

Strefa metastabilna w krystalizacji

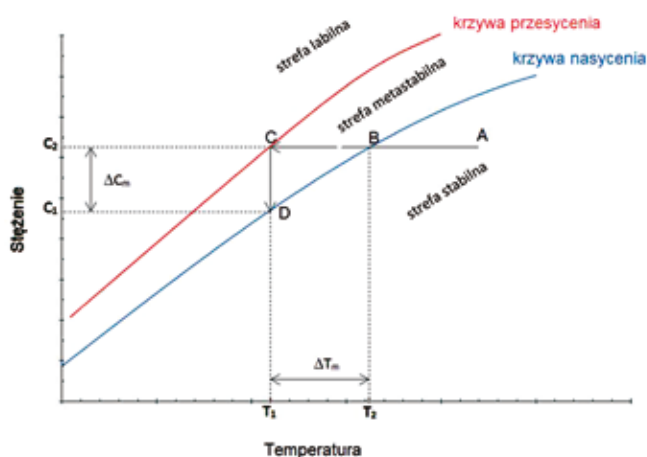
Wojciech BOGACZ*, Janusz WÓJCIK – Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, Politechnika Śląska, Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 3, 198–201

Wprowadzenie

Strefa metastabilna jest istotnym zagadnieniem w krystalizacji przemysłowej. Jednak jej definicja ciągle posiada pewne niejasności, i sposób szacowania limitu metastabilnego nie jest dostatecznie opracowany, aby mógł być w pełni wykorzystany w przemyśle.

Strefa metastabilna, to obszar pomiędzy stężeniem nasycenia (termodynamiczna równowaga pomiędzy fazą stałą – substancją rozpuszczoną i cieczą – roztworem macierzystym), a stężeniem pierwszego wykrycia zarodków. Strefa metastabilna może być także definiowana jako przechłodzenie, w którym pojawiają się widoczne zarodki podczas chłodzenia roztworu ze stałą szybkością. Krzywa nasycenia jest dobrze zdefiniowana i jednoznacznie określona na podstawie licznych eksperymentów dla różnych układów, natomiast granica metastabilności nie jest już tak prosto wyznaczalna. Eksperymentalne określenie szerokości strefy metastabilnej może być dokonane metodą izotermiczną lub politermiczną. Metoda izotermiczna polega na osiągnięciu pożądanego przesyconia tak szybko jak to możliwe oraz pomiar czasu indukcji (czas zawarty pomiędzy osiągnięciem stałego przesyconia, a pojawieniem się pierwszych kryształów); politermiczna (Rys. 1) polega na chłodzeniu ze stałą szybkością R roztworu o znanym stężeniu C_2 w temperaturze T_2 (punkt B) z temperatury powyżej nasycenia (punkt A) do temperatury T_1 , w której zostaną wykryte pierwsze kryształy w roztworze (punkt C) [1 ÷ 5]. Szerokość strefy metastabilnej może być uważana za charakterystyczną właściwość krystalizacji dla każdego systemu [4].



Rys. 1. Określenie maksymalnego przechłodzenia ΔT_{\max} dla politermicznej metody określania szerokości strefy metastabilnej.

Limit metastabilności (krzywa przesyconia) jest termodynamicznie i kinetycznie niezdefiniowany. Zależy on od licznych parametrów i czynników zewnętrznych, takich jak szybkość chłodzenia, zanieczyszczenia w roztworze, historia termiczna roztworu, dynamika płynu, objętość roztworu [1 ÷ 6]. Ogólnie wiadomo, że im większa szybkość chłodzenia tym niższa temperatura nukleacji, a tym samym szersza strefa metastabilna. W trakcie zwiększania szybkości chłodzenia, szerokość strefy metastabilnej również ulega proporcjonalnemu wzrostowi. Zmierzona szerokość strefy zależy od aktualnej

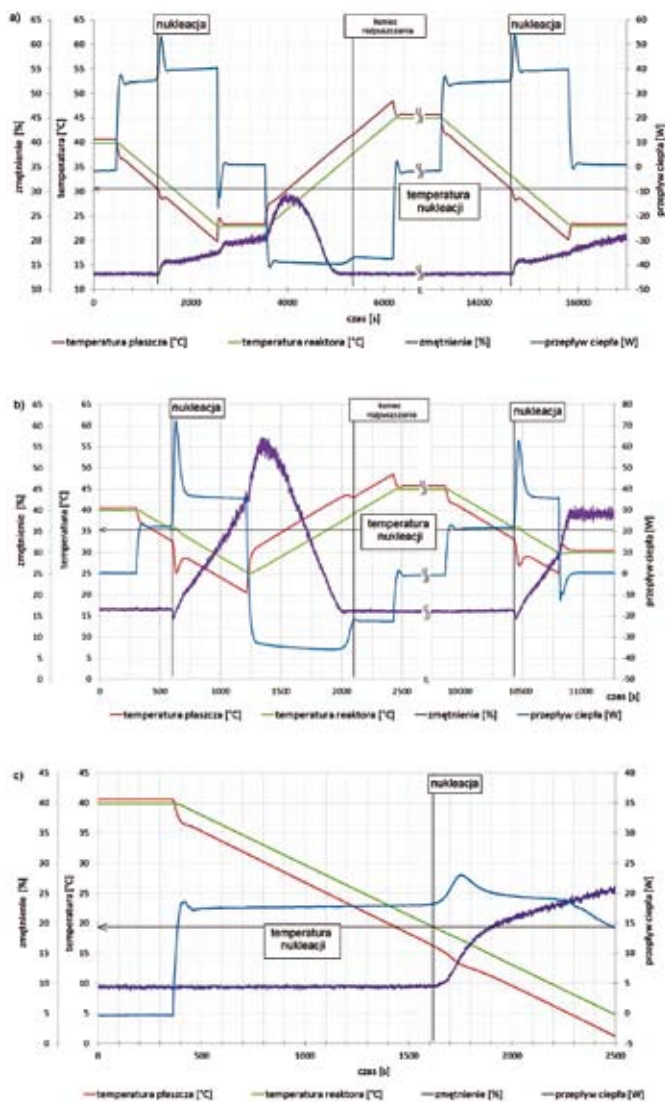
szybkości chłodzenia, stąd jej zależność również od historii termicznej roztworu [3, 8, 9, 11, 14]. Obce czątki zwieszane w roztworze (nukleacja heterogeniczna), wprowadzone z zewnątrz kryształy lub powstałe w efekcie ścierania wewnątrz krystalizatora (nukleacja wtórna) powodują obniżenie bariery energetycznej zarodkowania, dlatego różne mechanizmy nukleacji wpływają w znaczący sposób na szerokość strefy metastabilnej: największa dla wtórnej, następnie dla heterogenicznej i najszerza dla nukleacji homogenicznej [1 ÷ 3, 7, 8, 12]. Wiadomo, że czas indukcji maleje liniowo ze wzrostem intensywności mieszania w stałym przesyconiu. Znaczący to, że szerokość strefy metastabilnej zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości mieszania roztworu. Zależność ta została dokładnie wyjaśniona w [3] przez założenie, że tempo tworzenia wtórnych zarodków wzrasta wraz ze wzrostem intensywności mieszania. Wzrost udziału zarodków wtórnych może być spowodowany przez powstawanie kryształów w sposób heterogeniczny na mieszkadle, a następnie wskutek siły odśrodkowej przez oderwanie wprowadzone do roztworu, gdzie stanowią centrum wtórnego zarodkowania. Innym efektem związanym z prędkością mieszkadła jest kolizja i ścieranie kryształów w wyniku uderzeń o mieszkadło, ściany czy aparaturę kontrolno-pomiarową obecną w krystalizatorach; są to jedne z najpopularniejszych źródeł wtórnego zarodkowania w roztworach [3, 9]. Szerokość strefy metastabilnej zwyczajowo jest traktowana jako niezależna od objętości roztworu. Jednak istnieje w literaturze doniesienie o niepoprawności tego założenia [12]. Okazuje się, że przeprowadzenie szeregu badań dla różnych układów pokazało pewną stochastyczną zależność szerokości strefy metastabilnej od objętości układu. Wyjaśnienie tego zjawiska można oprzeć na teorii Mechanizmu Pojedynczego Zarodkowania (ang. *Single Nucleus Mechanism*). Nukleacja w czystym roztworze przesyconym może być rezultatem formowania tylko jednego zarodka homogenicznego, który rosnąc do pewnego rozmiaru rozpoczyna nukleację wtórną. Ten jeden zarodek może powstawać po różnym czasie indukcji dla różnych pomiarów o tych samych warunkach procesowych zgodnie z stochastyczną naturą nukleacji. Zjawisko to jest tym silniejsze im mniejsza jest objętość układu, ponieważ prawdopodobieństwo powstania zarodka jest mniejsze. W związku z tym, rozmywanie granicy metastabilności wzrasta ze spadkiem objętości. Zachowanie to nie może być wytłumaczone w oparciu o konwencjonalną interpretację eksperymentu, ale tylko przy założeniu mechanizmu pojedynczego zarodkowania oraz stochastycznego modelu nukleacji [12].

Część eksperymentalna

Celem badań było określenie szerokości strefy metastabilnej oraz temperatury nukleacji dla roztworów wodnych chlorku potasu, azotanu (V) potasu oraz siarczanu (VI) potasu. Do sporządzenia próbek użyto zdejonizowanej i odgazowanej wody oraz soli o wysokiej czystości (Avantor S.A.). Roztwór ogrzano do temp. 15°C wyżej od nasycenia i przefiltrowano dwukrotnie, a następnie wprowadzono do kalorymetru reakcyjnego Mettler Toledo RC1e. Stężenie roztworu było określane z dokładnością $1 \cdot 10^{-3} \text{g}$ i monitorowane w celu zachowania stałej koncentracji substancji rozpuszczonej w trakcie badań. W krystalizatorze była utrzymywana temperatura 5 powyżej nasycenia przez ok. 120 min w celu stabilizacji układu i eliminacji historii termicznej roztworu. Następnie chłodzono roztwór ze stałą szybkością wynoszącą 30°C/h. Temperatura nukleacji

Autor do korespondencji:
Mgr inż. Wojciech BOGACZ, e-mail: wojciech.bogacz@polsl.pl

była określana na podstawie dwóch różnych technik pomiarowych. Pierwsza metoda polegała na turbidymetrycznym określeniu punktu nukleacji. Nagłe pojawienie się bardzo małych kryształów powodowało wzrost mętności roztworu (fioletowa linia na Rys. 2). Druga natomiast polegała na pomiarze efektu cieplnego nukleacji. Na Rysunku 2 pokazano nagły wzrost przepływu ciepła (niebieska linia) pomiędzy krystalizatorem a płaszczem, spowodowany zarodkowaniem. Szybka zmiana temperatury w płaszczu (czerwona linia) i temperatury roztworu (zielona linia) określa punkt nukleacji układu. Po wystąpieniu krystalizacji układ był ogrzany do temperatury powyżej nasycenia, stabilizowany przez 120 min i ponownie chłodzony z tą samą szybkością.



Rys. 2. Kalorymetria, turbidymetria i przebieg temperatury dla roztworów KCl (a); KNO₃ (b); K₂SO₄ (c)

Tablica I

Zestawienie wyników badań

Sól	Szybkość chłodzenia R °C/h	Objętość roztworu V cm ³	Obroty mieszadła N, RPM	Temperatura nasycenia T °C	Temperatura nukleacji T _n °C	Przechłodzenie ΔT _m = T - T _n °C
KCl	30	350	300	36,6	30,5	6,1
KNO ₃	30	350	300	37,7	35,5	2,2
K ₂ SO ₄	30	350	300	41,6	19,5	21,1

Na Rysunku 2a i 2b czasy stabilizacji nie zostały pokazane w celu zapewnienia przejrzystości prezentowanych wyników. Z tych samych względów na Rysunku 2c został przedstawiony tylko jeden etap eksperymentu – pierwsze chłodzenie, ponieważ efekt cieplny, zmętnienie roztworu oraz zmiany temperatur wewnątrz krystalizatora i w płaszczu, spowodowane krystalizacją, były bardzo niewielkie i niedostrzegalne na wykresach obrazujących cały przebieg doświadczenia. W Tabelcy I zestawiono warunki prowadzenia procesów i wyniki przeprowadzonych badań.

Podsumowanie

Przedstawiono wyniki badań polegających na określeniu temperatury nukleacji oraz szerokości strefy metastabilnej (przechłodzenie) dla roztworów chlorku potasu, azotanu (V) potasu i siarczanu (VI) potasu przy użyciu kalorymetru reakcyjnego Mettler Toledo RC1e. Do wyznaczenia szerokości strefy metastabilnej wybrano metodę politermiczną. Punkt zarodkowania był określany na podstawie zmętnienia roztworu oraz przepływu ciepła. Otrzymana szerokość strefy metastabilnej jest aktualna tylko dla danego stężenia i szybkości chłodzenia. Pomiary mogą być powtarzalne tylko dla identycznych warunków prowadzenia badań.

Literatura:

- Shnel O.: *Metastable zone of solutions*. Chemical Engineering Research and Design 1983, **61**, 186–190.
- Mersmann A., Bartosch K.: *How to predict the metastable zone width*. Journal of Crystal Growth 1998, **183**, 1, 240–250.
- Kubota N.: *A new interpretation of metastable zone widths measured for unseeded solutions*. Journal of Crystal Growth 2008, **310**, 3, 629–634.
- Kim K.J., Mersmann A.: *Estimation of metastable zone width in different nucleation processes*. Chemical Engineering Science 2001, **56**, 7, 2315–2324.
- Sangwal K.: *Recent developments in understanding of the metastable zone width of different solute-solvent systems*. Journal of Crystal Growth 2011, **318**, 1, 103–109.
- Mullin J.W.: *Crystallisation 4th ed*. Butterworth Heinemann 2001.
- Mersmann A.: *Crystallization Technology Handbook 2th ed*. Marcel Dekker, Inc 2001.
- Ulrich J., Stregle Ch.: *Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers*. Journal of Crystal Growth 2002, **236**, 1–3, 400–406.
- Kobari M., Kubota, N., Hirasawa I.: *Computer simulation of metastable zone width for unseeded potassium sulfate aqueous solution*. Journal of Crystal Growth 2011, **317**, 1, 64–69.
- Kobari M., Kubota N., Hirasawa I.: *Simulation of metastable zone width and induction time for a seeded aqueous solution of potassium sulfate*. Journal of Crystal Growth 2010, **312**, 19, 2734–2739.
- Yang DR., Lee KS., Lee JS.: *Modeling of metastable zone width behavior with dynamic equation*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2007, **46**, 24, 8158–8165.
- Kadam S., Kulkarni Sa., Coloma Ribera R., Stankiewicz A., ter Horst J., Kramer H.: *A new view on the metastable zone width during cooling crystallization*. Chemical Engineering Science 2012, **72**, 10–19.
- Kühberger M., Mersmann A.: *Improved product quality at a cooling crystallization process by measurement and control of supersaturation*. Chemical Engineering Research and Design 1997, **75**, 2, 213–218.
- Kashchiev D., Borissova A., Hammond RB., Roberts KJ.: *Effect of cooling rate on the critical undercooling for crystallization*. Journal of Crystal Growth 2010, **312**, 5, 698–704.
- Kardum JP., Sander A., Glasnović A.: *Batch Crystallization of KCl: the Influence of the Cooling and Mixing Rate on the Granulometric Properties of Obtained Crystals*. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 2005, **19**, 1, 39–48.
- Nývlt J., Rychlý R., Gottfried J., Wurzelová J.: *Metastable zone-width of some aqueous solutions*. Journal of Crystal Growth 1970, **6**, 151–162.

* Mgr inż. Wojciech BOGACZ jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (2012). Obecnie doktorant w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego. Jest autorem 1. referatu i 1. posteru na konferencjach krajowych.
e-mail: wojciech.bogacz@polsl.pl, tel. 32 237 29 92