

# Šaržna kristalizacija kalijeva sulfata hlađenjem iz vodene otopine

KUI – 24/2009  
Prispjelo 29. listopada 2008.  
Prihvaćeno 24. rujna 2009.

J. Prlić Kardum, M. Kirinčić i M. Kalšan

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb

Svrha rada je odrediti kako promjena kinematičkih uvjeta (intenzitet hlađenja i vrsta miješala) utječe na operaciju kristalizacije hlađenjem vodene otopine kalijeva sulfata,  $K_2SO_4$  te granulometrijska svojstva nastalih kristala. Eksperimenti su provedeni u posudi Rushtonovih dimenzija, pri brzini vrtnje miješala od  $n_s = 700 \text{ min}^{-1}$ . Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na operaciju kristalizacije istražen je upotrebom dva tipa miješala: turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  koje izaziva miješanje u aksijalnom smjeru te turbinsko miješalo sa šest ravnih lopatica koje uzrokuje radijalni tok fluida. Kako promjena brzine hlađenja utječe na operaciju kristalizacije i nastali produkt, ispitano je primjenom četiri linearne brzine temperaturnih promjena u intervalu od  $\vartheta = 8$  do  $20 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ . Nakon provedenih mjerenja uspoređeni su dobiveni rezultati te je analiziran utjecaj provedbe procesa na: proces nukleacije, brzinu postizanja prezasićenosti, maksimalni stupanj prezasićenosti, promjer i raspodjelu veličina nastalih kristala. Ustanovljeno je da miješalo koje uzrokuje radijalni tok u kristalizatoru nepovoljno utječe na proces nukleacije, zbog čega se širina metastabilne zone povećava. Do nukleacije dolazi na nižoj temperaturi i relativno visokoj prezasićenosti, a takvi uvjeti pogoduju stvaranju velikog broja nukleusa te pomaknutom raspodjelom veličina kristala u finija područja. Također se može zaključiti da je prosječna veličina nastalih kristala veća kod manjih brzina hlađenja prilikom provođenja pokusa s oba tipa miješala.

Ključne riječi: *Kalijev sulfat, kinetika kristalizacije, miješanje, raspodjela veličina kristala, šaržna kristalizacija*

## Uvod

Kristalizacija je jedna od najjednostavnijih i najjeftinijih metoda proizvodnje čiste tvari iz nečiste otopine. Odabirom načina provedbe kristalizacije, vrste kristalizatora te odabirom operacijskih uvjeta može se utjecati na karakteristike nastalog produkta.

Šaržna kristalizacija hlađenjem ima široku primjenu u proizvodnji velikog broja kemikalija, farmaceutskih prašaka i fotografskih materijala. Upotrebom šaržnog kristalizatora u proizvodnji nastaju proizvodi čija su svojstva od primarnog značaja. Dakle, o obliku nastalih kristala, čistoći i raspodjeli veličina kristala ovisit će kvaliteta produkta i njegova krajnja primjena.<sup>1,2</sup>

Stoga je bitno ispitati različite utjecaje kinematičkih veličina na svojstva nastalog proizvoda, ali i odrediti kinetičke parametre koji će opisati kinetiku kristalizacije.

U ovom radu istraživana je necijepljena kristalizacija hlađenjem u laboratorijskom šaržnom kristalizatoru anorganske soli kalijeva sulfata iz vodene otopine, pri različitim operacijskim uvjetima. Pokazalo se kako određeni tip miješala i promjena intenziteta hlađenja utječe na postizanje stanja prezasićenosti, nukleaciju, rast kristala te granulometrijske karakteristike dobivenog produkta.

## Eksperimentalni dio

Za provedbu šaržne kristalizacije hlađenjem upotrijebljena je vodena otopina anorganske soli, kalijeva sulfata. Sol je

topljiva u vodi, a nije topljiva u etanolu i acetonu, stoga se etanol upotrebljavao za ispiranje dobivenih kristala i mokro sijanje pri određivanju raspodjele veličina kristala.

Početna koncentracija otopine za sve provedene eksperimente bila je  $X_s = 14 \text{ g}_{K_2SO_4} / 100 \text{ g}_{H_2O}^{-1}$ , ravnotežna temperatura zasićenosti za ovu koncentraciju iznosi  $\vartheta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok je konačna temperatura kod svih eksperimenata iznosila  $\vartheta = 17 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Aparatura kojom je provedena kristalizacija sastojala se od šaržnog kristalizatora, miješalice i termostata, a opisana je u literaturi.<sup>3</sup> Upotrijebljena su 2 tipa miješala radi ispitivanja utjecaja različitih hidrodinamičkih uvjeta na proces prijenosa tvari: turbinsko miješalo s četiri lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$  (4-PTD), koje izaziva miješanje u aksijalnom smjeru i turbinsko miješalo sa šest ravnih lopatica (*Rushton* turbina), koje uzrokuje radijalno strujanje u kristalizatoru.<sup>5</sup> Brzine snižavanja temperature pri kojima se provodila kristalizacija bile su linearne i iznosile su  $\vartheta = 8, 11, 15$  i  $20 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ . Brzina vrtnje miješala otopine iznosila je  $n_s = 700 \text{ min}^{-1}$ , a odabrana je da bi se osiguralo stanje potpune suspenzije, a time i povoljni hidrodinamički uvjeti za rast kristala u posudi.

Promjena koncentracije otopine tijekom kristalizacije određivala se gravimetrijskom metodom. U definiranim vremenskim intervalima uzimani su uzorci profiltrirane otopine te vagani. Uzorci su sušeni do konačne mase na temperaturi od  $\vartheta = 105 \text{ }^\circ\text{C}$  te ponovno odvagani.

Nakon provedene kristalizacije određena je raspodjela veličina kristala mokrim sijanjem u etanolu kroz standardizira-

na sita u rasponu od  $x = 0,09\text{--}1,25$  mm. Primjenom programskog paketa *Process Tools* testirana je primjenjivost logaritama-normalne (LN) i eksponencijalne *Rosin Rammler Sperling Bennet* funkcije raspodjele (RRSB) na eksperimentalno dobivene raspodjele veličina kristala.

### Obrada eksperimentalnih podataka

Linearnim hlađenjem u šaržnom kristalizatoru, prezasićenost ( $\Delta X = X - X_s$ ) se mijenja linearno s vremenom do postizanja maksimalne vrijednosti ( $\Delta X_{\max}$ ) kada se zbog izlučivanja kristala iz otopine prezasićenost smanjuje (slika 4). Nakon nukleacije kristali počinju rasti te prezasićenost otopine pada.<sup>1</sup> Prvi dio krivulje može se aproksimirati pravcem:

$$\Delta X = s \cdot t, \quad (1)$$

gdje je  $s$  brzina postizanja prezasićenosti, a  $t$  vrijeme.

Promjenom intenziteta hlađenja utječe se na brzinu postizanja prezasićenosti,  $s$ , kao i na vrijednost maksimalne prezasićenosti,  $\Delta X_{\max}$ . Za četiri brzine temperaturnih promjena i dva tipa miješala određeni su parovi vrijednosti  $s$ , i  $\Delta X_{\max}$ . Određivanjem odnosa maksimalne prezasićenosti i brzine postizanja prezasićenosti te utočnjavanjem za četiri linearne brzine snižavanja temperature određeni su kinetički koeficijenti nukleacije ( $k_n$ , koeficijent brzine nukleacije i  $n$ , kinetički red nukleacije) iz izraza (2).

$$\Delta X_{\max} = \left( \frac{s}{k_n} \right)^{1/n} \quad (2)$$

Kinetički parametri ( $k_g$  koeficijent brzine rasta kristala i  $g$  kinetički red rasta kristala) koji definiraju rast kristala mogu se odrediti nakon točke nukleacije u području rasta kristala odnosno u području pada koncentracije vodene otopine.<sup>3</sup> Jednadžba (3) daje odnos brzine pada koncentracije u otopini i promjene pokretačke sile procesa. Točke dobivene eksperimentalnim mjerenjima aproksimirane su jednadžbom potencije:

$$-\frac{dX}{dT} = k_g \cdot (X - X_s)^g \quad (3)$$

te su određeni koeficijent brzine rasta kristala i kinetički red rasta kristala.

### Rezultati i rasprava

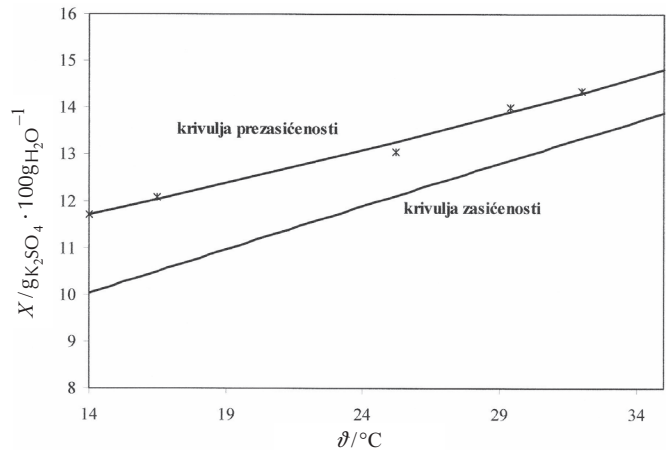
Istraživan je proces kristalizacije hlađenjem, anorganske soli kalijeva sulfata u vodenoj otopini, u laboratorijskom šaržnom kristalizatoru, pri različitim procesnim uvjetima. Širina metastabilne zone određena je pri različitim koncentracijama zasićenosti vodene otopine kalijeva sulfata ( $X_s = 14\text{--}32$   $\text{g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot 100 \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ ), pri najmanjoj brzini hlađenja i upotrebom miješala koje uzrokuje aksijalni tok u kristalizatoru.

Topljivost kalijeva sulfata u vodi određena je metodom suhog ostatka u temperaturnom rasponu od  $\vartheta = 20$  do  $60$  °C, a raste s povećanjem temperature (slika 1). Promjena topljivosti s temperaturom izražena je polinomom 2. stupnja:

$$X = -2,14 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta^2 + 0,19 \cdot \vartheta + 7,36 \quad (4)$$

Dobiveni podaci o topljivosti u skladu su s literaturnim podacima.<sup>5</sup>

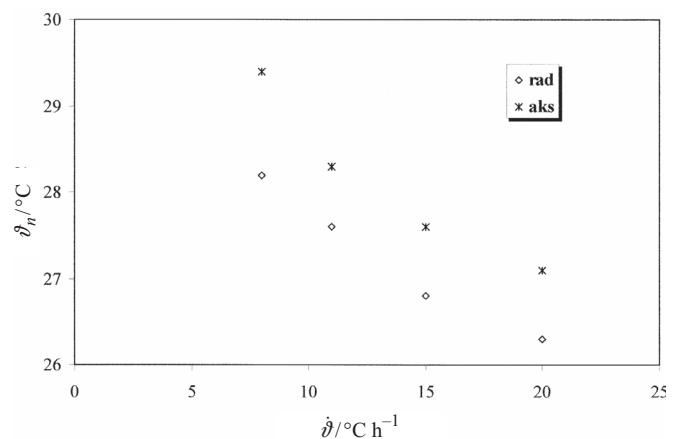
Vizualnom metodom određena je temperatura pri kojoj dolazi do nukleacije pri različitim koncentracijama kalijeva sulfata te je dobivena krivulja prezasićenosti (slika 1). Povećanjem temperature zasićenosti širina metastabilne zone se smanjuje, što je i očekivano.<sup>1, 6</sup>



Slika 1 – Širina metastabilne zone za sustav kalijev sulfat-voda

Fig. 1 – Metastable zone width of aqueous solutions of potassium

Na slici 2 prikazane su temperature na kojima su uočeni prvi vidljivi kristali za sve provedene eksperimente, odnosno za oba upotrijebljena miješala i sve brzine hlađenja, a pri koncentraciji zasićenosti  $14 \text{ g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot (100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$ . Kako je prethodno rečeno, temperatura pri kojoj su uočeni prvi kristali definirana je kao temperatura nukleacije. Povećanjem intenziteta hlađenja, snižava se temperatura pri kojoj dolazi do nukleacije, odnosno širi se metastabilna zona.<sup>1, 2, 7</sup>



Slika 2 – Utjecaj brzine hlađenja i vrste miješala na temperaturu nukleacije

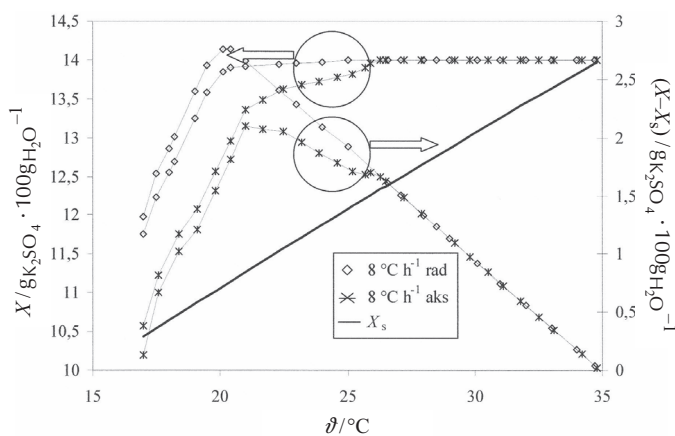
Fig. 2 – Influence of cooling rate and impeller type on nucleation temperature

Širina metastabilne zone određena vizualnom metodom i izražena razlikom temperature zasićenosti i temperature uočavanja prvih kristala,

$$\Delta\vartheta = \vartheta_n - \vartheta_s \quad (5)$$

a ovisno o procesnim uvjetima, kreće se u rasponu od  $\vartheta = 5,3$  do  $8,4$  °C.

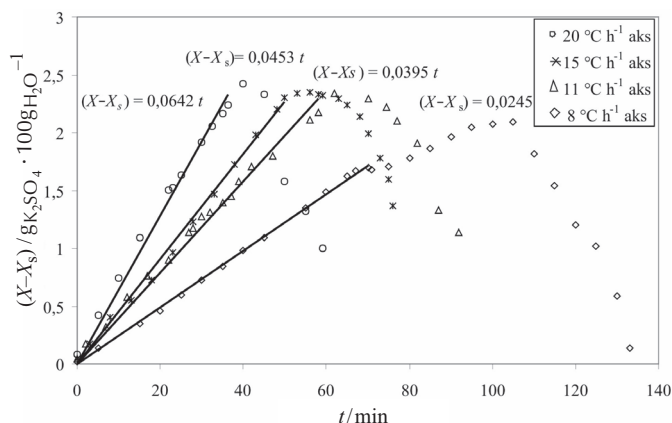
Na širinu metastabilne zone (pored brzine hlađenja) utječe niz drugih čimbenika. Primjenom različitih tipova miješala, mijenja se tok fluida u posudi, što znatno utječe na proces nukleacije i kasnije na rast kristala.<sup>8</sup> Naime, uočeno je da korištenjem turbinskog miješala sa šest ravnih lopatica koje uzrokuje radijalni tok u posudi, do nukleacije dolazi na nižoj temperaturi nego pri istim uvjetima hlađenja uz miješanje s turbinskim miješalom s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45° (aksijalni tok). Tome u prilog govori ovisnost promjene koncentracije i prezasićenosti o temperaturi (slika 3). Uočava se da upotrebom miješala s radijalnim tokom, do pada koncentracije otopine dolazi na nižoj temperaturi i relativno visokoj prezasićenosti. Dakle, radijalni tok u kristalizadoru odgađa proces nukleacije do nižih temperatura (slika 2) i visokih prezasićenosti što nepovoljno utječe na kvalitetu konačnog produkta. Pri visokoj prezasićenosti nastaje velik broj sitnih kristala koji su u takvim uvjetima skloni aglomeraciji i sljepljivanju.<sup>9,10</sup> Na slici 3 vidljivo je da do pada koncentracije zbog izlučivanja kristala dolazi pri nižoj temperaturi (u odnosu na vizualnu metodu). Naime, vizualnom metodom moguće je uočiti kristale u rasponu veličina  $x = 10$  do  $100 \mu\text{m}$ , dok rast kristala u ovom području ne uzrokuje uočljiv pad koncentracije određene gravimetrijskom metodom.<sup>1</sup>



Slika 3 – Promjena koncentracije i prezasićenosti otopine tijekom kristalizacije pri brzini snižavanja temperature od  $\vartheta = 8 \text{ °C h}^{-1}$  za oba upotrijebljena miješala

Fig. 3 – Desupersaturation and supersaturation curves at  $\vartheta = 8 \text{ °C h}^{-1}$  for both used impellers

Na slici 4 prikazana je promjena prezasićenosti s vremenom za sve brzine hlađenja dobivene miješanjem miješalom koje uzrokuje aksijalni tok. U prvom dijelu pravcem su aproksimirane eksperimentalne točke, a iz nagiba pravca određene su vrijednosti brzine postizanja prezasićenosti,  $s$ , jednačnja (1). Brzina postizanja prezasićenosti manja je za manje brzine hlađenja, odnosno otopina se dovodi do maksimalne prezasićenosti brže ili polaganije, ovisno o brzini hlađenja i ne ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u kristalizadoru.<sup>9</sup> Maksimalno postignut stupanj prezasićenosti,  $\Delta X_{\text{max}}$  raste s porastom brzine hlađenja.



Slika 4 – Utjecaj brzine hlađenja na prezasićenost (upotreba turbinskog miješala s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45°)

Fig. 4 – Influence of cooling rates on supersaturation for 4-pitched blade turbine dawningpung

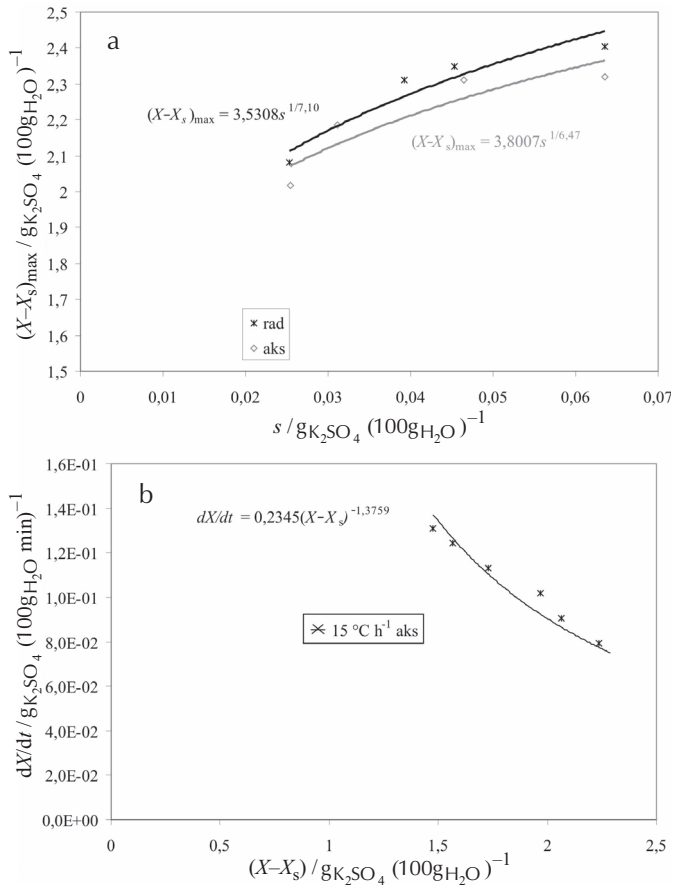
Kod različitih linearnih brzina hlađenja, postavljanjem u odnos maksimalno postignutog stupanja prezasićenosti,  $\Delta X_{\text{max}}$  i brzine postizanja prezasićenosti,  $s$ , moguće je odrediti koeficijente nukleacije za svaki tip miješala koristeći jednačnja (2) (slika 5a). Utočnjavanjem za četiri brzine hlađenja, određeni su koeficijenti brzine nukleacije,  $k_n$  i kinetički red nukleacije,  $n$  za miješalo koje uzrokuje aksijalni, odnosno radijalni tok. Eksponent  $n$  prema literaturi se uobičajeno kreće do  $10$ .<sup>7,11</sup>

S obzirom da se upotrebom miješala koje uzrokuje radijalni tok u posudi postiže veća prezasićenost, red nukleacije je viši ( $n = 7,10$ ) u odnosu na miješalo koje uzrokuje aksijalni tok ( $n = 6,47$ ).

Na slici 5b prikazana je metoda određivanja koeficijenta brzine rasta kristala,  $k_g$  i red brzine rasta kristala,  $g$  za jedan eksperiment. Točke dobivene eksperimentalnim mjerenjima u području nakon nukleacije (nakon postignutog maksimalnog stupnja prezasićenosti),<sup>7</sup> aproksimirane su jednačnjom potencijne (3), koeficijent smjera u ovoj jednačnji predočuje koeficijent brzine rasta kristala,  $k_g$ , a eksponent označuje kinetički red rasta kristala,  $g$  i kreće se unutar vrijednosti 0 do 2,5 (njegova vrijednost se najčešće kreće oko 1).<sup>11</sup>

U tablici 1 prikazani su koeficijenti brzine rasta kristala  $k_g$  i red rasta,  $g$ . Intenzitet hlađenja ne utječe bitno na red rasta kristala,  $g$ , osim za najveću brzinu hlađenja kada nastaju najmanji kristali.<sup>10</sup> Koeficijent brzine rasta kristala povećava se i kod aksijalnog i kod radijalnog toka porastom brzine hlađenja, osim za najveći intenzitet hlađenja. Pri najvećoj brzini hlađenja zbog postignute visoke prezasićenosti<sup>12</sup> nastaje najviše aglomerata.

Slika 6 prikazuje usporedbu raspodjela veličina kristala za aksijalni i radijalni tok pri najsporijoj brzini hlađenja. Iz grafa je uočljivo da raspodjela veličina kristala kod radijalnog toka prelazi u finija područja u odnosu na aksijalni tok. Već je rečeno da radijalni tok u kristalizadoru djeluje nepovoljno na konačni produkt: povećava se širina metastabilne zone, a nastali produkt je sitan i neprikladan za daljnje tretiranje, a u uvjetima visokih prezasićenosti moguće je stvaranje napupina čestica.



Slika 5 – Određivanje kinetičkih parametara kristalizacije kalijeva sulfata iz vodene otopine: a) nukleacija, iz ovisnosti maksimalne prezasićenosti o brzini postizanja prezasićenosti (jednadžba 2) za različite brzine hlađenja; b) rast kristala, iz odnosa promjene koncentracije u otopini i promjene pokretačke sile procesa ( $\dot{\vartheta} = 15 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$  i 4 PTD miješalo)

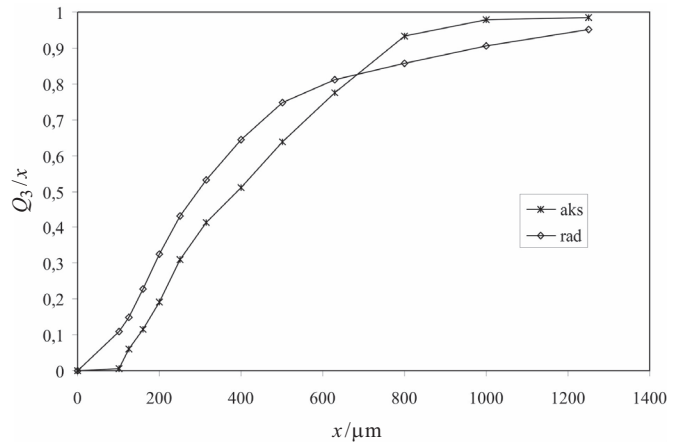
Fig. 5 – Determination of the kinetics parameters: a) nucleation, based on the maximum supersaturation vs supersaturation rate at different cooling rates; b) crystal growth, based on the crystallization rate vs supersaturation ( $\dot{\vartheta} = 15 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$  and 4PTD impeller)

Tablica 1 – Koeficijenti brzine rasta,  $k_g$  i kinetički red rasta kristala pri različitim procesnim uvjetima

Table 1 – Growth rate coefficient at different process conditions

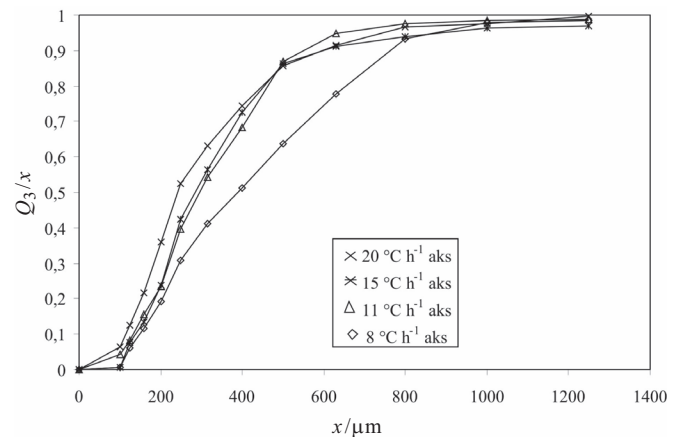
$\dot{\vartheta} / \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$	Aksijalni tok Axial flow		Radijalni tok Radial flow	
	g	$k_g (\text{gK}_2\text{SO}_4 / 100 \text{ gH}_2\text{O})^{1-g} \text{ s}^{-1}$	g	$k_g (\text{gK}_2\text{SO}_4 / 100 \text{ gH}_2\text{O})^{1-g} \text{ s}^{-1}$
8	1,44	$10,7 \cdot 10^{-4}$	1,22	$79,8 \cdot 10^{-5}$
11	1,43	$21,4 \cdot 10^{-4}$	1,18	$35,5 \cdot 10^{-4}$
15	1,38	$39,1 \cdot 10^{-4}$	1,10	$34,0 \cdot 10^{-4}$
20	1,13	$28,6 \cdot 10^{-4}$	0,76	$26,8 \cdot 10^{-4}$

Na slici 7 prikazana je raspodjela veličina kristala za aksijalni tok u kristalizatoru. Vidi se da pri najmanjoj brzini hlađenja raspodjela ide u grublje područje (u skladu s raz-



Slika 6 – Utjecaj vrste miješala na kumulativnih raspodjela veličina kristala,  $Q_3(x)$  pri brzini snižavanja temperature  $\dot{\vartheta} = 8 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$

Fig. 6 – Influence of impeller type on crystal size distribution at  $\dot{\vartheta} = 8 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$



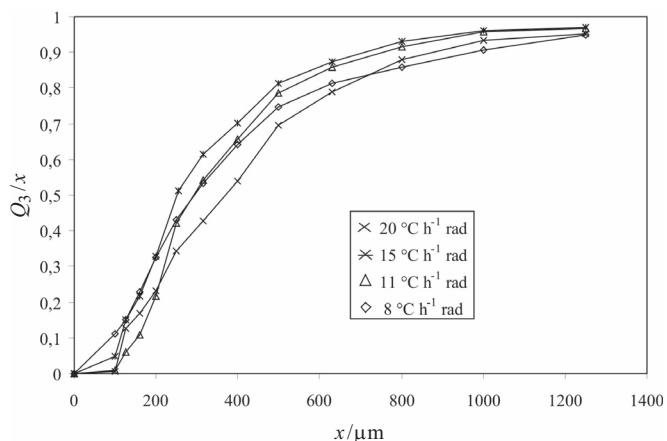
Slika 7 – Utjecaj brzine hlađenja na kumulativnu raspodjelu veličina kristala za turbinsko miješalo s četiri lopatice nagnute pod kutom od  $45^\circ$

Fig. 7 – Influence of the cooling rates on the crystal size distributions for 4-pitched blade turbine downpumping

matranjem maksimalnog stupnja prezasićenosti). Iako povećanje brzine hlađenja otopine u pravilu smanjuje veličinu nastalih kristala, korištenjem turbinskog miješala sa šest ravnih lopatica dolazi do odstupanja (slika 8). Pri najvećoj brzini hlađenja raspodjela je pomaknuta u grublje područje zbog izrazito nepovoljnog utjecaja miješanja na nukleaciju koja se pomiče na niže temperature te dolazi do većeg stupnja prezasićenosti, stvaranja većeg broja nukleusa, a posljedica tih uvjeta je stvaranje aglomerata, te lijepljenje kristala na miješalo i razbijala, što u konačnici daje krivu sliku raspodjele veličine kristala.

Raspodjele veličina kristala aproksimirane su logaritmom normalnom (LN) i eksponencijalnom Rosin, Rammler, Sperling, Bennetovom raspodjelom (RRSB). Dobivenu raspodjelu veličina kristala bolje opisuje logaritmom normalna funkcija (bolji stupanj korelacije). LN funkcija definirana je parametrom položaja,  $x_{50}$  i parametrom raspršenosti,  $\sigma$  (tablica 2).





Slika 8 – Utjecaj brzine hlađenja na kumulativnu raspodjelu veličina kristala za turbinsko miješalo sa šest ravnih lopatica

Fig. 8 – Influence of the cooling rates on the crystal size distributions for six blades Rushton turbine

Tablica 2 – Parametri LN funkcije; parametar položaja,  $x_{50}$  i parametar raspršenosti

Table 2 – Parameters of LN function

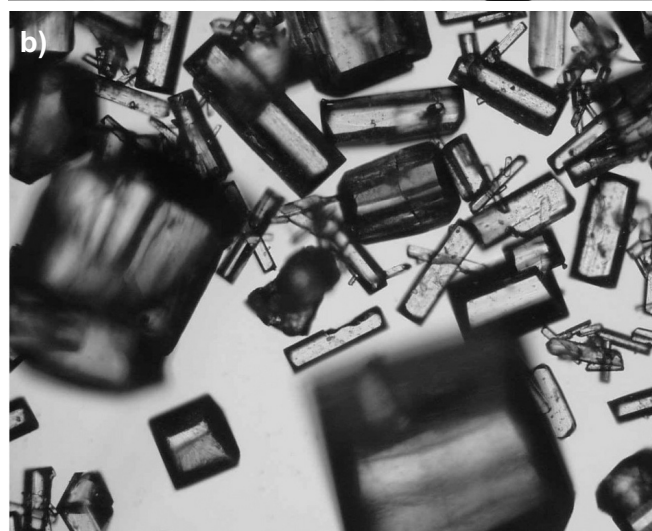
$\dot{\vartheta}$ °C · h <sup>-1</sup>	Aksijalni tok Axial flow		Radijalni tok Radial flow	
	$x_{50}$ μm	$\sigma$	$x_{50}$ μm	$\sigma$
8	337,32	1,72	273,29	1,83
11	269,45	1,67	306,21	1,71
15	259,45	1,88	287,93	1,66
20	256,57	1,89	322,44	2,21

Parametar položaja ne ovisi bitno o brzini hlađenja, osim kod najmanje brzine hlađenja (za miješalo koje uzrokuje aksijalni tok), pri čemu nastaju najveće čestice. Procesni parametri koji su okarakterizirani kao nepovoljni (velika brzina hlađenja i korištenje turbinskog miješala sa šest ravnih lopatica) daju najširu raspodjelu (najveći parametar položaja,  $\sigma$ ).

Slike 9a i 9b prikazuju kristale dobivene na svjetlosnom mikroskopu za dvije brzine temperaturnih promjena ( $\dot{\vartheta} = 5$  i  $20 \text{ °C h}^{-1}$ ) upotrebom četiri PTD miješala, odnosno na slikama 10a i 10b kristali koji su dobiveni upotrebom Rushtonove turbine.

Veći i pravilniji kristali nastaju upotrebom miješala koje uzrokuje aksijalni tok u posudi te pri manjoj brzini hlađenja (slike 9 i 10).

Da bi se dobili kristali poželjnih granulometrijskih svojstava (uske raspodjele, pravilnog oblika) u procesu kristalizacije bez cijepjenja, potrebno je: voditi računa o izboru miješala i brzini vrtnje miješala koje će osigurati uvjete postizanja potpune suspenzije otopine te tako spriječiti proces aglomeracije, ali i o izboru intenziteta hlađenja kojom će se kontrolirati stupanj prezasićenosti.<sup>13–15</sup>



Slika 9 – Kristali dobiveni miješanjem otopine miješalom s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45° (snimljeno na svjetlosnom mikroskopu Olympus BX50 pod povećanjem od 100 puta): a)  $\dot{\vartheta} = 20 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ ; b)  $\dot{\vartheta} = 8 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$

Fig. 9 – Crystals obtained with pitched blade turbine down-pumping (taken on luminous microscope Olympus BX50 enlargement 100): a)  $\dot{\vartheta} = 20 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ ; b)  $\dot{\vartheta} = 8 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$

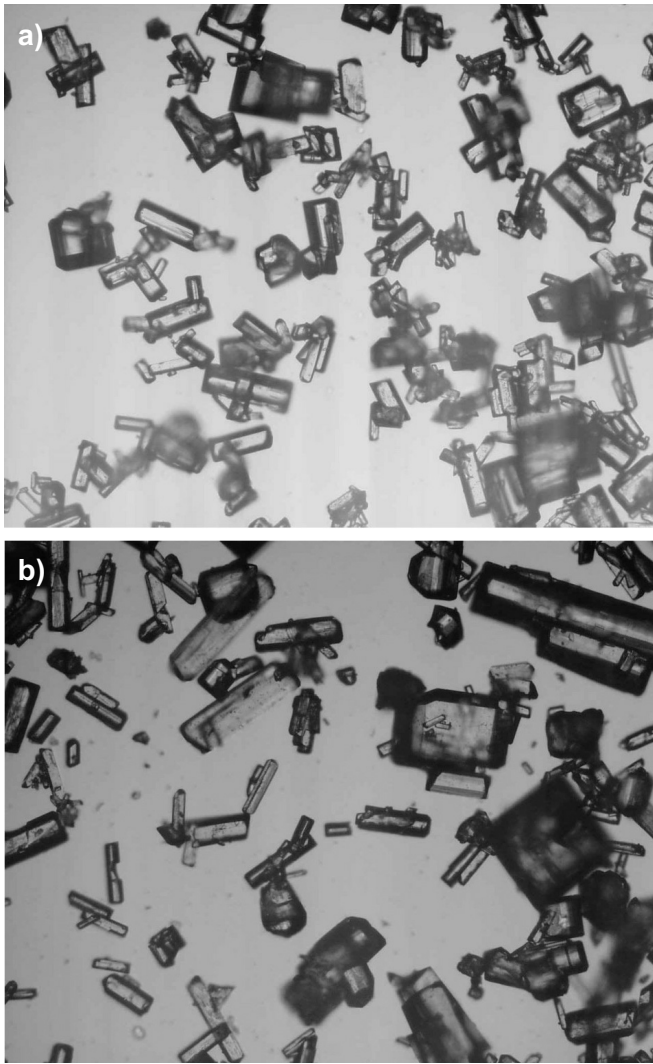
## Zaključci

Istraživan je proces kristalizacije hlađenjem u laboratorijskom šaržnom kristalizadoru anorganske soli, kalijeva sulfata, uz različite operacijske uvjete.

Upotreba miješala sa šest ravnih lopatica koje uzrokuje radijalni tok u kristalizadoru nepovoljno utječe na pojavu nukleacije do koje dolazi na nižoj temperaturi i relativno visokoj prezasićenosti. Posljedica toga je nastajanje aglomerata i sljepljivanje kristala na miješalo, razbijala i stjenke kristalizatora.

Povećanjem brzine hlađenja nukleacija počinje na nižim temperaturama odnosno visokim prezasićenostima, a kao posljedica nastaju sitniji kristali.

Dobivene raspodjele veličina kristala dobro opisuje LN funkcija.



Slika 10 – Kristali dobiveni miješanjem otopine miješalom s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45° (snimljeno na svjetlosnom mikroskopu Olympus BX50 pod povećanjem od 100 puta): a)  $\dot{\vartheta} = 20 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ ; b)  $\dot{\vartheta} = 8 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$

Fig. 10 – Crystals obtained with pitched blade turbine downpumping (taken on luminous microscope Olympus BX50 enlargement 100): a)  $\dot{\vartheta} = 20 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ ; b)  $\dot{\vartheta} = 8 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$

Iako promjena brzine hlađenja utječe na granulometrijska svojstva nastalih kristala, da bi znatnije utjecali na nastale kristale, potrebno je provoditi kristalizaciju primjenjujući nelinearnu brzinu hlađenja ili otopinu cijepiti.

#### Literatura:

1. J. Nývlt, O. Söhnel, M. Matuchová, M. Broul, u J. Skřivánek (ur.) *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Academia Prague, Prague, 1985, str. 11–47.
2. A. S. Myerson, R. Ginde, *Crystals, Crystal growth, and Nucleation*, u A. S. Myerson (ur.), *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002, str. 33–63.
3. J. Prlić Kardum, A. Sander, A. Glasnović, Batch crystallization of KCl: effect of stirrer type, mixing and cooling rate on crystal size distribution and crystal habit, 7<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering CD ROM Congress manuscripts, Glasgow, Scotland, 2005.
4. J. Prlić Kardum, Studij kinetike kristalizacije pomoću modelnih eksperimenata, disertacija, Zagreb, 2005.

5. N. Lyczko, F. Espitalier, O. Louisnard, J. Schwartzentruber, *Chem. Eng. J.* **86** (2002) 233.
6. Y. H. Cheon, K. J. Kim, S. H. Kim, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 4791, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 2295K.
7. K. Hussain, G. Thoresen, D. M. Sřrenssen, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 2295K.
8. K. Shimizu, T. Nomura, K. Takahashi, *J. of Cryst. Growth* **191** (1997) 178.
9. N. Doki, N. Kubota, A. Sato, M. Yokota, *Chem. Eng. J.* **81** (2001) 313.
10. H. A. Mohameed, B. Abu-Jdayil, M. Al Khateeb, *Chem. Eng. and Process* **41** (2002) 297.
11. R. G. Harrison, P. Todd, S. R. Rudge, D. P. Petrides, *Bioseparations Science and Engineering*, Oxford University Press, New York, 2003, str. 272–289.
12. Y. H. Lu, C. B. Ching, *Chirality* **18** (2006) 239.
13. G. Yang, M. Louhi-Kultanen, Z. Sha, J. Kallas, *Chem. Eng. Technol.* **29** (2006) 200.
14. M. Oullion, F. Puel, G. Févotte, S. Righini, P. Carvin, *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 833.
15. A. Mersman, K. Bartosch, *J. Cryst. Growth* **183** (1998) 240.

#### Simboli:

- $g$  – kinetički red rasta kristala  
– order of crystal growth rate
- $k_g$  – koeficijent brzine rasta kristala,  $(\text{kg}_{\text{K}_2\text{SO}_4}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}})^{1-n} \text{ s}^{-1}$   
– crystal growth rate coefficient,  $(\text{kg}_{\text{K}_2\text{SO}_4}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}})^{1-n} \text{ s}^{-1}$
- $n_s$  – brzina vrtnje miješala,  $\text{min}^{-1}$   
– rotation speed,  $\text{min}^{-1}$
- $k_n$  – koeficijent brzine nukleacije,  $(\text{kg}_{\text{K}_2\text{SO}_4}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}})^{1-n} \text{ s}^{-1}$   
– nucleation rate coefficient,  $(\text{kg}_{\text{K}_2\text{SO}_4}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}})^{1-n} \text{ s}^{-1}$
- $n$  – kinetički red nukleacije  
– order of nucleation rate
- $Q_3(x)$  – kumulativna funkcija raspodjele  
– cumulative fraction of particles smaller than  $x$
- $s$  – brzina postizanja prezasićenosti,  $\text{g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} 100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
– supersaturation rate,  $\text{g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} 100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- $t$  – vrijeme, min  
– time, min
- $X$  – koncentracija,  $\text{g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} 100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$   
– concentration,  $\text{g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} 100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$
- $x$  – veličina čestica,  $\mu\text{m}$   
– crystal size,  $\mu\text{m}$
- $x_{50}$  – parametar položaja (LN funkcija), m  
– measure of particle size range (log-normal function), m

#### Grčki simboli

- $\sigma$  – parametar raspršenosti (LN funkcija)  
– measure of spread (log-normal function)
- $\vartheta$  – temperatura,  $^{\circ}\text{C}$   
– temperature,  $^{\circ}\text{C}$
- $\dot{\vartheta}$  – brzina temperaturne promjene,  $^{\circ}\text{C h}^{-1}$   
– cooling rate,  $^{\circ}\text{C h}^{-1}$

#### Indeksi

- $g$  – rast kristala  
– crystal growth
- max – maksimalno  
– maximum
- $n$  – nukleacija  
– nucleation
- $s$  – zasićenost  
– saturation

## SUMMARY

**Batch Cooling Crystallization of Potassium Sulphate from Water Solution***J. Prlić Kardum, M. Kirinčić, and M. Kašjan*

Batch cooling crystallization, at the rotation speed of  $700 \text{ min}^{-1}$ , of an aqueous solution of a potassium sulphate has been investigated on a laboratory scale. The effect of hydrodynamics conditions on the crystallization process were investigated by using different type of impellers. Two types of impellers were investigated; the four-pitched blade impeller which generates axial flow and the six-blades *Rusthon* turbine which generates radial flow. The experiments were performed at four different linear cooling rates in the range from  $8\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$  for both types of impeller.

The influence of the cooling rates on the metastable zone width, the crystallization kinetics and the granulometric properties of the obtained crystals were investigated. The experimental data show that higher cooling rate expands the metastable zone for all the types of impeller (Fig. 2) and influences the crystal size distribution (Fig. 7 and Fig. 8).

At low cooling rates, supersaturation was kept at a constant value for a longer period. It resulted in improved conditions for mass transfer and the crystals grew. Bigger crystals were obtained at lower cooling rates (Fig. 7).

It is stated that radial flow (*Rusthon* turbine) is particularly inappropriate for the nucleation process, and for crystallization. Nucleation started at a lower temperature and higher supersaturation (Fig. 3). These conditions resulted in a high nucleation's rate and large number of nucleation centres. Also, the obtained crystals settled on the wall of the reactor, baffles and stirrer. A great part of the obtained crystals was agglomerated.

The nucleation order,  $n$  and coefficient of nucleation,  $k_n$  were determined for different cooling rates (Fig. 5a). The nucleation order is higher at radial flow (nucleation started at higher supersaturation).

The relation between the rate of concentration drop in a solution and supersaturation has been approximated with a power law equation (Fig. 5b). For the used impellers, reaction orders do not change much for different cooling rates, except at the greatest cooling rates that results in the smallest crystals (Tab. 1).

*Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
Marulićev trg 20, Zagreb*

*Received October 29, 2008  
Accepted September 24, 2009*