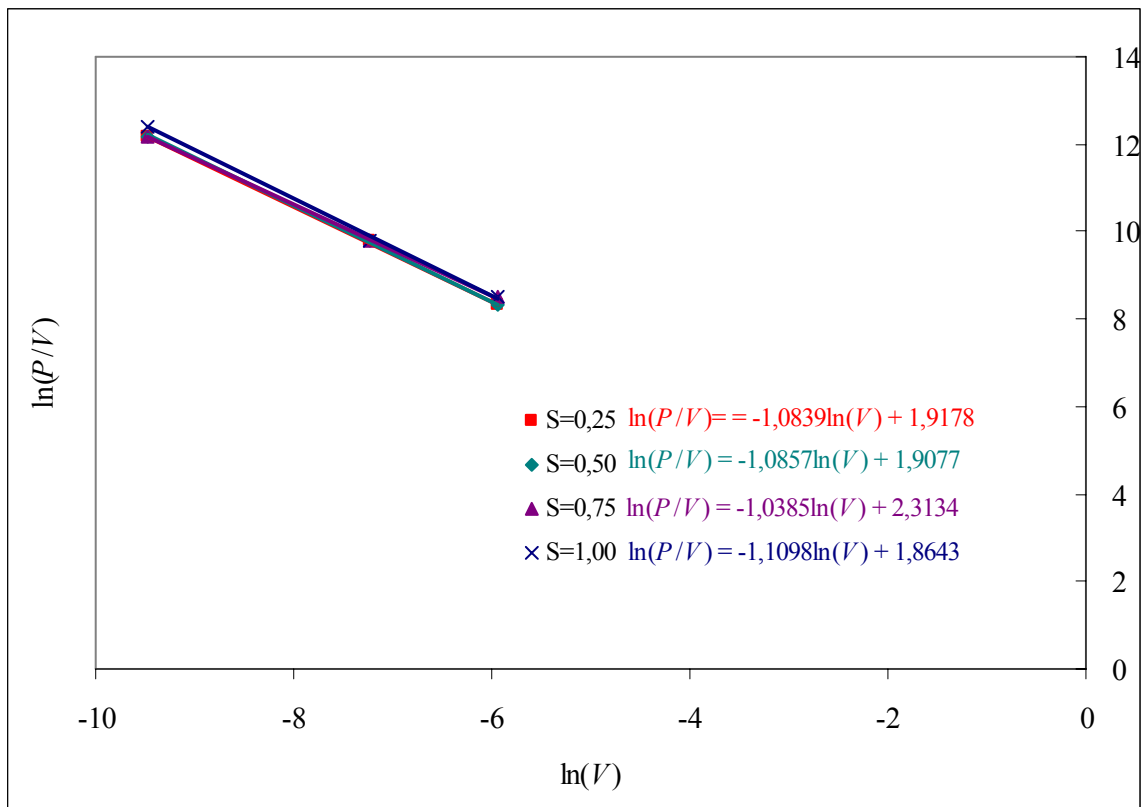
**Slika 25.** Ovisnost značajke snage o Reynoldsovoj značajci za miješanje sustava voda-n-butil acetat

	D1	D2	D3
$S = 0,25 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$700 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$	$400 \text{ min}^{-1}$
$S = 0,5 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$700 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$	$500 \text{ min}^{-1}$
$S = 0,75 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$700 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$	$500 \text{ min}^{-1}$
$S = 1 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$900 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$

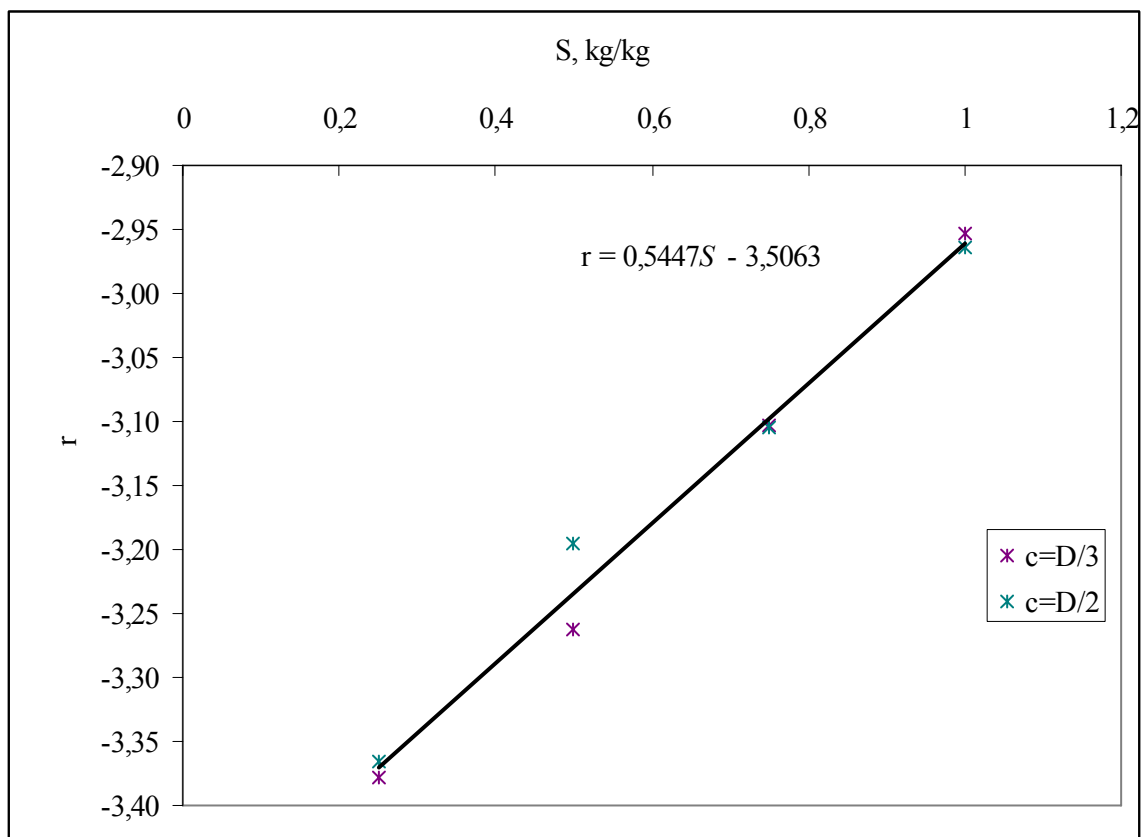
**Slika 26.** Stanje potpune disperzije za udaljenost miješala od dna posude  $c=D/3$

	D1	D2	D3
$S = 0,25 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$700 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$	$400 \text{ min}^{-1}$
$S = 0,5 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$800 \text{ min}^{-1}$	$700 \text{ min}^{-1}$	$500 \text{ min}^{-1}$
$S = 0,75 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$700 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$	$500 \text{ min}^{-1}$
$S = 1 \text{ kgkg}^{-1}$			
	$900 \text{ min}^{-1}$	$600 \text{ min}^{-1}$	$500 \text{ min}^{-1}$

**Slika 27.** Stanje potpune disperzije za udaljenost miješala od dna posude  $c=D/2$



Slika 28. Određivanje kriterija uvećanja za miješanje suspenzija

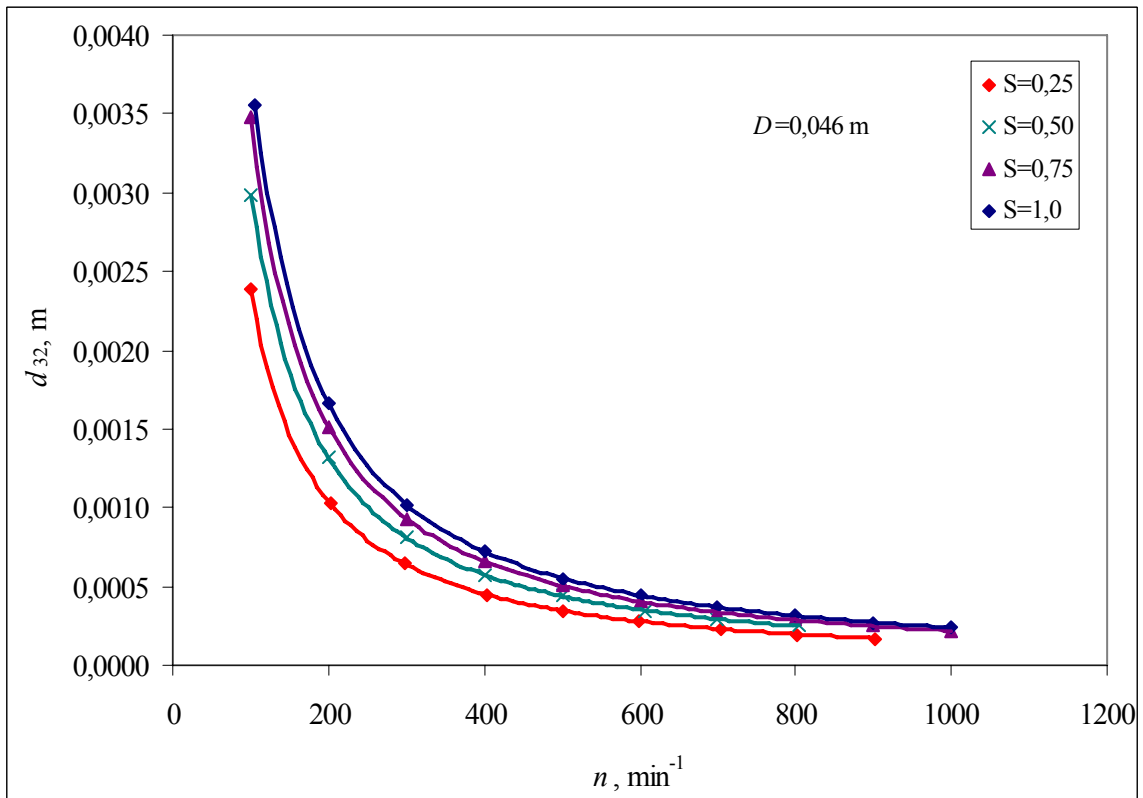
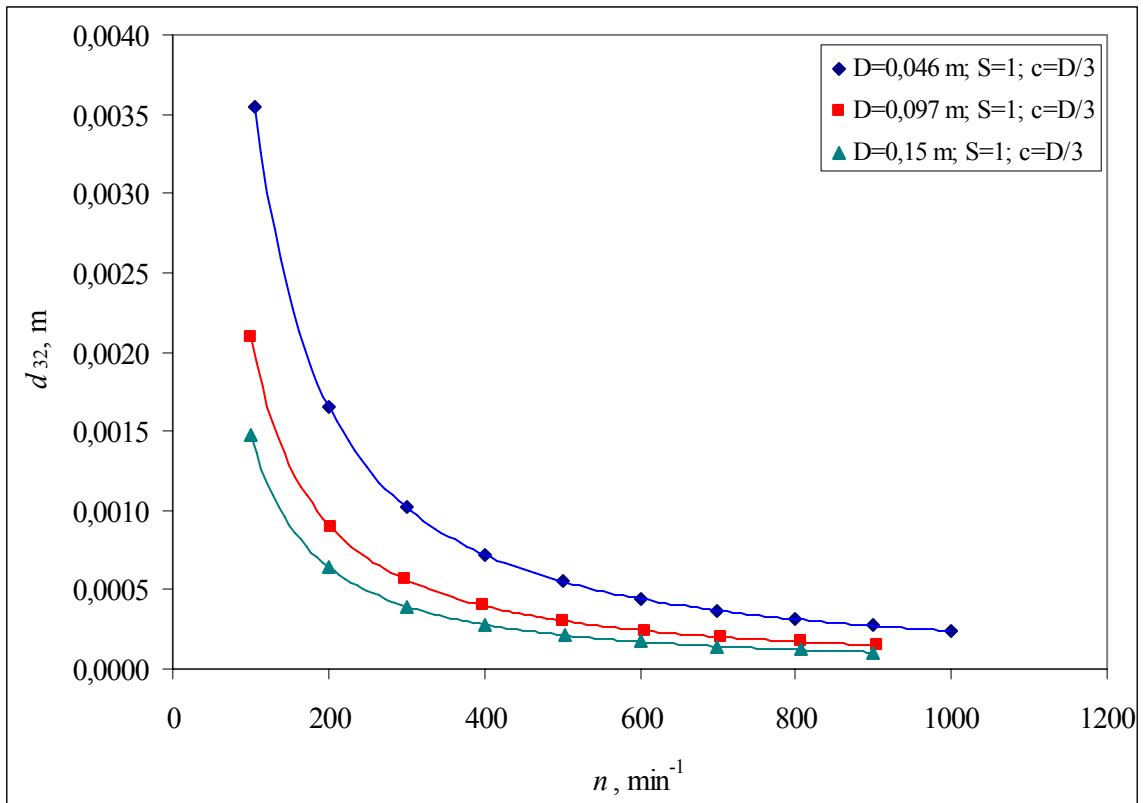


Slika29. Utjecaj solvent odnosa i udaljenosti miješala od dna posude na eksponent uvećanja



**Tablica 10.** Procjena srednjeg Sauterovog promjera kapi za sve procesne uvjete

<b><math>S=0,25; C=D/3</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	700	19,26	3,27	1,40	2,29
D2	600	131,72	2,18	9,41	1,52
D3	400	217,20	2,49	1,08	1,75
<b><math>S=0,50; C=D/3</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	700	18,67	5,86	1,42	2,92
D2	600	128,62	3,87	0,95	1,93
D3	500	330,30	3,40	0,84	1,69
<b><math>S=0,75; C=D/3</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	700	18,45	8,71	1,43	3,36
D2	600	127,083	5,79	0,96	2,22
D3	500	330,27	5,03	0,84	1,94
<b><math>S=1,00; C=D/3</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	900	30,22	8,63	1,07	2,73
D2	600	128,48	7,64	0,96	2,41
D3	500	323,44	6,08	0,86	2,14
<b><math>S=0,25; C=D/2</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	700	18,99	3,30	1,41	2,31
D2	600	133,91	2,16	9,31	1,51
D3	400	211,83	2,53	1,09	1,77
<b><math>S=0,50; C=D/2</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	800	24,38	4,99	1,21	2,49
D2	700	175,07	3,22	0,79	1,61
D3	500	336,94	3,36	0,83	1,68
<b><math>S=0,75; C=D/2</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	700	18,45	8,71	1,43	3,36
D2	600	127,93	5,76	0,96	2,22
D3	500	321,14	5,12	0,86	1,97
<b><math>S=1,00; C=D/2</math></b>					
			Gnansundram	Calabrese	Doulah
D	n, min <sup>-1</sup>	We	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$	$d_{32} \cdot 10^4, m$
D1	900	30,22	8,63	1,07	2,73
D2	600	126,37	7,72	0,97	2,44
D3	500	323,44	6,79	0,86	2,14



**Slika 30.** Utjecaj brzine vrtnje miješala, veličine miješalice i solvent odnosa na srednji Sauterov promjer (Doulah) za udaljenost miješala od dna  $c=D/3$

### 4.3. Šaržna ekstrakcija



bez prijenosa tvari

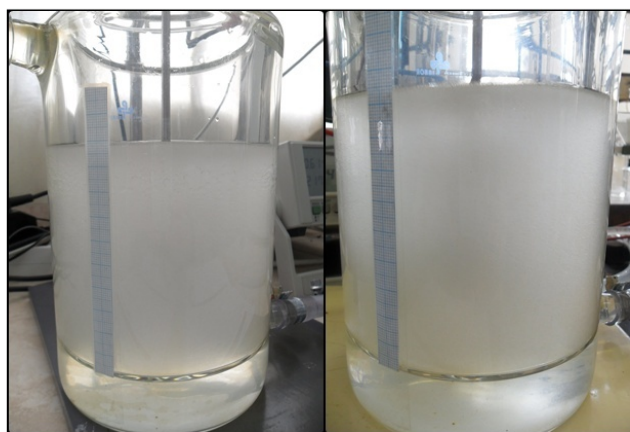
$n=700$  o/min

$D=0,046$  m;  $S=0,25$  kg kg<sup>-1</sup>;  $c=D/3$

sa prijenosom tvari

$n=700$  o/min

$D=0,046$  m;  $S=0,25$  kg kg<sup>-1</sup>;  $c=D/3$



bez prijenosa tvari

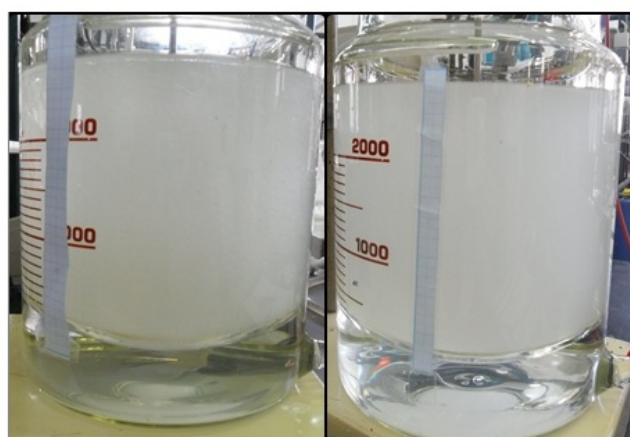
$n=600$  o/min

$D=0,097$  m;  $S=0,25$  kg kg<sup>-1</sup>;  $c=D/2$

sa prijenosom tvari

$n=600$  o/min

$D=0,097$  m;  $S=0,25$  kg kg<sup>-1</sup>;  $c=D/2$



bez prijenosa tvari

$n=500$  o/min

$D=0,150$  m;  $S=0,50$  kg kg<sup>-1</sup>;  $c=D/3$

sa prijenosom tvari

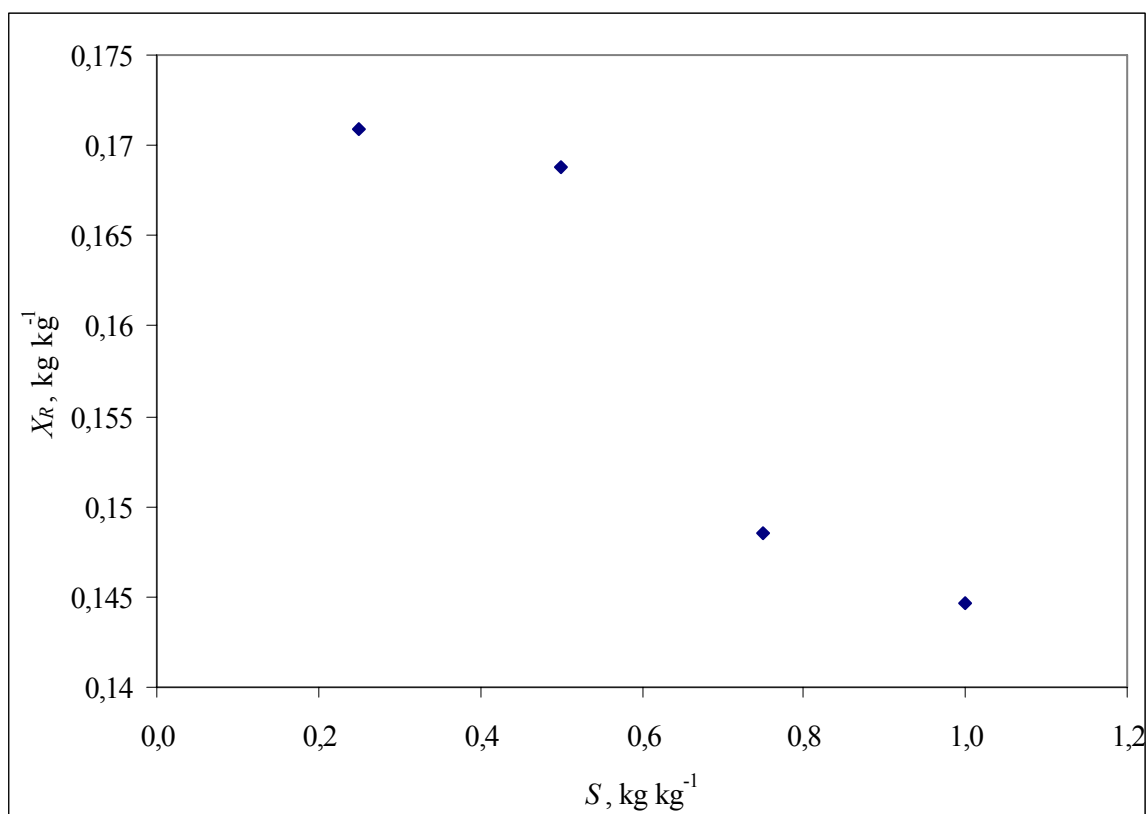
$n=500$  o/min

$D=0,150$  m;  $S=0,50$  kg kg<sup>-1</sup>;  $c=D/3$

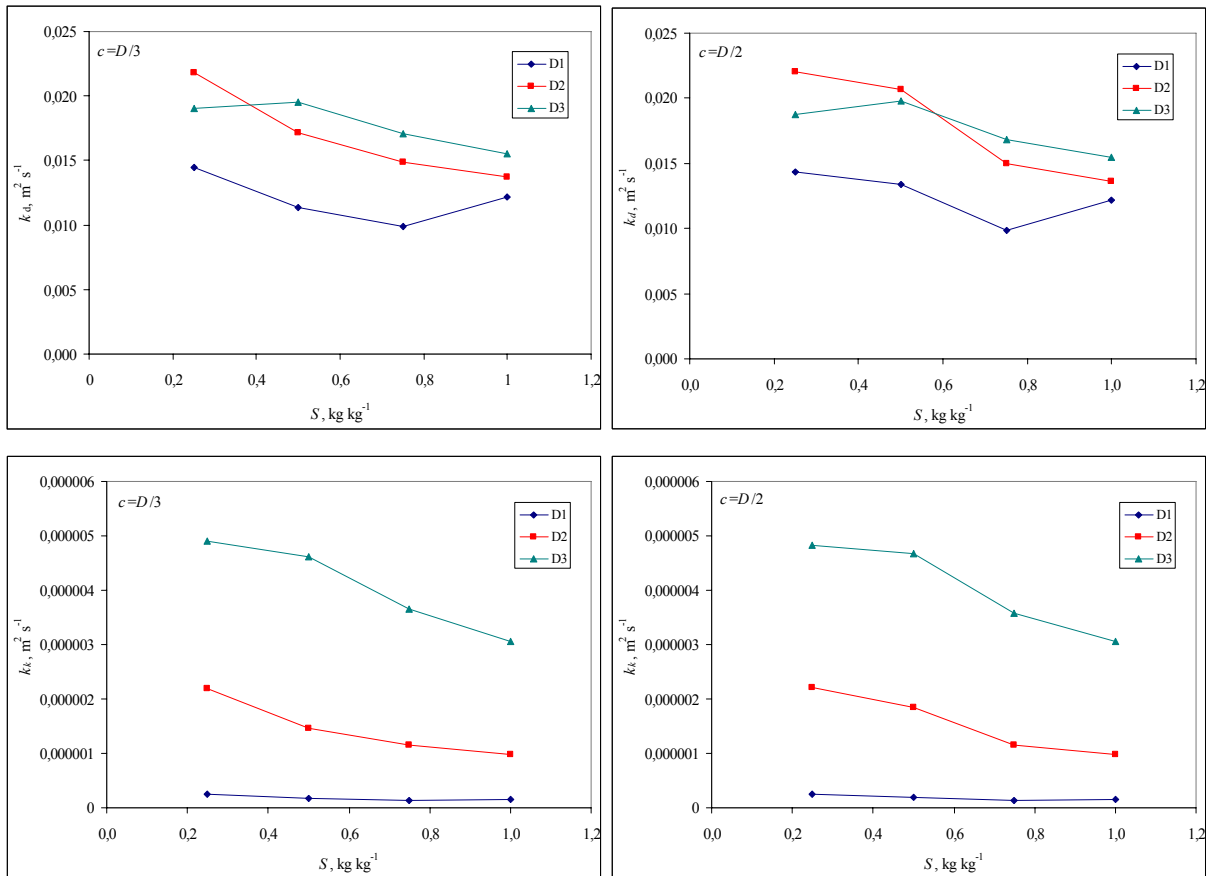
Slika 31. Stanje potpune disperzije u sustavima bez i sa prijenosom tvari

**Tablica 11.** Indeksi loma rafinatne faze nakon ekstrakcije

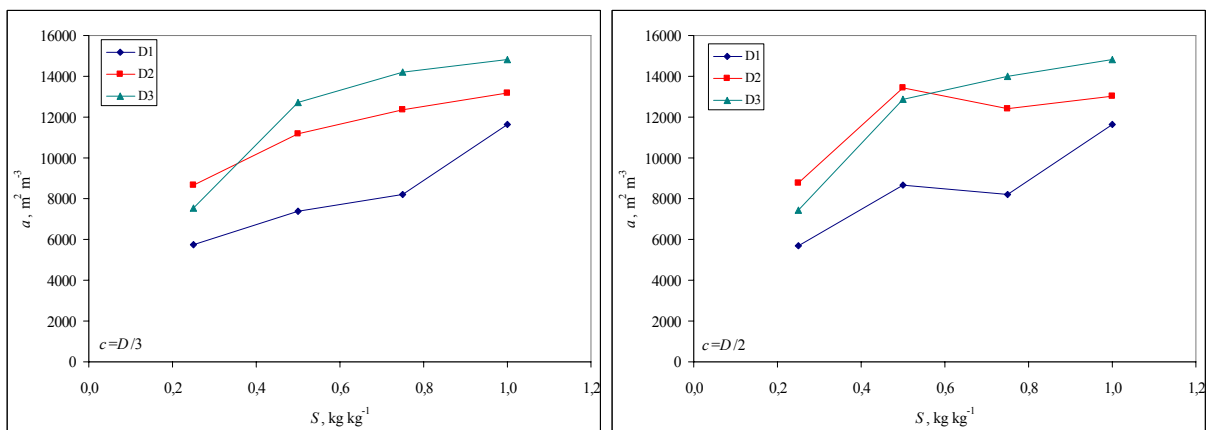
$S, \text{ kg kg}^{-1}$	$D=0,046 \text{ m}$		$D=0,097 \text{ m}$		$D=0,150 \text{ m}$	
	$n_{D,25^{\circ}\text{C}}$					
	$c=D/2$	$c=D/3$	$c=D/2$	$c=D/3$	$c=D/2$	$c=D/3$
0,25	1,3401	1,3401	1,3401	1,3401	1,3401	1,3401
0,50	1,3400	1,3400	1,3400	1,3400	1,3399	1,3400
0,75	1,3390	1,3390	1,3390	1,3391	1,3390	1,3391
1,00	1,3388	1,3388	1,3388	1,3388	1,3389	1,3388



**Slika 32.** Utjecaj solvent odnosa na sastav rafinatne faze



**Slika 33.** Utjecaj solvent odnosa, udaljenosti miješala od dna miješalice i veličine miješalice na koeficijente prijenosa tvari



**Slika 34.** Utjecaj solvent odnosa, udaljenosti miješala od dna miješalice i veličine miješalice na specifičnu međufaznu površinu

## 5. RASPRAVA

U svrhu definiranja kriterija uvećanja miješalice za miješanje heterogenih sustava istraživano je miješanje sustava čvrsto-kapljevito te kapljevina-kapljevina, u laboratorijskom mjerilu. Mjerenja su provedena u tri geometrijski slične miješalice, pri različitim hidrodinamičkim uvjetima, odnosno brzinama vrtnje miješala, u intervalu od 100 do oko 1000 min<sup>-1</sup>. Dobiveni su rezultati podijeljeni u tri skupine: miješanje suspenzija, miješanje dviju nemiješljivih kapljevina te šaržna ekstrakcija.

### Miješanje suspenzija

Suspenzije koncentracija čvrstog 1, 3 i 5 %, pripravljene su od tri vrste sferičnih čestica različitih veličina i gustoća. Za procjenu minimalne brzine vrtnje miješala bilo je potrebno izračunati brzinu nesmetanog taloženja čvrstih čestica, gustoće suspenzija te volumne protoke koje izaziva miješalo u sve tri miješalice (tablica 7). Kako bi se odredio kriterij uvećanja, prema metodologiji koja se koristi ukoliko se mjerenja mogu provoditi u tri ili više uređaja bilo je potrebno odrediti kako promjena brzine vrtnje miješala utječe na privedenu snagu po jediničnom volumenu u sve tri laboratorijske miješalice. Slika 15. prikazuje utjecaj vrste materijala i brzine vrtnje miješala na privedenu snagu po jediničnom volumenu u sve tri laboratorijske miješalice pri različitim koncentracijama čvrstih čestica u vodi. Privedena snaga po jediničnom volumenu opada s porastom veličine miješalice. Za istraživane sustave gustoća i veličina čestica ne utječu na vrijednosti ( $P/V$ ). Vrijednost značajke snage u slučaju miješanja suspenzija nešto je veća od značajke snage kada se u miješalici miješa samo voda (slika 16). Nakon što su provedena mjerenja u sve tri miješalice u istom intervalu intenziteta miješanja, bilo je potrebno usporediti dobivene rezultate kako bi se pronašli uvjeti istog stupnja izmiješanosti. Da bi se to utvrdilo, pri svim radnim uvjetima, miješalice su fotografirane. Amberlit je odabran kao referentni materijal, obzirom da ga je bilo u dovoljnoj količini za sve istraživane uređaje. Usporedbom fotografija, za kriterij je odabrana visina suspenzije kojoj odgovara 80 % od ukupne visine kapljevine u miješalici (slika 17). Iz grafičkog prikaza ovisnosti privedene snage po jediničnom volumenu za 1%-tnu koncentraciju amberlita i odgovarajuću brzinu vrtnje miješala, očitane su vrijednosti za sve tri miješalice te prikazane u ovisnosti  $\ln\left(\frac{P}{V}\right) = f(\ln(V))$  (slika 18). Ekstrapolacijom dobivenog pravca određena je snaga potrebna za miješanje suspenzije u poluindustrijskoj miješalici poznatih dimenzija. Detaljnim proračunom danom u rezultatima, došlo se do podatka o potrebnom intenzitetu miješanja. Na slikama 19 i 20 prikazani su rezultati na temelju kojih su procijenjeni parametri korelacijske jednadžbe  $Re=f(Ar, \varphi_m)$  te ovisnost parametra  $a$  za sve istraživane koncentracije amberlita u laboratorijskim miješalicama. Na temelju dobivene korelacijske jednadžbe također je procijenjena minimalna potrebna brzina vrtnje miješala. Na temelju podataka prikazanih u tablici 8. Može se zaključiti da se Zweiteringova korelacija može koristiti za procjenu minimalne brzine vrtnje miješala potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije. Za postizanja stanja potpune suspenzije u miješalici

najmanjih dimenzija potrebni su znatno veći intenziteti miješanja od istraživanog intervala brzine vrtnje miješala. Naime pri brzinama vrtnje miješala većim od  $1100 \text{ min}^{-1}$  dolazilo je do stvaranja vrtloga što je nepovoljno za procese miješanja. Na slici 21., prikazan je utjecaj vrste materijala na izmiješanost suspenzije za odabranu brzinu vrtnje miješala. Iako amberlit ima gustoću veću od crvenih i žutih kuglica, srednja veličina čestica znatno je manja. Osim toga, brzina taloženja čvrstih čestica raste s porastom koncentracije i veličine čestica. Zbog toga da su čvrste čestice amberlita podignute više od crvenih i žutih kuglica iako se radi o istoj brzini vrtnje miješala. Naime, za miješanje suspenzija odgovorno je makro mjerilo turbulencije, odnosno veličina primarnog vrtloga. Ako je primarni vrtlog mali, kao što je to slučaj u miješalici najmanjih dimenzija (čiji je i promjer miješala najmanji), on će podići sa dna samo vrlo sitne čestice. Kako se mjerenja prevode u veće mjerilo, odnosno kako raste veličina miješalice, raste i veličina miješala, te posljedično i veličina primarnog vrtloga, koji je onda u mogućnosti podići i veće čestice sa dna posude.

U tablici 9. prikazane su vrijednosti potrebne brzine vrtnje miješala procijenjene korištenjem različitih kriterija uvećanja. Kako bi se potvrdio utvrđeni kriterij uvećanja, izvedeno je mjerenje u poluindustrijskoj miješalici za 1 %-tnu suspenziju amberlita u vodi (slika 22). Izmjerena je brzina vrtnje miješala od  $180 \text{ min}^{-1}$ . Procijenjena brzina vrtnje miješala od  $127 \text{ min}^{-1}$  (za 80 %-tnu suspenziju), dovoljno dobro se slaže s eksperimentalnom vrijednošću. Naime značajka dobave očitana je sa slike 14. gdje je prikazana ovisnost  $N_v = f(\text{Re}, d_m/D)$  za miješanje vode pa je zbog toga procijenjena vrijednost manja. U literaturi postoji podatak da bi se tako procijenjena vrijednost trebala uvećati za oko 60%. U tom bi slučaju brzina vrtnje miješala, umjesto 127 iznosila  $202 \text{ min}^{-1}$ . Zbog nemogućnosti mjerenja snage pri većim brzinama vrtnje miješala (odnosno odgovarajućim Reynoldsovim značajkama) se velikom se rezervom mogu uzimati podaci procijenjeni na temelju značajke snage. Dakle, za procjenu minimalne brzine vrtnje miješala mogu se koristiti sve ostale predložene korelacije. Najbolje slaganje sa eksperimentom dobiva se na temelju kriterija uvećanja  $n \cdot d_m^{0,75} = \text{const}$  dobivenog za 80% tnu suspenziju.

#### Miješanje dviju nemiješljivih kapljevina

Prilikom miješanja disperzija u miješalici nisu bila postavljena razbijala. Naime razbijala pružaju dodatni otpor miješanju, te se stanje potpune disperzije postiže pri znatno većim brzinama vrtnje miješala (slika 23). Osim toga postojala je mogućnost otapanja razbijala u organskom otapalu. Nakon miješanja u miješalicama sa razbijalima bilo je potrebno znatno dulje vrijeme da se organska i vodena faza razdvoje. Razlog tome je stvaranje emulzije pri velikim intenzitetima miješanja. S druge strane mogući je i razlog da je u miješalici opremljenoj razbijalima u većem dijelu volumena posude za miješanje dominantno disperzno stanje a ne koalescencija. Prema literaturi, eksperimentalno se može odrediti sklonost sustava koalescenciji. Naime, dvije se nemiješljive kapljevine miješaju oko 5 minuta, nakon čega se miješanje zaustavlja i mjeri vrijeme potrebno za separaciju faza. Ako se faze gotovo

trenutno razdvoje, sustav je sklon koalescenciji. Ukoliko je vrijeme razdvajanja veće od 5 minuta radi se o sustavu u kojem ne dolazi do koalescencije. U eksperimentima bez razbijala faze su se gotovo trenutačno razdvojile, tako da se sustav voda-n-butil acetat smatra sustavom sklonim koalescenciji u svim istraživanim laboratorijskim miješalicama. Kako bi se odredili uvjeti u kojima je u svim miješalicama postignut isti stupanj disperzije, snimljene su ovisnosti privedene snage po jediničnom volumenu o brzini vrtnje miješala. Potpuna disperzija odgovara stanju u kojem je lakša faza u potpunosti dispergirana u kontinuiranoj fazi. U blažim uvjetima miješanja još uvijek postoje dvije razdvojene faze (vidi prilog 1). Na slici 24. prikazani su dobiveni rezultati za dvije udaljenosti miješala od dna posude za miješanje. Vrijednost značajke snage u slučaju miješanja dviju nemiješljivih kapljevin također odstupa od vrijednosti izmjerenih za vodu (slika 25) jedino za najmanji udio organske faze (približno odgovara uvjetima razrijeđenih sustava) bi se mogla uzeti za proračun vrijednost značajke snage u turbulentnom području  $N_p=1,27$ ). Privedena snaga po jediničnom volumenu opada s porastom veličine miješalice.

Na temelju snimljenih fotografija, određene su brzine vrtnje miješala pri kojima je postignuto stanje potpune disperzije (slike 26 i 27), te se grafički prikazala ovisnost  $\ln(P/V) = f(\ln(V))$  (slika 28). Obzirom da su ovisnosti linearne izračunati su eksponenti uvećanja za sve solvent odnose i prikazani na slici 29. Porastom solvent odnosa raste i eksponent uvećanja, pri čemu udaljenost miješala od dna posude ne utječe na njegove vrijednosti. Naime, da bi se postiglo stanje potpune disperzije porastom solvent odnosa, potrebno je dispergirati veću količinu organskog otapala za što treba veća snaga odnosno veća brzina vrtnje miješala. Sada je moguće, na analogan način kao i za miješanje suspenzija, ekstrapolirati dobivene pravce na veći volumen te proračunati potrebnu snagu i brzinu vrtnje miješala. Tako se na primjer za najmanji solvent odnos uz odgovarajući eksponent uvećanja i veličinu miješalice ( $D=0,385$  m) dobiva se da je za miješanje potrebna snaga od 8,83 W. Obzirom da se sve literaturne korelacije odnose na razrijeđene sustave koji nisu sklone koalescenciji, nije ih moguće primijeniti na istraživani sustav. Jedino Nagatina korelacijska jednadžba ( $n=712 \text{ min}^{-1}$ ) rezultira dobrim slaganjem sa eksperimentalnim podacima i to za najmanju miješalicu (zanemariva koalescencija), no kako ne uključuje udio disperzne faze, pri najvišem solvent odnosu zapažena su znatna odstupanja.

U tablici 10. dane su procijenjene vrijednosti srednjeg Sauterovog promjera kapi korištenjem tri, u literaturi najčešće korištene korelacije. Kako je sustav voda-n-butil acetat sklon koalescenciji, odabrana je Doulahova korelacija koja se pokazala uspješnom za mnoge slične sustave. Na slici 30 prikazano je kako brzina vrtnje miješala, solvent odnos i veličina miješalice utječu na veličinu kapi. Porastom solvent odnosa raste veličina kapi kao posljedica sve veće količine disperzne faze u sustavu. Pri većim brzinama vrtnje miješala i u većim miješalicama dolazi do smanjenja veličine kapljica. Intenzivnije miješanje stvara veća smična naprezanja što rezultira stvaranjem sitnijih kapljica. U većim miješalicama nalaze se miješala većih lopatica (zbog geometrijske sličnosti). Rotacijom se stvara veći vrtlog koji onda jačom silom djeluje na fluide u miješalici, zbog čega nastaju sitnije kapljice.



### Šaržna ekstrakcija

Osnovna pretpostavka bila je da će se pri istom stupnju disperzije u sve tri miješalice (ekstraktora) postići jednaka čistoća rafinata za definirani solvent odnos. Da bi se to provjerilo, bilo je potrebno istražiti u kojoj mjeri utječe dodatak octene kiseline u vodenu fazu, pri čemu se održao isti maseni odnos n-butil acetata i vode (solvent odnos). Usporedbom fotografija miješanja pri različitim brzinama vrtnje miješala (slika 31) vidi se da dodatak octene kiseline (za početnu koncentraciju od 15%) ne utječe na brzinu vrtnje miješala kod koje se postiže stanje potpune disperzije. Kako bi se utvrdilo da li je pretpostavka ispravna, ekstrakcija je provedena pri odgovarajućim brzinama vrtnje miješala određenim za miješanje vode i n-butil acetata. U tablici 11. dane su vrijednosti izmjerenih indeksa loma za sve provedene eksperimente. Pri istom solvent odnosu a neovisno o udaljenosti miješala od dna posude postignut je isti stupanj separacije. Na taj je način potvrđeno da će isti stupanj disperzije u svim mjerilima rezultirati rafinatom iste čistoće. Prema očekivanju, porastom solvent odnosa smanjuje se udio octene kiseline u rafinatnoj (vodenoj) fazi, obzirom da veća količina organskog otapala može preuzeti veću količinu octene kiseline (slika 32). Na slikama 33. i 34. prikazani su utjecaji solvent odnosa, veličine ekstraktora i udaljenosti miješala od dna posude za miješanje na procijenjene vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari i specifičnu međufaznu površinu. Porastom solvent odnosa raste specifična međufazna površina, zbog većeg udjela disperzne faze. Kako su u većem mjerilu kapljice manje, pri istom udjelu disperzne faze u većem će ekstraktoru veća specifična međufazna površina biti na raspolaganju za prijenos tvari. Međutim, zbog koalescencije je stvarna površina prijenosa tvari manja od procijenjene pa koeficijenti prijenosa tvari opadaju s porastom solvent odnosa. Kako je otpor difuziji veći na strani kontinuirane faze (veća viskoznost), manje su i vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari na strani vodene faze. Obzirom da brzina najsporijeg procesa definira ukupnu brzinu prijenosa tvari za prijenos tvari kod ekstrakcije octene kiseline iz vodene faze u n-butil acetat odgovorna je difuzija na strani kontinuirane faze.

## 6. ZAKLJUČCI

Privedena snaga po jediničnom volumenu opada s porastom veličine miješalice. Za istraživane sustave gustoća i veličina čestica te udio disperzne faze ne utječu na vrijednosti ( $P/V$ ). Procijenjene vrijednosti eksponenta uvećanja iznose:

- -3,41 za miješanje suspenzija
- -2,95 do -3,37 (ovisno o solvent odnosu) za miješanje dviju nemiješljivih kapljevin.

Za procjenu minimalne brzine vrtnje miješala potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije, može koristiti Zweiteringova korelacija.

Najbolje slaganje sa eksperimentom dobiva se na temelju kriterija uvećanja  $n \cdot d_m^{0,75} = const$  dobivenog za 80% tnu suspenziju.

Porastom solvent odnosa raste veličina kapi kao posljedica sve veće količine disperzne faze u sustavu. S druge strane, pri većim brzinama vrtnje miješala i u većem mjerilu dolazi do smanjenja veličina kapi.

Potvrđena je pretpostavka da će se pri istom stupnju disperzije u sve tri miješalice (ekstraktora) postići jednaka čistoća rafinata za definirani solvent odnos.

Porastom solvent odnosa smanjuje se udio octene kiseline u rafinatnoj fazi, iako se vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari smanjuju zbog sklonosti sustava koalescenciji.

## 7. POPIS LITERATURE

1. E. L. Paul, V.A Atiemo-Obeng, S. M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing Science and Practice*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2004.
2. M. Zlokarnik, *Stirring Theory and Practice*, Wiley-VCH verlag GmbH, Weinheim, 2001
3. Brodkey, R. S., Hershey, H. C., *Transport Phenomena*, McGraw- Hill, Singapore, 1989
4. Zlokarnik, M. *Scale- up in Chemical EngIneering*, 2. izdanje, Wiley-Vch, Weinheim, 2006.
5. Zlokarnik, M.: Problems in the application of dimensional analysis of mixing operations : *Chemical Engineering Science*, No.17, pp. 3023.-3030., 1998.
6. A.Sander, A. Gelemanović, M. Hrkovac, N. Šimić, Uvećanje šaržnog kristalizatora, *Kem.Ind.*, 58 (7-8), (2009), 307-313
7. T.N. Zweitering, Suspending of solid particles in Liquid by Agitators, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 244-253, 1958
8. Matijašić, Gordana, Miješanje, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
9. Gates, L. E., Henley, T. L. and Fenic, J. G.: Selecting agitator systems to suspend solids in liquids; *Chem. Eng.*, May. 24, 1976, p. 144
10. Hicks, R.H., Morton, J.R., Fenic, J.G., How to design agitators for the desired process response, *Chem. Eng.*, April. 26, 1976, p. 102.
11. J.Y. Oldshue, *Fluid Mixing Technology*, McGraw-Hill Publications Co, New York, 1983
12. M. Hraste, M. Husnjak, Suspension Correlation in the Range of Crytical Particle/Vessel Diameter ratio, *Che. Biochem. Eng. Q*, 9, 2, 105-106, 1995
13. H.T. Chen, S. Middleman, Drop Size Distribution in Agitated Liquid-Liquid System, *AICHE J.*, 13 (5), 989-995, 1967
14. S. Gnanasundaram, T. E. Degaleesan, G.S. Ladha, prediction of mean drop size in batch agitated vessels, *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, 57 (2), 141-144, 1979
15. R.V. Calabrese, C.Y. Wang, N. P. Bryner, Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors: III. Correlations for mean size and drop size distribution, *AICHe J.*, 32 (4), 677-681, 1986
16. M.S. Doulah, An effect of hold-up on drop sizes in liquid-liquid dispersion, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 14, 137-138, 1975
17. I.S. Pavlushenko, A.V. Yanishevskii, Effective number of revolutions of a stirrer for the dispersion of two mutually imiscible liquids, *Zhur.Priklad.Khim.*, 31, 1348-1354, 1958.
18. S. Nagata, *Mixing principles and Applications*, Halsted press, Wiley, new York, 1975.
19. A.H.P. Skelland, R. Seksaria, minimum impeller speeds for liquid-liquid dispersion in baffled vessels, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 17, 56-61, 1978
20. A.H.P. Skelland, G.G. ramsay, Minimum agitator speeds for complete liquid-liquid dispersion, *Ind. Chem. Res.*, 26, 77-83, 1987
21. A.H.P. Skelland, H. Xien, Dispersed-phase mass transfer in agitated liquid-liquid systems, *Ind. Chem. Res.*, 29, 415-420, 1990.

## SAŽETAK

Uvećanje uređaja za miješanje heterogenih sustava

Dalia Potroško, Mario Šiftar, Gregor Buhaneč

S ciljem definiranja kriterija uvećanja primjenljivog za miješanje heterogenih dvofaznih sustava istraživano je miješanje suspenzija te dviju nemiješljivih kapljevina. Suspenzije su pripravljene dodatkom 1, 3 i 5 % čvrstih čestica u odgovarajućem volumenu vode. Analizirani su sustavi za tri vrste sferičnih čestica karakterizirane različitim veličinama i gustoćama. Za istraživanje miješanja dviju nemiješljivih kapljevina odabrani su sustavi voda-n-butil acetat te voda-octena kiselina-n-butil acetat. U prvom slučaju se jedna faza tijekom miješanja dispergira u drugoj fazi, dok u slučaju kada se dodaje i treća komponenta dolazi i do prijenosa tvari (ekstrakcija kapljevina-kapljevina). Pri tome se mijenjao odnos mase n-butil acetata i vode (solvent odnos) a koncentracija octene kiseline bila je ista. Eksperimenti su provedeni u tri geometrijski slične miješalice opremljene miješalom s četiri lopatice nagnute pod kutem od 45°. Brzina vrtnje miješala mijenjala se u intervalu od 100 do maksimalno 1100 min<sup>-1</sup>. Obzirom da se uobičajeni kriteriji uvećanja nisu mogli primijeniti na istraživane sustave primijenjena je metodologija izvođenja kriterija na temelju provođenja eksperimenata u tri ili više uređaja. Definirani su kriteriji uvećanja uređaja za miješanje suspenzija i dviju nemiješljivih kapljevina. Kriterij izveden za miješanje suspenzija validiran je u poluindustrijskoj miješalici. Uz postizanje istog stupnja disperzije u trokomponentnim sustavima u kojima dolazi do prijenosa tvari kao i sustavima bez prijenosa tvari može se koristiti isti kriterij uvećanja. Naime, kod istog stupnja disperzije (izmiješanosti) u sve tri miješalice postiže se isti stupanj separacije, odnosno ista čistoća rafinata.

**Ključne riječi:** disperzija, ekstrakcija, kriterij uvećanja, miješanje, suspenzije

## SUMMARY

Scale-up of mixers for heterogeneous systems

Dalia Potroško, Mario Šiftar, Gregor Buhanec

In order to define scale-up criterion that can be applied for mixing of heterogeneous two-phase systems, mixing of suspensions and two immiscible liquids has been investigated. Suspensions were prepared by adding 1, 3 and 5 % of solid particles in an adequate volume of water. Systems with three different kinds of spherical particles, characterized with different sizes and densities, were analyzed. Water – n-butyl acetate and water – acetic acid – n-butyl acetate systems were chosen for the examination of mixing two immiscible liquids. In the first case, one phase is dispersed in another during mixing, while in the case when the third component is added mass transfer occurs (liquid – liquid extraction). The mass ratio of butyl acetate and water (solvent ratio) varied in the experiments while the concentration of acetic acid remained the same for all experiments. Experiments were carried out in 3 geometrically similar mixers equipped with a stirrer with 4 pitched (at 45°) blade propeller. Mixing intensity was in the range between 100 and 1100 rpm. Considering that the usual scale-up criterion could not be applied for the investigated systems, the criterion based on experiments in three or more extractors was used. Scale-up criteria for the mixers of suspensions and two immiscible liquids were defined. The determined scale-up criterion for mixers, used for suspension mixing, has been validated in a pilot mixer. The same scale-up criterion, used for systems without mass transfer, can be used for three component systems that include mass transfer if the same dispersion state is achieved. In fact, at the same dispersion rate the same separation rate is achieved (the same purity of raffinate phase) in all three mixers.

**Key words:** dispersion, extraction, mixing, scale-up, suspension