

UTJECAJ MASE CJEPIVA VELIČINE $L=82,5$ MIKROMETRA NA SVOJSTVA KRISTALA KALIJEVOG SULFATA U PROCESU CIJEPLJENE KRISTALIZACIJE

Horvat, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:748076>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ MASE CJEPIVA VELIČINE $L=82,5 \mu\text{m}$ NA SVOJSTVA
KRISTALA KALIJEVOG SULFATA U PROCESU CIJEPLJENE
KRISTALIZACIJE

DIPLOMSKI RAD

IVANA HORVAT
Matični broj: 383

Split, listopad 2024.

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

UTJECAJ MASE CJEPIVA VELIČINE $L=82,5 \mu\text{m}$ NA SVOJSTVA
KRISTALA KALIJEVOG SULFATA U PROCESU CIJEPLJENE
KRISTALIZACIJE

DIPLOMSKI RAD

IVANA HORVAT

Matični broj: 383

Split, listopad 2024.

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

INFLUENCE OF THE SEED MASS WITH A SIZE OF $L=82,5 \mu\text{m}$ ON
THE PROPERTIES OF POTASSIUM SULPHATE CRYSTALS IN THE
SEEDED CRYSTALLIZATION

DIPLOMA THESIS

IVANA HORVAT

Parent number: 383

Split, October 2024

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Studij: Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: prof. dr. sc. Marija Čosić

UTJECAJ MASE CJEPIVA VELIČINE $L=82,5 \mu\text{m}$ NA SVOJSTVA KRISTALA KALIJEVOG SULFATA U PROCESU CIJEPLJENE KRISTALIZACIJE

Ivana Horvat, 383

Sažetak:

Cilj rada je bio sagledati utjecaj mase cjepiva, definirane veličine na karakteristike kristala dobivenih procesom cijepljene kristalizacije. Ispitivanje se provodilo u kristalizadoru s razbijalima virova i radijalnim miješalom čija je brzina vrtnje iznosila $N=300 \text{ o. min}^{-1}$. Matična otopina, zasićena pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$, hladila se linearno do $15 \text{ }^\circ\text{C}$. U prvom dijelu rada provedena je necijepljena šaržna kristalizacija s ciljem određivanja širine metastabilne zone te granulometrijskih svojstava produkta kako bi se definirali uvjeti provedbe cijepljene kristalizacije. Kao cjepivo su korišteni kristali kalijevo sulfata prosječne veličine $82,5 \mu\text{m}$ pri četiri različite mase koje su iznosile od 2 do 5 % teorijskog prinosa kristala. Tijekom provedbe kristalizacije periodično je uzorkovana suspenzija kristala koja je granulometrijski analizirana metodom laserske difrakcije. S ciljem detaljnog sagledavanja utjecaja cjepiva na rast kristala sagledane su funkcijom gustoće raspodjele tijekom procesa hlađenja te promjene srednje veličine rastućih kristala kao i promjene koncentracije matične otopine. Po završetku procesa kristalizacije, produkt je granulometrijski analiziran te s obzirom na najveći volumni promjer i najmanju standardnu devijaciju kristala dobivenih pri korištenju cjepiva najveće mase, masa cjepiva m_4 smatra se najpovoljnijom.

Ključne riječi: cijepljena kristalizacija, cjepivo, raspodjela veličina čestica, kalijev sulfat

Rad sadrži: 48 stranica, 21 sliku, 6 tablica i 39 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

- | | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Antonija Čelan | član |
| 3. prof. dr. sc. Marija Čosić | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Study: Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Materials

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Marija Čosić, PhD, Full prof.

INFLUENCE OF THE SEED MASS WITH A SIZE OF $L=82,5 \mu\text{m}$ ON THE PROPERTIES OF POTASSIUM SULPHATE CRYSTALS IN THE SEEDED CRYSTALLIZATION

Ivana Horvat, 383

Abstract:

In this study, seeded crystallization of potassium sulphate was carried out using a controlled cooling method. The aim of the study was to investigate the influence of the seed mass, defined by its size, on the properties of the crystals obtained in this process. The experiment was conducted in a crystallizer equipped with baffles and a radial impeller, rotating at a speed of $N=300$ rpm. The mother liquor, saturated at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, was cooled linearly to $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. In the first part of the study, an unseeded batch crystallization was carried out to determine the width of the metastable zone and the granulometric properties of the product in order to define the conditions for seeded crystallization. Potassium sulphate crystals with an average size of $82,5\text{ }\mu\text{m}$ were used as seed material, with four different seed masses ranging from 2 to 5 % of the theoretical crystallization yield. During crystallization, crystal suspension samples were periodically withdrawn and subjected to granulometric analysis using laser diffraction. In order to gain a detailed insight into the influence of the seed on crystal growth, the changes in the particle size distribution function during the cooling process as well as the changes in the mean crystal size and the concentration of the mother liquor were monitored. After completion of the crystallization process, a granulometric analysis of the final product was performed. Based on the largest mean volume diameter and the lowest standard deviation of the crystals obtained with the highest seed mass, the seed mass m_4 was considered the most favorable.

Keywords: seeded crystallization, seed, particle size distribution, potassium sulphate

Thesis contains: 48 pages, 21 figures, 6 tables and 39 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:

- | | |
|-------------------------------------|--------------|
| 1. Ivana Smoljko, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Antonija Čelan, PhD, Asst.Prof. | member |
| 3. Marija Čosić, PhD, Full Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod mentorstvom prof. dr. sc. Marije Ćosić, u razdoblju od ožujka do listopada 2024. godine.

Želim izraziti zahvalnost svojoj mentorici prof. dr. sc. Mariji Čosić na stručnim smjericama, savjetima, strpljenju i pomoći kod izrade ovog rada. Također, zahvaljujem doc. dr. sc. Antoniji Čelan na pomoći u provedbi eksperimentalnog dijela rada.

Hvala prijateljima na svim trenucima smijeha, podrške i ohrabrenja.

Najveće Hvala dugujem obitelji koja me uz puno ljubavi podržavala kroz svaku prepreku i svaki uspjeh.

Ivana Horvat

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Provesti necijepljenu kristalizaciju kalijevog sulfata iz otopine zasićene pri 30 °C, hlađenjem linearnom brzinom 6 °C h⁻¹ do 15 °C, pri brzini vrtnje radijalnog miješala s četiri lopatice $N = 300$ o. min⁻¹. Tijekom kristalizacije pratiti koncentraciju matične otopine te odrediti širinu metastabilne zone. Po završetku kristalizacije uraditi granulometrijsku analizu produkta te rezultate prikazati funkcijom gustoće raspodjele.
2. Odabrati četiri mase cjepiva kalijevog sulfata veličine $L = 85$ μm u iznosu od 2, 3, 4 i 5 % teorijskog prinosa te provesti cijepljenu kristalizaciju pri istim uvjetima pri kojima se provodila necijepljena kristalizacija kalijevog sulfata.
3. Tijekom cijepljene kristalizacije pratiti koncentraciju otopine te u određenim vremenskim intervalima granulometrijski analizirati rastuće kristale i analizirati njihove granulometrijske karakteristike.
4. Sagledati istodobnu vremensku promjenu srednjeg volumnog promjera kristala te prezasićenosti otopine tijekom cijepljene kristalizacije pri zadanim masama cjepiva.
5. Na temelju usporedbi funkcije gustoće raspodjele kristala dobivenih na kraju procesa cijepljene kristalizacije, vrijednosti srednjih volumnih promjera i njihove standardne devijacije, predložiti najpovoljniju masu cjepiva veličine $L = 85$ μm za provedbu cijepljene kristalizacije kalijevog sulfata.

SAŽETAK

Cilj rada je bio sagledati utjecaj mase cjepiva, definirane veličine na karakteristike kristala dobivenih procesom cijepljene kristalizacije. Ispitivanje se provodilo u kristalizatoru s razbijalima virova i radijalnim miješalom čija je brzina vrtnje iznosila $N = 300 \text{ o. min}^{-1}$. Matična otopina, zasićena pri $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, hladila se linearno do $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$. U prvom dijelu rada provedena je necijepljena šaržna kristalizacija s ciljem određivanja širine metastabilne zone te granulometrijskih svojstava produkta kako bi se definirali uvjeti provedbe cijepljene kristalizacije. Kao cjepivo su korišteni kristali kalijevog sulfata prosječne veličine $82,5 \text{ }\mu\text{m}$ pri četiri različite mase koje su iznosile od 2 do 5 % teorijskog prinosa kristala. Tijekom provedbe kristalizacije periodično je uzorkovana suspenzija kristala koja je granulometrijski analizirana metodom laserske difrakcije. S ciljem detaljnog sagledavanja utjecaja cjepiva na rast kristala sagledane su funkcijom gustoće raspodjele tijekom procesa hlađenja te promjene srednje veličine rastućih kristala kao i promjene koncentracije matične otopine. Po završetku procesa kristalizacije, produkt je granulometrijski analiziran te s obzirom na najveći volumni promjer i najmanju standardnu devijaciju kristala dobivenih pri korištenju cjepiva najveće mase, masa cjepiva m_4 smatra se najpovoljnijom.

Ključne riječi: cijepljena kristalizacija, cjepivo, raspodjela veličina čestica, kalijev sulfat.

ABSTRACT

In this study, seeded crystallization of potassium sulphate was carried out using a controlled cooling method. The aim of the study was to investigate the influence of the seed mass, defined by its size, on the properties of the crystals obtained in this process. The experiment was conducted in a crystallizer equipped with baffles and a radial impeller, rotating at a speed of $N = 300$ rpm. The mother liquor, saturated at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, was cooled linearly to $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. In the first part of the study, an unseeded batch crystallization was carried out to determine the width of the metastable zone and the granulometric properties of the product in order to define the conditions for seeded crystallization. Potassium sulphate crystals with an average size of $82,5\text{ }\mu\text{m}$ were used as seed material, with four different seed masses ranging from 2 to 5 % of the theoretical crystallization yield. During crystallization, crystal suspension samples were periodically withdrawn and subjected to granulometric analysis using laser diffraction. In order to gain a detailed insight into the influence of the seed on crystal growth, the changes in the particle size distribution function during the cooling process as well as the changes in the mean crystal size and the concentration of the mother liquor were monitored. After completion of the crystallization process, a granulometric analysis of the final product was performed. Based on the largest mean volume diameter and the lowest standard deviation of the crystals obtained with the highest seed mass, the seed mass m_4 was considered the most favorable.

Keywords: seeded crystallization, seed, particle size distribution, potassium sulphate.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. KRISTALIZACIJA	3
1.1.1. Nukleacija	5
1.1.2. Metastabilna zona	7
1.1.3. Rast kristala.....	10
1.2. CIJEPLJENA KRISTALIZACIJA	12
1.3. KALIJEV SULFAT	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1. APARATURE ZA PROVEDBU KRISTALIZACIJE	16
2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	19
2.2.1. Provedba necijepljene šaržne kristalizacije kalijevog sulfata hlađenjem	19
2.2.2. Priprema cjepiva definirane veličine i masa	20
2.2.3. Provedba cijepljene šaržne kristalizacije hlađenjem zasićene otopine kalijevog sulfata.....	20
2.2.4. Provedba granulometrijske analize kristala	20
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	25
3.1. PROVEDBA NECIJEPLJENE ŠARŽNE KRISTALIZACIJE KALIJEVOG SULFATA	25
3.1.1. Određivanje veličine i mase kristala kalijevog sulfata za provedbu cijepljene kristalizacije	26
3.1.2. Određivanje mase cjepiva za provedbu cijepljene kristalizacije	27
3.2. PROVEDBA CIJEPLJENE KRISTALIZACIJE.....	28
3.2.1. Utjecaj mase cjepiva na raspodjelu veličina rastućih kristala.....	28
3.2.2. Utjecaj mase cjepiva na promjenu srednjeg masenog promjera kalijevog sulfata	35
3.2.3. Utjecaj mase cjepiva na granulometrijska svojstva dobivenog produkta	38
3. ZAKLJUČAK	41
4. POPIS KRATICA I SIMBOLA	42
5. LITERATURA	44

UVOD

Kristalizacija predstavlja jednu od najvažnijih operacija separacije i pročišćavanja koja je vrlo zastupljena u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Zahvaljujući relativno niskim operativnim troškovima, kristalizacija se u ovim industrijama prvenstveno primjenjuje pri proizvodnji velikih količina kristaličnih proizvoda i poluproizvoda definiranih granulometrijskih svojstava i čistoće. Naime, kvaliteta kristaličnog poluproizvoda je ključna u proizvodnji farmaceutskih, polimernih i prehrambenih proizvoda, jer može značajno utjecati na kvalitetu konačnog proizvod. ^{1,2}

Kristalizacijom se u kemijskoj industriji proizvode različite soli i kemijski spojevi, primjerice kalijev sulfat.² U farmaceutskoj industriji, ovaj proces omogućava pročišćavanje aktivnih sastojaka lijekova, poput ibuprofena, dok se u prehrambenoj industriji kristalizacija koristi za proizvodnju visokokvalitetnog kristalnog šećera.^{3,4}

Proces kristalizacije temelji se na prevođenju sustava u uvjete u kojima je smanjena topljivost kristalizirajuće tvari, otopina pritom postaje prezasićena nakon čega započinje kristalizacija. U takvoj otopini nukleacija započinje formiranjem nukleusa i nastavlja se procesom njihova rasta. Bitno je napomenuti da postoji područje prezasićenosti u kojem ne dolazi do spontanog formiranja kristala, jer još nije postignuta energije aktivacije. To se područje naziva metastabilna zona. U ovom području iako nukleacija nije vjerojatna, prezasićenost omogućuje rast unesenih kristala, tzv. cjepiva.^{5,6}

Prilikom odabira kristalizacijskih uvjeta pri kojima će se dobiti produkt poželjnih svojstava s obzirom na veličinu kristala, njihov oblik i čistoću, cijepljenje može odigrati važnu ulogu. Naime, uvođenjem cjepiva dok je otopina u metastabilnoj zoni, izbjegava se nekontrolirana nukleacija koja može rezultirati dobivanjem produkta široke raspodjele veličina i manje prosječne veličine.⁷ Upravo je ujednačenost veličina kristala, tj. uska raspodjela, izuzetno bitna jer olakšava njihovu daljnju obradu i skladištenje.⁸

Osim veličine, također ključna prednost primjene cijepljenja je mogućnost kontroliranja morfologije kristala, a upotrebom kvalitetnog cjepiva, proces kristalizacije može rezultirati kristalima koji su slobodni od defekata. Kontrola karakteristika kristala kroz cijepljenje

omogućuje proizvođačima preciznije usklađivanje s industrijskim standardima i specifikacijama.⁹ Također, cijepljena kristalizacija omogućuje učinkovitiju proizvodnju kristala. Naime, izbjegavanjem nukleacije, koja je energijski najzahtjevniji korak kristalizacije, moguće je smanjiti ukupno vremensko trajanje kristalizacije, zbog ranijeg postizanja željenog prinosa. Ova prednost omogućuje proizvođačima snižavanje troškova, tj. povećanje profita.^{10, 11}

Cijepljena kristalizacija može doprinijeti smanjenju otpada i optimizaciji potrošnje sirovina, čime se povećava ekonomičnost procesa.^{9, 12}

U ovom radu sagledat će se kako masa cjepiva definirane veličine, $L = 82,5 \mu\text{m}$, utječe na karakteristike kristala kalijevog sulfata tijekom njegove šaržne kristalizacije hlađenjem. Kako bi se dobio uvid u utjecaj mase cjepiva, tijekom procesa analizirane su funkcije gustoće raspodjele, srednji maseni promjer rastućih kristala i njegova standardna devijacija, a po završetku procesa i karakteristike produkta.

1. OPĆI DIO

1.1. KRISTALIZACIJA

Proces kristalizacije predstavlja izdvajanje čvrste kristalične disperzne faze u kontinuiranoj fazi koja može biti plinovita, kapljevita ili čvrsta.¹³ Nastajanje čvrste faze odigrava se u dva koraka. Prvi je nastajanje čvrstih struktura i naziva se nukleacija, dok drugi korak predstavlja rast nastalih struktura u čvrste čestice odnosno kristale.¹⁴ Nukleacija i rast kristala ovise između ostalog o stupnju prezasićenosti otopine, a mehanizam njihovog odigravanja značajno određuje svojstva konačnog produkta.¹⁵ Naime, kristalizacija je po definiciji toplinski separacijski proces tijekom kojeg dolazi do prijenosa tvari.¹⁶ Pokretačka sila kristalizacije je prezasićenost.¹⁴ Prezasićena otopina pri nekom tlaku i temperaturi sadrži više otopljene tvari nego zasićena otopina, čiji je sastav definiran topljivošću.¹⁵ Prezasićenost se postiže na nekoliko načina. Budući da je topljivost većine soli veća pri višim temperaturama,¹⁷ jedno od najučestalijih načina je hlađenje zasićene otopine. Također, prezasićenost je moguće postići i isparavanjem otapala iz matične otopine te pomoću kemijske reakcije, isoljavanjem, adijabatskim isparavanjem, elektrokemijskom reakcijom i dodatkom manje djelotvornog otapala.^{13, 18}

Prezasićenost se može predočiti na različite načine^{13, 19} :

- apsolutna prezasićenost, Δc :

$$\Delta c = c - c^* \quad (1)$$

gdje je:

c - koncentracija otopine pri promatranj temperaturi,

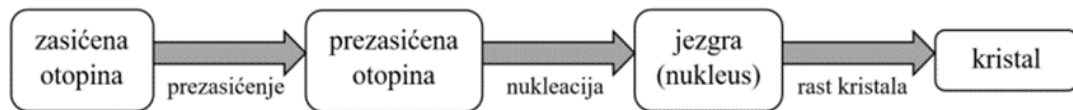
c^* - topljivost kristalizirajuće tvari pri promatranj temperaturi.

- stupanj prezasićenosti otopine, S , koji je definiran omjerom koncentracije prezasićene otopine i topljivosti soli:

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2)$$

- relativna prezasićenost otopine, σ , koja predstavlja omjer apsolutne prezasićenosti i topljivosti pri istoj temperaturi:

$$\sigma = \frac{c - c^*}{c^*} = S - 1 \quad (3)$$



Slika 1. Shematski prikaz kristalizacije.

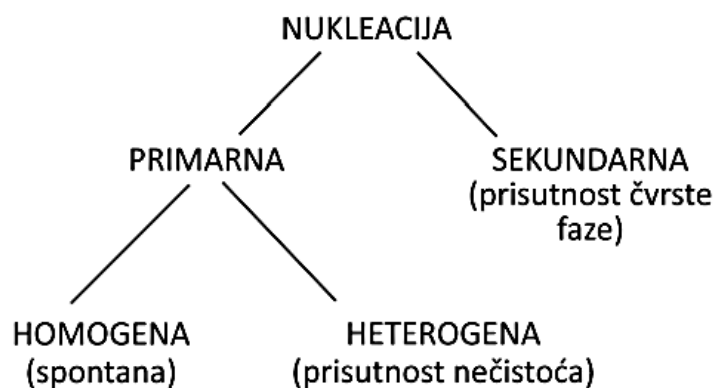
Kristalizacijom (slika 1) se nastoji dobiti kristale ciljanih granulometrijskih svojstava odnosno određene raspodjele, oblika kristala i zadane čistoće kristala. Dobivanje kristala željenih karakteristika moguće je ukoliko se odaberu odgovarajući uvjeti odnosno parametri provedbe procesa.^{13, 20}

1.1.1. Nukleacija

U prezasićenoj otopini molekule/ioni se udružuju u nakupine ili klastere koje, kada dosegnu stabilnu veličinu, predstavljaju nukleuse. Nukleacija je energijski najzahtjevniji stupanj kristalizacije.^{16, 21}

Kao pojava, nukleacija predstavlja složen fenomen za proučavanje jer se stvaraju nukleusi vrlo malih dimenzija u izuzetno kratkom vremenskom periodu te za sad ne postoji dostupna eksperimentalna tehnika kojom bi se uspjeli izmjeriti nastali fenomeni. Odmah po nastanku, nukleusi podliježu procesu rasta kristala, a ponekad se cjelokupan proces odigrava iznimno brzo.¹³

Nukleacija se odigrava različitim mehanizmima kako je prikazano na slici 2.¹⁴



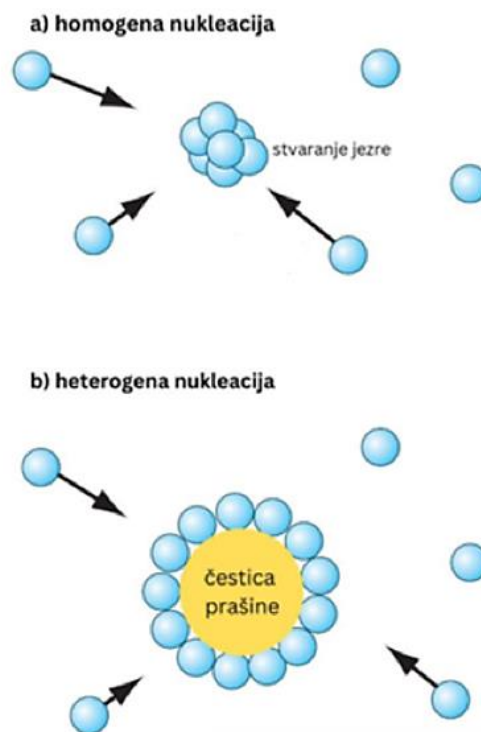
Slika 2. Shema mogućih mehanizama nukleacije.¹³

Primarnom nukleacijom nastaju nove kristalne faze, a odigrava se pri visokim vrijednostima prezasićenosti iz čiste otopine. Ona se dijeli na homogenu i heterogenu (slika 3).

Homogena nukleacija odvija se u odsustvu stranih čestica, gdje se novi nukleusi formiraju spontano unutar prezasićene otopine. Nukleacija započinje kada se u sustavu formira stabilan nukleus. Ovi nukleusi nastaju isključivo zbog termalnih fluktuacija, koje dovode do spotanih energetske promjena u molekulama.¹³ Kada nukleusi nastanu, molekule iz prezasićene faze počinju se adsorbirati na njihovu površinu, uzrokujući njihov rast. Iako ovaj proces može dovesti do formiranja kristala, on je relativno spor i

zahtijeva visok stupanj prezasićenosti kako bi se prevladala energija aktivacije potrebna za formiranje stabilnih nukleusa.^{5, 13}

Heterogena nukleacija je proces formiranja nukleusa iniciran prisustvom stranih čestica, poput prašine ili nečistoća. Molekule prisutne u prezasićenoj otopini imaju tendenciju adsorbiranja na površinu stranih čestica, stvarajući stabilne jezgre koje djeluju kao centri rasta kristala.⁵ Uzimajući u obzir prisutnost nečistoća u sustavu koje snižavaju energijsku barijeru za početak nukleacije, proces se može odvijati pri nižoj prezasićenosti.²²

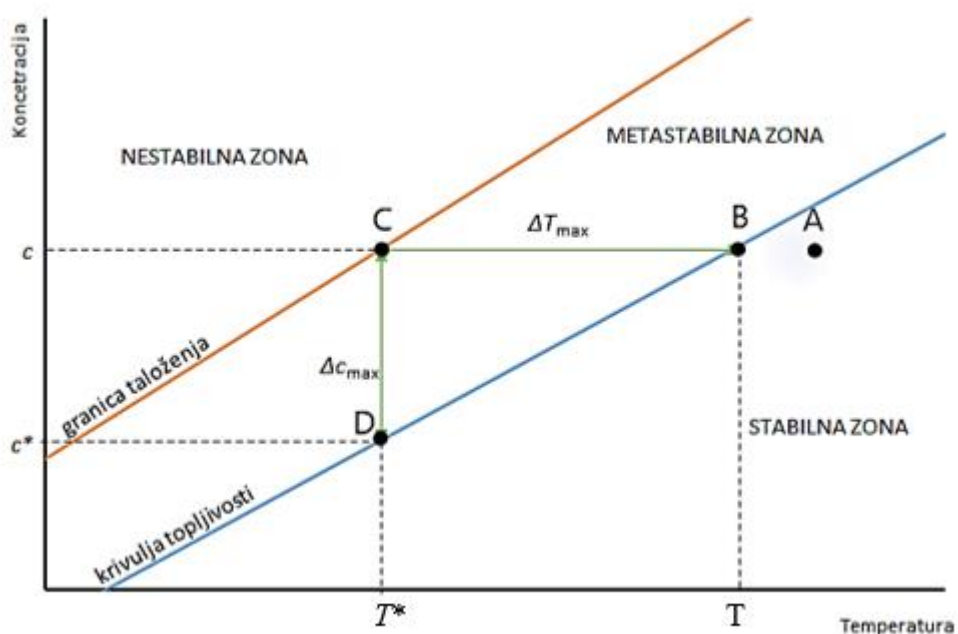


Slika 3. Homogena i heterogena nukleacija.²³

Sekundarna nukleacija uvjetovana je prisutnošću kristala (cjepiva). Potrebna prezasićenost za formiranje sekundarnih nukleusa je niža od one potrebne za početak primarne nukleacije.^{24, 25} U nekontroliranim procesima, sekundarna nukleacija dovodi do stvaranja velike količine sitnih kristala i višemodalnih raspodjela veličina. Sekundarnu nukleaciju moguće je izbjeći dodavanjem sitnih kristala (cjepiva) koji služe kao mjesta nukleacije, čime se omogućava kontrola veličine i raspodjele kristala.¹⁶

1.1.2. Metastabilna zona

Metastabilna zona je koncentracijsko područje u kojem je, pri nekoj temperaturi, koncentracija kristalizirajuće tvari u otopini veća od ravnotežne, ali molekule nemaju dovoljno energije za grupiranje te formiranje kristala. U tom smislu, otopina je u neravnoteži, no ipak stabilna u odnosu na faznu promjenu.¹³ Prema tome, prezasićene otopine se s obzirom na stabilnost otopine dijele na nestabilne, u kojima se nukleacija odigrava spontano i metastabilne u kojima neće doći do spontane nukleacije. Navedeno je prikazano faznim c - T dijagramom na slici 4.



Slika 4. Fazni dijagram kristalizirajuće soli.

Krivulja topljivosti predstavlja sastav zasićene otopine u kojoj neće doći do kristalizacije, ali ni do otapanja kristala. Stabilna zona je područje ispod krivulje topljivosti u kojoj je otopina nezasićena i u njoj je moguće samo otapanje kristala. Lijevo od krivulje topljivosti je metastabilna zona, okarakterizirana prezasićenošću. Spontana nukleacija se pojavljuje kada se za nju postignu temperaturni i koncentracijski uvjeti, tj. na granici taloženja.²⁶

Iznad granice taloženja u prezasićenoj otopini dolazi do nekontrolirane nukleacije. Dakle, granica taloženja odnosi se na koncentracijske i temperaturne uvjete pri kojima se pojavljuju prvi vidljivi nukleusi.

Kada je nezasićena otopina, čiji je sastav prikazan na slici 4, točkom A, pri temperaturi T , ona će postati zasićena (točka B). Daljnjim hlađenjem otopina je u prezasićenom metastabilnom području i neće doći do nukleacije sve dok se ne dosegne granica taloženja (točka C). Osim hlađenja, početak nukleacije može se postići izotermnim isparavanjem. Širina metastabilne zone, bitna je za kinetiku nukleacije, a može se definirati na dva načina kao (slika 4):

- maksimalno postignuta prezasićenost, Δc_{max} , koja predstavlja razliku koncentracija zasićene matične otopine i otopine zasićene pri temperaturi nukleacije:

$$\Delta c_{max} = c - c^* \quad (4)$$

gdje je:

c - koncentracija otopine pri kojoj je došlo do nukleacije,

c^* - topljivost pri temperaturi nukleacije, T^*

- maksimalno postignuto pothlađenje, ΔT_{max} , koje predstavlja razliku temperature zasićene otopine i temperature nukleacije:

$$\Delta T_{max} = T_s - T^* \quad (5)$$

gdje je:

T_s - temperatura zasićene otopine,

T^* - temperatura nukleacije.

Širina metastabilne zone određuje kinetiku, mehanizam i brzinu nukleacije te utječe na rast i raspodjelu veličina kristala.²⁶

1.1.3. Rast kristala

Nakon nukleacije slijedi rast kristala. Uslijed rasta kristala dolazi do intenzivnog smanjenja koncentracije u sustavu. Sekundarna nukleacija i rast kristala se često odigravaju istodobno sve dokle god postoji prezasićenost odnosno dok sustav ne postigne ravnotežu.^{27, 28}

Difuzijsko-integracijska teorija objašnjava proces rasta kristala kroz dva potprocesa: difuziju i integraciju.

U prvom se koraku čestice (molekule /ioni) prenose iz otopine do površine kristala. Difuzija kroz granični difuzijski sloj se odvija zbog koncentracijskog gradijenta (razlike u koncentraciji tvari između prezasićene otopine u masi i zasićene uz/površinu samog kristala).

Nakon što molekule/ioni difundiraju do površine kristala, slijedi drugi koraka, tj. integracija molekula ili iona u kristalnu rešetku. Molekule/ioni ulaze u adsorpcijski sloj (ili međupovršinski sloj), gdje dolazi do njihove orijentacije i vezanja na aktivna mjesta u površinu kristala. Ovaj proces ovisi o kinetici, odnosno o brzini kojom se čestice integriraju u strukturu kristala te o energiji potrebnoj za njihovo uklapanje u rešetku. Sporiji proces određuje konačnu brzinu rasta kristala.^{13, 16}

Ukoliko je rast kristala kontroliran prijenosom molekula iz otopine do površine, on se izražava preko prvog Fickovog zakona difuzije:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A_c (c - c_i) \quad (6)$$

gdje je:

k_d - koeficijent prijelaza tvari,

c - koncentracija tvari u masi otopine,

c_i - koncentracija tvari na granici adsorpcijskog sloja,

A_c - površina kristala.

Pokretačka sila prijenosa tvari je razlika koncentracija u masi otopine, c , i na granici adsorpcijskog sloja, c_i .

Ukoliko je rast kristala kontroliran procesima koji se odvijaju na njegovoj površini tada se izražava tzv. brzinom ugradnje ili integracije:

$$\frac{dm}{dt} = k_i A_c (c_i - c^*) \quad (7)$$

gdje je:

k_i - konstanta brzine integracije molekula /iona u kristalnu rešetku.

Pokretačka sila u ovom procesu je razlika u koncentraciji na granici adsorpcijskog sloja i ravnotežne koncentracije kristalizirajuće tvari.

Uvjeti i brzina rasta imaju značajnu ulogu za čistoću proizvoda i građu kristala. Na brzinu rasta kristala utječu temperatura, tlak, svojstva otopine, stupanj prezasićenosti, uvjeti strujanja u kristalizatoru, priroda površine kristala te prisutnost pomoćnih komponenti (cjepivo, aditivi, antiotapalo).²⁹

1.2. CIJEPLJENA KRISTALIZACIJA

Cijepljena kristalizacija je proces uvođenja kristala određene mase i veličine u prezasićenu otopinu. Cijepljenje igra ključnu ulogu u poboljšanju raspodjele veličine kristala i kvalitete proizvoda, čak se smatra važnijom od drugih čimbenika poput procesa hlađenja kojim se kontrolira prezasićenost. Njena učinkovitost leži u sposobnosti da se kontrolira nukleacija te intenzivira rast kristala, čime se može smanjiti vrijeme kristalizacije i složenost procesa. Cijepljenje se koristi kao tehnika za stvaranje centara za rast kristala, gdje cjepivo predstavlja točke rasta na kojima će se izdvajati molekule/ioni iz prezasićene otopine. Na ovaj način rast kristala postaje neovisan o primarnoj nukleaciji, što dovodi do učinkovitijeg upravljanja procesom. Kristali za cijepljenje se dodaju iz vanjskog izvora, najčešće su to kristali prekrizalizirani iz prethodnih proizvodnji ili su dobiveni mljevenjem kristala.³⁰ Međutim, metoda cijepljena uz prethodno navedene prednosti, može imati i nedostatke ukoliko naglo unošenje cjepiva inducira pojavu nekontrolirane nukleacije te unošenje nečistoća.

Priprema cjepiva također može biti složena, skupa i dugotrajna, osobito ako je potrebna visoka kvaliteta cjepiva. Međutim, ukoliko ono ne zadovoljava zahtjeve u pogledu veličine cjepiva, deformacija rešetke ili svojstava površine, koriste se dodatni procesi poput mljevenja i prosijavanja, kako bi se izdvojilo cjepivo uske raspodjele veličina.

Mase i veličine kristala za provedbu cijepljenja trebaju biti pažljivo odabrane, a za njihovo određivanje koristi se empirijski izraz¹⁰:

$$\frac{m_T}{m_c} = \left(\frac{L_{ck}}{L_c}\right)^3 \quad (8)$$

gdje je:

m_T - teorijski iskristalizirana masa kristala,

m_c - masa dodanog cjepiva,

L_{ck} - konačna veličina cjepiva,

L_c - početna veličina cjepiva.

U cilju dobivanja finih kristala, koristit će se veća masa malih kristala cjepiva. S druge strane, ukoliko se potrebni veliki kristali, koristit će se mala masa cjepiva veće veličine.³¹

Istraživanja koja su provedena na raznim anorganskim solima pokazala su da je najučinkovitije, cijepljenje provoditi pri omjeru L_{ck}/L_c u iznosu od 1 do 6, uz masu dodanog cjepiva između 2 i 5 % od teorijski iskristalizirane mase soli.¹⁰

Teorijski iskristalizirana masa soli određuje se prema izrazu:

$$m_T = (c_o - c_f) \cdot M_r \cdot V_m \quad (9)$$

gdje je:

c_o - koncentracija zasićene matične otopine,

c_f - koncentracija zasićene matične otopine pri konačnoj temperaturi otopine,

M_r - molekulska masa anorganske soli,

V_m - volumen matične otopine.

Uvjeti provedbe cijepjenja također mogu imati značajan utjecaj na kvalitetu konačnog proizvoda. Uvjeti cijepjenja su temperatura cijepjenja, iznos prezasićenosti te brzina postizanja prezasićenosti tijekom procesa, brzine miješanja i načina na koji se cjepivo unosi u sustav.

Optimalni uvjeti cijepjenja određeni su prije svega razinom prezasićenosti. Cjepivo treba dodati u fazi kada je razina prezasićenosti dovoljno niska da se izbjegne primarna nukleacija, ali i dovoljno visoka da potakne rast kristala. Kada se cjepivo unese u sustav, ono može inicirati pojavu sekundarne nukleacije, što povećava vjerojatnost formiranja novih kristala.

Prekomjerna prezasićenost može dovesti do nukleacije, što narušava kontrolu nad procesom i rezultira širokom raspodjelom veličina kristala. Suprotno tome, nedovoljna prezasićenost može dovesti do usporenog rasta, stoga se cjepivo preporuča dodati pri prezasićenosti koja se nalazi po sredini metastabilne zone.⁹

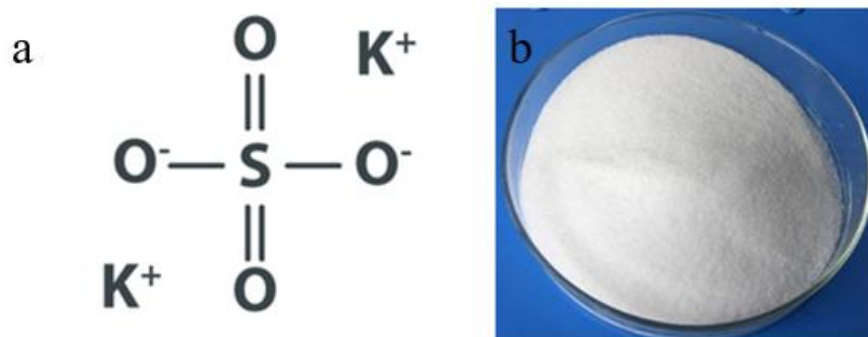
Temperatura u trenutku cijepjenja usko je povezana s prezasićenosti i često je kontrolirana tijekom procesa kristalizacije hlađenjem kako bi se održala optimalna razina prezasićenosti unutar metastabilne zone. Nagli pad temperature može izazvati nagli porast prezasićenosti i dovesti do nukleacije, dok sporo hlađenje pogoduje kontroliranom rastu postojećih kristala.

Ravnomjerna distribucija cjepiva i prezasićenosti unutar otopine se ostvaruje mješanjem što smanjuje vjerojatnost stvaranja aglomerata. Prekomjerno miješanje može uzrokovati lom ili oštećenje kristala, dok nedovoljno miješanje može rezultirati lokalnom prezasićenosti i sedimentacijom kristala na dno kristalizatora te izazvati neželjenu nukleaciju.

Nadalje, način i mjesto dodavanja cjepiva mora biti pažljivo kontrolirano. Cjepivo se obično dodaje polako kako bi se izbjegla lokalna prezasićenost i nukleacija oko samih kristala. Ako se cjepivo doda prebrzo ili nepravilno, može doći do stvaranja aglomerata, što će negativno utjecati na konačnu raspodjelu veličine kristala. Također, dodaje se na lokaciji s koje će biti ravnomjerno dispergirano u otopini, obično blizu miješala, kako bi se osiguralo njegovo učinkovito suspendiranje.⁹

1.3. KALIJEV SULFAT

Kalijev sulfat je anorganska sol koja se sastoji od kalijevih (K^+) i sulfatnih (SO_4^{2-}) iona. Kemijska formula spoja je K_2SO_4 , s molarnom masom 174,26 g/mol (slika 5a).



Slika 5. a) struktura molekule kalijevog sulfata³²; b) prah kalijevog sulfata.³³

Radi se o bijeloj kristalinoj tvari, dobro topljivoj u vodi, ali slabije topljivoj u organskim otapalima poput alkohola (slika 5b). Zbog odsustva klorida u svojoj strukturi, K_2SO_4 je osobito pogodan za tretiranje biljaka koje su osjetljive na klorid, čime se izbjegava štetni učinak viška klora u tlu.³⁴

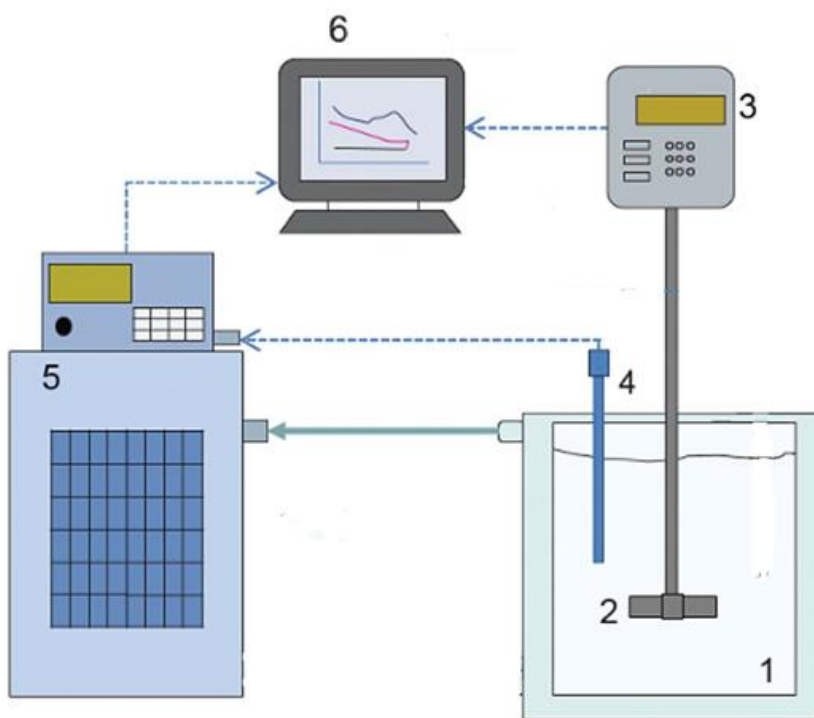
Kalijev sulfat (K_2SO_4) se koristi u različitim granama industrije, a najčešće u poljoprivredi kao gnojivo. Kalijev sulfat osigurava biljkama hranjive tvari potrebne za pravilnu fiziološku funkciju, pri čemu kalij igra ključnu ulogu u osmotskoj regulaciji, dok sumpor sudjeluje u sintezi esencijalnih aminokiselina i proteina.³⁵

Dobiva se iz prirodnih minerala kao što su langbeinit i kainit, ali također i putem kemijskih postupaka. Najčešći industrijski postupci uključuju reakciju kalijeva klorida (KCl) s magnezijevim sulfatom ($MgSO_4$) ili sumpornom kiselinom (H_2SO_4), pri čemu se kao nusprodukt dobiva vodena otopina, iz koje se kristalizacijom odvaja čisti kalijev sulfat.³⁶

2. EKSPERIMENTALNI DIO

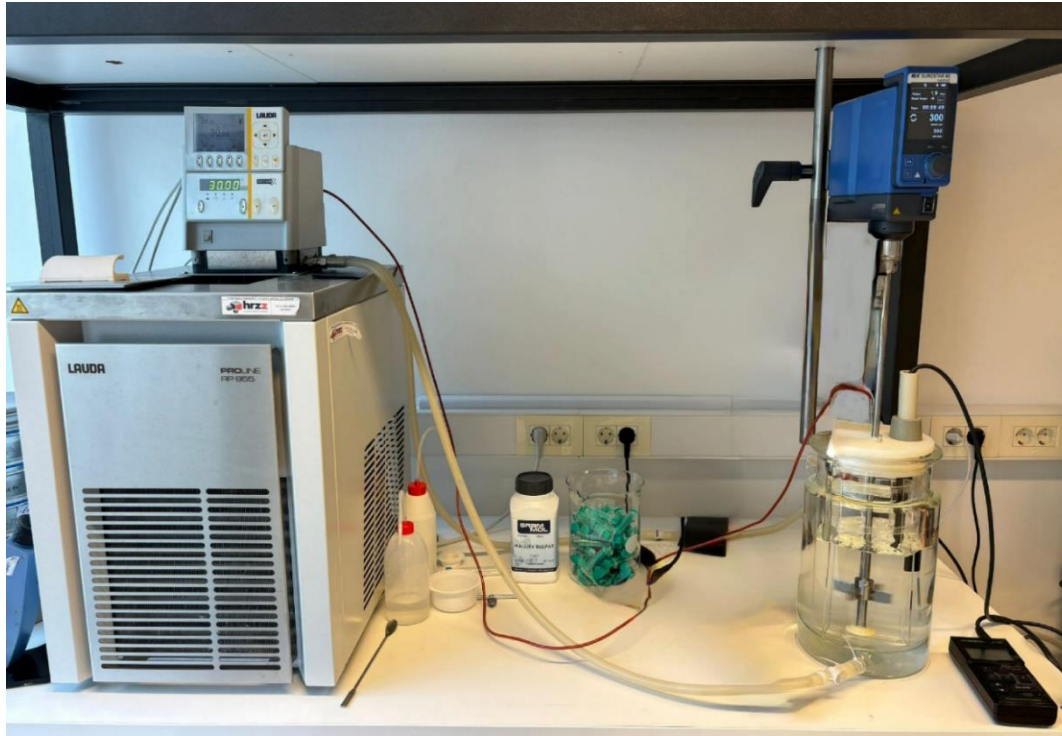
2.1. APARATURE ZA PROVEDBU KRISTALIZACIJE

Kristalizacija kalijevog sulfata je provedena u aparaturi shematski prikazanoj na slici 6, a fotografija aparature je prikazana na slici 7.



(1. kristalizator s plaštom, 2. miješalo, 3. elektromotor, 4. temperaturna sonda, 5. termostat, 6. računalo)

Slika 6. Shematski prikaz aparature za provedbu eksperimenta.



Slika 7. Aparatura za provedbu eksperimenta.

Glavni dio aparature činio je šaržni kristalizator s plaštom Rushtonovih dimenzija, u kojem je volumen matične otopine iznosio $2,67 \text{ dm}^3$. Visina suspenzije, H , tj. matične otopine bila je jednaka promjeru posude, D koji je iznosio $D = 0,15 \text{ m}$. Kristalizator je sadržavao razbijala virova standardnih dimenzija, debljine $B = 0,0015 \text{ m}$ ($B/D = 1/10$).

Regulacija temperature i brzine hlađenja u kristalizatoru provodilo se pomoću termostata *Lauda Proline RP855 C X Edition* s točnošću $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$. Svi su eksperimenti provedeni kontroliranim hlađenjem matične otopine. Koja je bila zasićena pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i hladila se brzinom $6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ do $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Miješanje suspenzije u sustavu se provodilo miješalicom *Ika Eurostar 60 control* s digitalnim prikazom brzine vrtnje i mjerilom zakretnog momenta. Pri tome se koristilo radijalno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice, tzv. SBT miješalo (engl. *Straight Blade Turbine*) čija je brzina vrtnje $N = 350 \text{ o. min}^{-1}$ osiguravala stanje potpune suspenzije kristala.

Digitalnim konduktometrom (*WTW LF325*) mjerila se provodnost otopine tijekom svih eksperimenata. Sonda je bila uronjena u kapljevinu do visine $0,5 H$.

Na temelju kontinuirano bilježenih vrijednosti temperature otopine i električne provodnosti izračunata je koncentracija otopine prema baždarnoj jednadžbi koja je određena u završnom radu T. Smoljan³⁷:

$$c = \left(\frac{\kappa}{35,57 \cdot T_p^{0,453}} \right)^{\frac{1}{0,8475}} \quad (10)$$

gdje je:

κ - električna provodnost otopine,

T_p - temperatura matične otopine.

2.2. PROVEDBA EKSPERIMENTA

U prvom dijelu rada provodila se necijepljena kristalizacija kalijevog sulfata kontroliranim hlađenjem, brzinom $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ s ciljem sagledavanja širine metastabilne zone te određivanje mase i veličine cjepiva za provedbu cijepljene kristalizacije kalijeva sulfata.

2.2.1. Provedba necijepljene šaržne kristalizacije kalijevog sulfata hlađenjem

Otapanjem kalijevog sulfata u ultračistoj vodi pri $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pripremljena je zasićena otopina volumena oko 3 dm^3 ($\kappa = 0,054\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$). Masa kristala kalijevog sulfata tehničke čistoće od 99,9 %, dodana je u suvišku kako bi se osiguralo zasićenje otopine kalijevim sulfatom. Tijekom otapanja soli pri zadanoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od $N = 300\text{ o. min}^{-1}$ praćena je provodnost otopine konduktometrom. Ustaljenje provodnosti ukazivalo je na prestanak otapanja soli, tj. na postizanje zasićenosti otopine. Otopina se potom filtrirala kroz sinter lijevak br. 4 (prosječnog otvora pora od 10 do $16\text{ }\mu\text{m}$). Nakon uvođenja u kristalizator i ustaljenja temperature zasićenja pri $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, otopina se hladila do $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ konstantnom brzinom hlađenja $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ uz miješanje konstantnom brzinom od $N = 300\text{ o. min}^{-1}$.

Tijekom procesa su bilježene temperature otopine i vrijednost provodnosti te je korištenjem izraza (10) izračunata promjena koncentracije otopine tijekom procesa.

Dobivena suspenzija se na kraju procesa filtrirala, a dobiveni kristali su sušeni 24 sata na sobnoj temperaturi.

2.2.2. Priprema cjepiva definirane veličine i masa

Na temelju rezultata granulometrijske analize finalnog produkta necijepljene kristalizacije, utvrđena je najveća postignuta veličina kristala L_{ck} , korištenjem empirijskog izraza (8) te kriterija da masa cjepiva treba biti u području od 2 do 5 % teorijski iskristalizirane mase kristala danog izrazom (8), uz vrijednost omjera L_{ck}/L_c između 1 i 6, određene su mase i veličina cjepiva kristala kalijevog sulfata.

Kristali kalijevog sulfata definirane veličine koji će se koristiti kao cjepivo, izdvojeni su prosijavanjem kroz dva sukcesivna sita iz serije standardiziranih sita, a veličina cjepiva predstavlja srednju aritmetičku vrijednost otvora sita.

2.2.3. Provedba cijepljene šaržne kristalizacije hlađenjem zasićene otopine kalijevog sulfata

U drugom dijelu rada provodila se cijepljena kristalizacija kalijevog sulfata pri istovjetnim uvjetima kao i necijepljena. Matična otopina zasićena pri 30°C, hladila se brzinom hlađenja 6 °C h⁻¹ uz konstantnu brzinu miješanja od $N = 300$ o. min⁻¹. Kada je otopina postigla temperaturu od 29 °C, u nju su uneseni kristali cjepiva definirane mase i veličine. Cijepljenje se provodilo cjepivom veličine $L = 82,5$ μm masama koje su iznosile redom : $m_1=1,18$ g; $m_2=1,77$ g; $m_3=2,36$ g; $m_4=2,95$ g.

2.2.4. Provedba granulometrijske analize kristala

Tijekom provedbe cijepljene kristalizacije tijekom procesnog vremena mjerena je koncentracija matične otopine te se nakon početka nukleacije u određenim vremenskim intervalima uzorkovala suspenzija kristala u svrhu granulometrijske analize rastućih kristala, metodom laserske difrakcije. Za tu se metodu koristio uređaj *Horiba LA-300* prikazan na slici 8.

Uzorak suspenzije iz kristalizatora uzorkovan je pomoću injekcije volumena 5 ml. Injekcija je bila uronjena u matičnu otopinu te se nalazila na istoj lokaciji tijekom provedbe ispitivanja kako bi se osigurala reprezentativnost uzorka. Uzorkovanje je provedeno najvećom mogućom brzinom, a uzorak se injektirao u mokru jedinicu uređaja za lasersku difrakciju *Horiba LA-300*. U ovoj jedinici nosač uzorka bila je otopina kalijeva sulfata zasićena pri sobnoj temperaturi i filtrirana kroz sinter ljevak br. 4.

Raspodjela veličina kristala dobivena ovim uređajem izražena je volumnom raspodjelom čestica, za koje se pretpostavlja da su sferičnog oblika.



Slika 8. Uređaj Horiba LA-300.

Dobiveni kristali su nakon sušenja analizirani granulometrijskom analizom prosijavanjem primjenom tresilice tipa *Retsch AS 200* i sita tipa *Fisher Scientific (BS410/ISO3310)* čiji je raspon otvora sita od 45 do 300 μm .

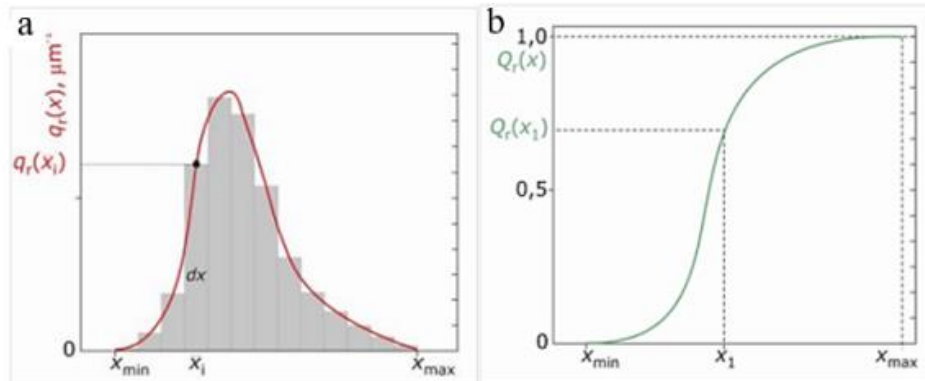
Rezultati analize prikazani su funkcijom gustoće raspodjele (slika 9a), $q_r(x)$ koja predstavlja volumni (maseni) udio pojedine veličine čestice iz intervala dx , a definirana je izrazom:

$$q_3(x_i) = \frac{\frac{V(x_i)}{V_{uk}}}{dx} \quad (11a)$$

Naime, kada se koristi metoda laserske difrakcije radi se o volumnoj dok se kod prosijavanja uzorka radi o masenoj raspodjeli. U tom slučaju izraz (11a) se modificira:

$$q_3(x_i) = \frac{\frac{m(x_i)}{m_{uk}}}{dx} \quad (11b)$$

Funkcija gustoće raspodjele, kao i kumulativna funkcija (slika 9b) koja prikazuje koliko je čestica kumulativno manje od otvora očica sita, mogu se prikazati na različite načine, uključujući brojčanu, volumnu ili masenu raspodjelu. Indeks 3 ukazuje da se radi o volumnoj ili masenoj raspodjeli.



Slika 9. a) Funkcija gustoće raspodjele; b) Kumulativna funkcija.

Osim funkcije gustoće raspodjele u ovom radu su analizirane sljedeće veličine:

- mod raspodjele (engl. *Mode*) koji predstavlja najučestaliju veličinu u uzorku, predstavlja maksimum funkcije gustoće raspodjele
- širina raspodjele (engl. *Span*), tj. raspon veličina čestica u uzorku. Može se izračunati na temelju sljedećih izraza:

$$S_1 = \frac{x_{90}}{x_{10}} \quad (12a)$$

$$S_2 = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (12b)$$

gdje je:

x_{90} – veličina čestice od koje je u uzorku 90 % manjih

x_{50} – veličina čestice od koje je u uzorku 50 % manjih

x_{10} – veličina čestice od koje je u uzorku 10 % manjih

- srednji volumni promjer, x_{sv} (engl. *Volume Mean Diameter*) se definira izrazom:

$$x_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{sr,i} \cdot \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_3(x_i)} \quad (13)$$

gdje je:

x_{sv} - predstavlja srednju veličinu klase,

$\Delta Q_3(x_i)$ - udio čestica veličine i .

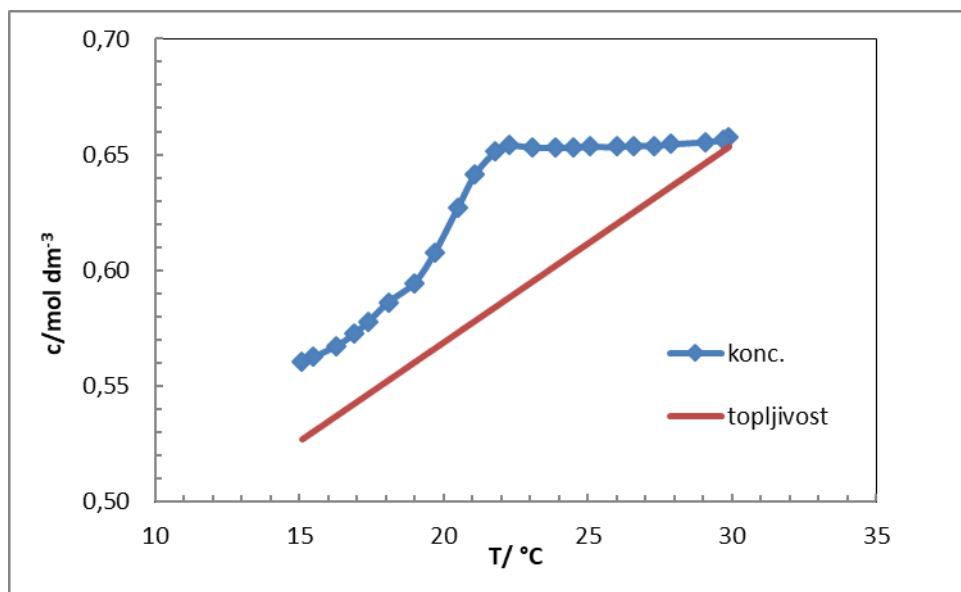
- standardna devijacija srednje veličine čestice, tj. parametar raspršenosti, σ_d (engl. *Standard Deviation*), ukazuje koliko je prosječno odstupanje od srednje veličine čestice:

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_{sr,i} - x_{sm})^2 \cdot \Delta Q_3(x_i)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_3(x_i)}} \quad (14)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. PROVEDBA NECIJEPLJENE ŠARŽNE KRISTALIZACIJE KALIJEVOG SULFATA

U prvom dijelu rada provodila se necijepljena kristalizacija kalijevo sulfata prema postupku detaljno opisanom u poglavlju 2.2.1. Provedbom ovog eksperimenta nastojala se utvrditi širina metastabilne zona pri ispitivanim uvjetima kristalizacije. Ovaj podatak je od ključne važnosti za određivanje temperature pri kojoj će se provoditi cijepljenje matične otopine. Promjena koncentracije tijekom cijepljene šaržne kristalizacije prikazana je na slici 10.



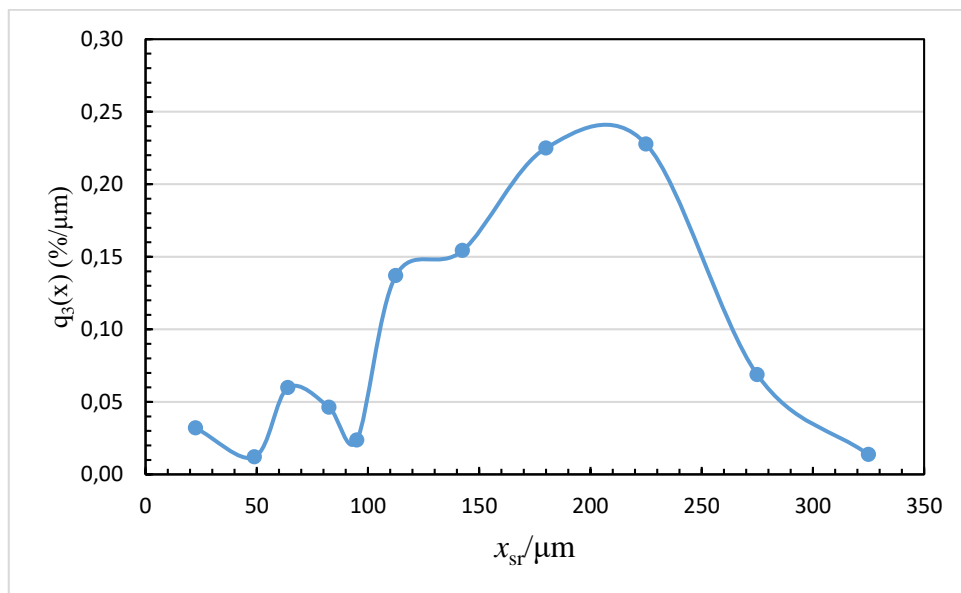
Slika 10. Promjena koncentracije matične otopine tijekom necijepljene kristalizacije ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N=300\text{ o. min}^{-1}$ i $b=6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$).

Iz rezultata se uočava da se hlađenjem otopine je koncentracija otopine postigla konstantna koncentracija otopine od 30 do 22 $^{\circ}\text{C}$. Konstantna vrijednost koncentracije ukazuje da se u sustavu ne događaju koncentracijske promjene. Smanjenje koncentracije ukazuje na početak nukleacije koja je započela pri temperaturi od 22 $^{\circ}\text{C}$. Širina metastabilne zone koja se

izražava kao maksimalno pothlađenje matične otopine, ΔT_{\max} (izraz(5)) uzimajući u obzir temperaturu zasićene otopine i temperaturu nukleacije u prikazanim procesnim uvjetima je iznosila 8 °C. S obzirom na to da je preporučljivo da se cjepivo unosi u prvoj polovici metastabilne zone, kako bi se uslijed cijepljenja izbjegla mogućnost pojave sekundarne nukleacije, odabrana je temperatura cijepljenja 29 °C.

3.1.1. Određivanje veličine i mase kristala kalijevog sulfata za provedbu cijepljene kristalizacije

Kristali nastali tijekom procesa necijepljene šaržne kristalizacije analizirani su granulometrijskom analizom prosijavanjem prema postupku opisanom u poglavlju 2.2.4. Rezultati su predočeni funkcijom gustoće raspodjele na slici 11.



Slika 11. Masena raspodjela veličina kristala dobivenih procesom necijepljene šaržne kristalizacije

($T=30$ °C, $N=300$ o. min^{-1} i $b=6$ °C h^{-1}).

Iz rezultata se uočava da je funkcija gustoće raspodjele bimodalnog karaktera, tj. okarakterizirana dva vrh. Niži vrh funkcije raspodjele pojavljuje se u finijem području veličina $x < 100 \mu\text{m}$, a drugi, izraženiji vrh se nalazi u grubljem području veličina kristala $100 < x < 300 \mu\text{m}$. Obično se vrh u finijem području smatra posljedicom sekundarne nukleacije, dok je vrh u grubom području posljedica rasta kristala unesenih cijepljenjem i/ili aglomeracije kristala.³⁹

S obzirom na to da su poželjna svojstva produkta kristalizacije ujednačena veličina i monomodalna raspodjela veličine kristala, od velike je važnosti utvrditi uvjete, u ovom slučaju masu cjepiva, koji će rezultirati produktom poželjnih svojstava. Pri odabiru veličine čestica, potrebno je usredotočiti se na čestice iz finijeg područja raspodjele veličina kristala, jer su ispitivanja pokazala da manji kristali kao cjepiva omogućuju bolju kontrolu rasta i smanjuju rizik od sekundarne nukleacije.³⁸ S druge strane, grubi kristali mogu biti neprikladni jer potencijalno mogu ubrzati proces stvaranja novih nukleacijskih centara, tj. inicirati pojavu sekundarne nukleacije. Ovo može dovesti do disperzije rasta kristala i široke raspodjele veličina produkta.

Finije područje raspodjele veličina obuhvaća veličinske klase čije su srednje veličine iznosile redom: $49 \mu\text{m}$, $64 \mu\text{m}$, $82,5 \mu\text{m}$ i $95 \mu\text{m}$ te je veličina od $82,5 \mu\text{m}$ proizvoljno odabrana za postupak cijepljenja. Ispitivanja koja su obuhvaćala cijepljenu kristalizaciju boraksa³⁹ su pokazala da ova veličina rezultira monomodalnom krivuljom raspodjele veličina kristala, što je značajno za postizanje ujednačenije veličine čestica finalnog produkta.

3.1.2. Određivanje mase cjepiva za provedbu cijepljene kristalizacije

Mase cjepiva su odabrane pridržavajući se kriterija da one trebaju iznositi od 2 do 5 % teorijski iskristalizirane mase produkta dobivene pri istovjetnim uvjetima hlađenja.³⁹ Teorijski iskristalizirana masa kristala, m_T , određena je prema izrazu (9), a navedene mase cjepiva predstavljale su redom 2 %, 3 %, 4 % i 5 % m_T . Dakle, kristalizacija se provodila dodatkom cjepiva odabrane veličine, čije su mase iznosile redom: $m_1=1,18 \text{ g}$; $m_2=1,77 \text{ g}$; $m_3=2,36 \text{ g}$; $m_4=2,95 \text{ g}$.

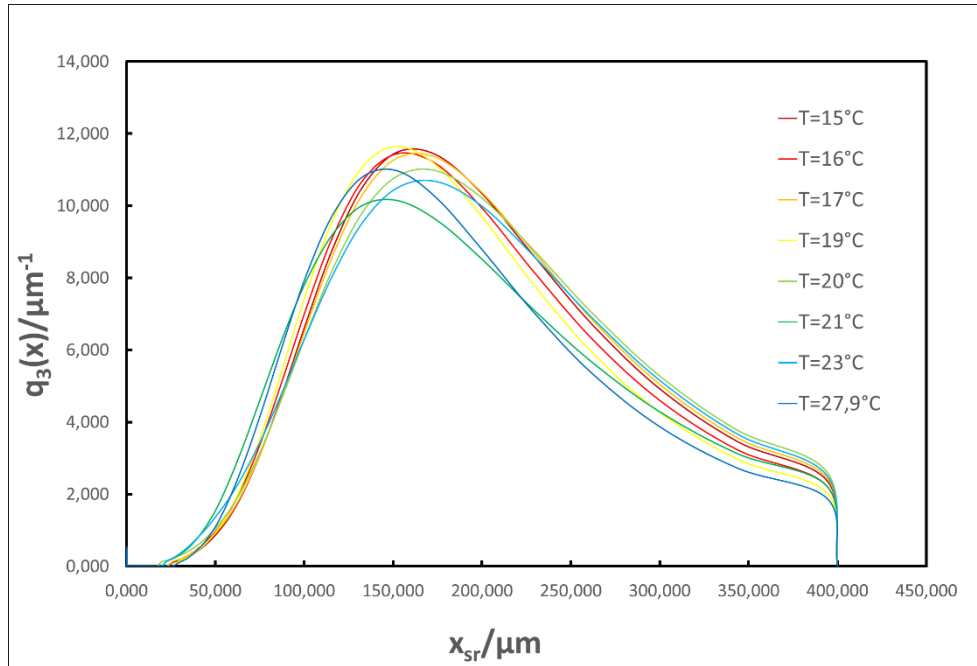
3.2. PROVEDBA CIJEPLJENE KRISTALIZACIJE

3.2.1. Utjecaj mase cjepiva na raspodjelu veličina rastućih kristala

U drugom dijelu rada provodila se cijepljena kristalizacija kalijevo sulfata iz matične otopine zasićene pri 30 ° C, prema postupku detaljno opisanom u poglavljima 2.1, 2.2 i 3.1. Tijekom kristalizacije, nakon pojave nukleacije, provodila se granulometrijska analiza uzoraka suspenzije kristala uzrokovanih u periodu rasta kristala metodom laserske difrakcije. Detaljan opis provedbe analize veličine čestica laserskom difrakcijom opisan je u poglavlju 2.2.4.

Pri dodatku cjepiva od m_1 do m_4 rezultati granulometrijske analize rastućih kristala tijekom procesnog vremena prikazani su funkcijom gustoće raspodjele $q_3(x)$ redom na slikama 12-15.

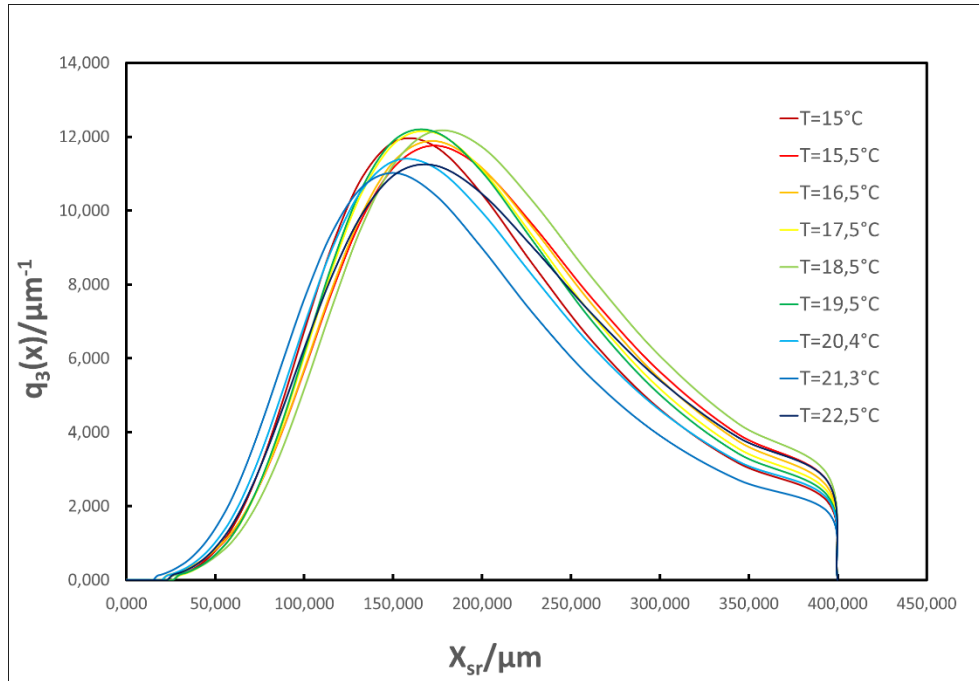
Vrijednosti širine raspodjele i moda raspodjela rastućih kristala pri dodatku cjepiva $L= 82,5 \mu\text{m}$ prikazane su u tablicama 1 - 4.



Slika 12. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom cijepljene kristalizacije, pri različitim procesnim temperaturama, za masu cjepiva $m_1=1,18$ g.

Tablica 1. Vrijednosti širine raspodjele i moda raspodjela rastućih kristala pri dodatku cjepiva $L=85$ μm i $m_1=1,18$ g.

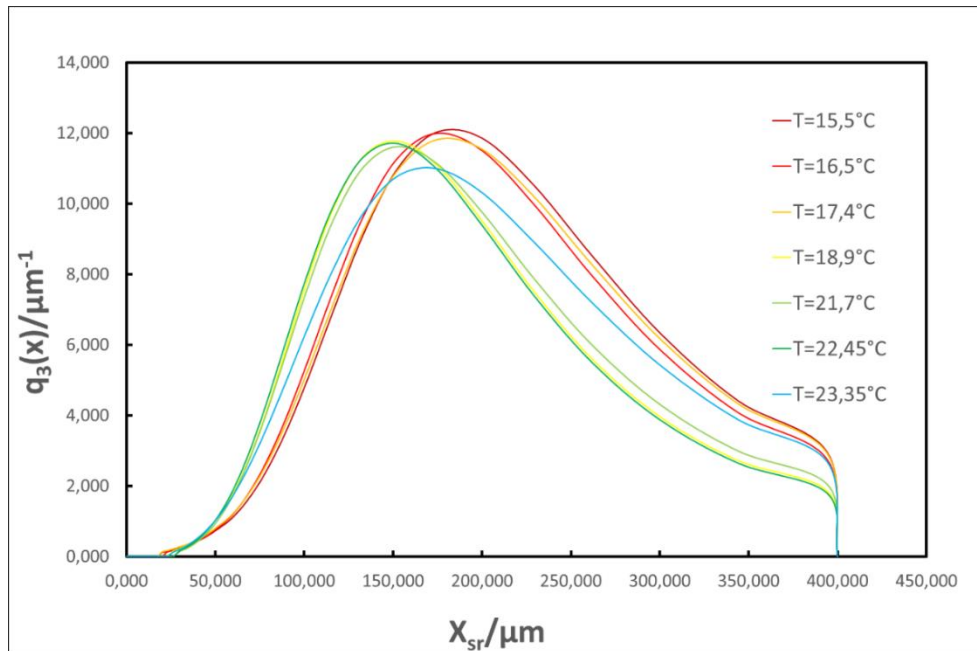
Vrijeme /min	Temperatura /°C	Širina raspodjele /	Mode / μm
20	27,90	1,37	141,92
70	23,00	1,37	162,6
90	21,00	1,44	142,05
100	20,00	1,33	162,54
110	19,00	1,28	142,46
130	17,00	1,28	162,22
140	16,00	1,29	142,82
150	15,00	1,27	143,18



Slika 13. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom cijepljene kristalizacije, pri različitim procesnim temperaturama, za masu cjepiva $m_2=1,77\text{g}$.

Tablica 2. Vrijednosti širine raspodjele i moda raspodjela rastućih kristala pri dodatku cjepiva $L=85\ \mu\text{m}$ i $m_2=1,77\ \text{g}$.

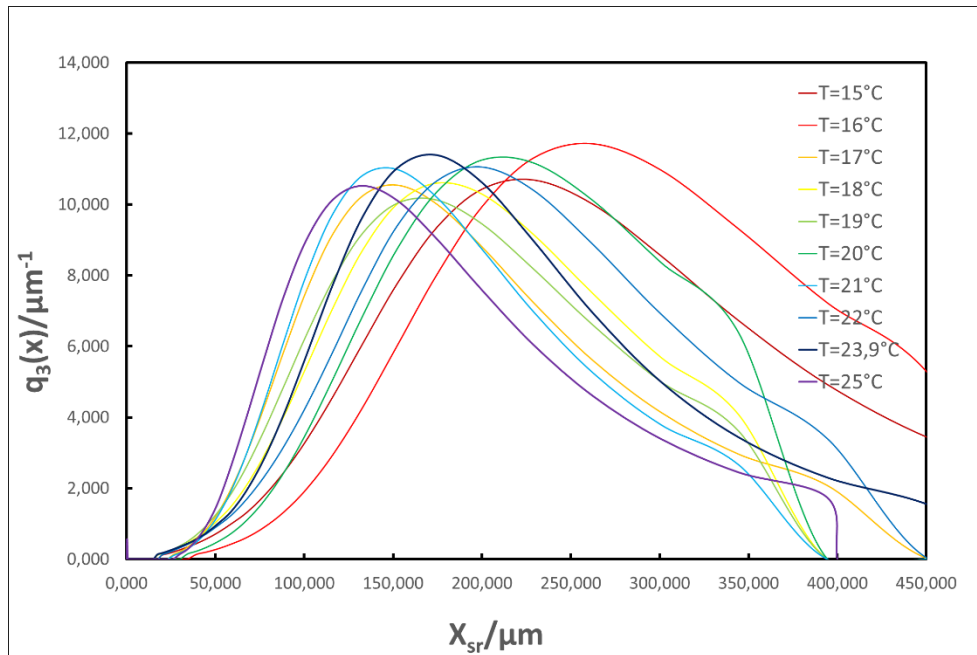
Vrijeme /min	Temperatura /°C	Širina raspodjele /	Mode / μm
65	22,50	1,30	162,60
85	21,40	1,37	142,21
95	20,40	1,30	142,90
104	19,50	1,21	162,32
114	18,50	1,20	163,47
124	17,50	1,22	162,45
134	16,50	1,24	162,90
144	15,50	1,25	163,03



Slika 14. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom cijepljene kristalizacije, pri različitim procesnim temperaturama, za masu cjevica $m_3=2,36$ g.

Tablica 3. Vrijednosti širine raspodjele i moda raspodjela rastućih kristala pri dodatku cjevica $L=85$ μm i $m_3=2,36$ g.

Vrijeme /min	Temperatura /°C	Širina raspodjele /	Mode / μm
56,5	23,35	1,32	162,68
65,5	22,45	1,29	142,17
73	21,70	1,28	142,53
101	18,90	1,28	142,25
116	17,40	1,24	163,71
125	16,50	1,23	163,35
135	15,50	1,21	163,95



Slika 15. Funkcije gustoće raspodjele kristala tijekom cijepljene kristalizacije, pri različitim procesnim temperaturama, za masu cjevica $m_4=2,95$ g.

Tablica 4. Vrijednosti širine raspodjele i moda raspodjela rastućih kristala pri dodatku cjevica $L=85$ μm i $m_4=2,95$ g.

Vrijeme /min	Temperatura /°C	Širina raspodjele /	Mode / μm
40	25,00	1,46	124,34
51	23,90	1,37	162,76
70	22,00	1,38	186,56
80	21,00	1,43	141,89
90	20,00	1,32	187,79
100	19,00	1,51	162,51
110	18,00	1,45	163,43
120	17,00	1,49	142,22
130	16,00	1,28	213,61
140	15,00	1,43	163,96

Na slici 12 prikazane su promjene funkcije gustoće tijekom kristalizacije hlađenjem pri korištenju masa cjepiva $m_1=1,18$ g. Sve krivulje gustoće raspodjele rastućih kristala su s jednim izraženim vrhom, tj. monomodalne su. Iako su krivulje istog, zvonolikog oblika, uočava se da se sa smanjenjem temperature udio finih kristala blago smanjuje, dok se udio grubih kristala nešto intenzivnije povećava. Ovo se sve u konačnici odražava i na vrijednost moda koji se predstavlja maksimumom krivulje. On se na početku nalazi u području veličina oko $140 \mu\text{m}$ te se tijekom procesnog vremena njegova visina povećava i vrijednost pomiče prema većim veličinama, što ukazuje da se s vremenom povećava udio i veličina najzastupljenijih kristala.

Za jasniji uvid u prikazane raspodjele veličina kristala, u tablici 1 su dane numeričke vrijednosti moda i širine raspodjele funkcije s procesnim vremenom, tj. temperaturom. Naime, ove dvije veličine su izuzetno bitne za uvid u karakteristike raspodjele. Mod (engl. *Mode*) predstavlja vrh monomodalne krivulje, odnosno najzastupljeniju veličinu kristala u uzorku. *Span*, odnosno širina raspodjele, daje uvid u raspon veličina čestica unutar uzorka. Ukoliko je širina raspodjele manja, ukazuje na užu raspodjelu veličina čestica što znači da su čestice sličnije veličine, dok veća širina raspodjele ukazuje na veću varijaciju u veličini čestica unutar uzorka. Iz vrijednosti moda je vidljivo da je veličina najvećeg udjela kristala od veličine cjepiva $82,5 \mu\text{m}$, nakon nukleacije porasla na oko $140 \mu\text{m}$, nakon čega ova vrijednost oscilira između 140 i $160 \mu\text{m}$. Ove fluktuacije se mogu pripisati nesavršenostima uslijed uzorkovanja suspenzije kristala, iako se ona provodila uvijek na isti način i s iste pozicije. Uz mod, u tablici 1 dane su vrijednosti širine raspodjele koji daje uvid u raspon veličina čestica unutar uzorka. Iz tablice se može vidjeti da se tijekom procesnog vremena, odnosno smanjenjem temperature smanjila vrijednost širine raspodjele, tj. suzio raspon veličina kristala čime se povećala veličinska homogenost. S obzirom na iznos ove vrijednosti, raspodjela se može kategorizirati u 6 kategorija prema tablici 5. Na temelju vrijednosti širine raspodjele kristala za promatranu masu cjepiva, m_1 , koje iznose od $1,28$ do $1,45$, raspodjele se svrstavaju u uske.

Tablica 5. Širina raspodjele izračunata prema izrazu (12a)¹⁶.

Monodisperzni	<1,02(idealno)
Jako uska	1,02-1,05
Uska	1,05-1,5
Srednje širine	1,5-4
Široka	4-10
Jako široka	>10

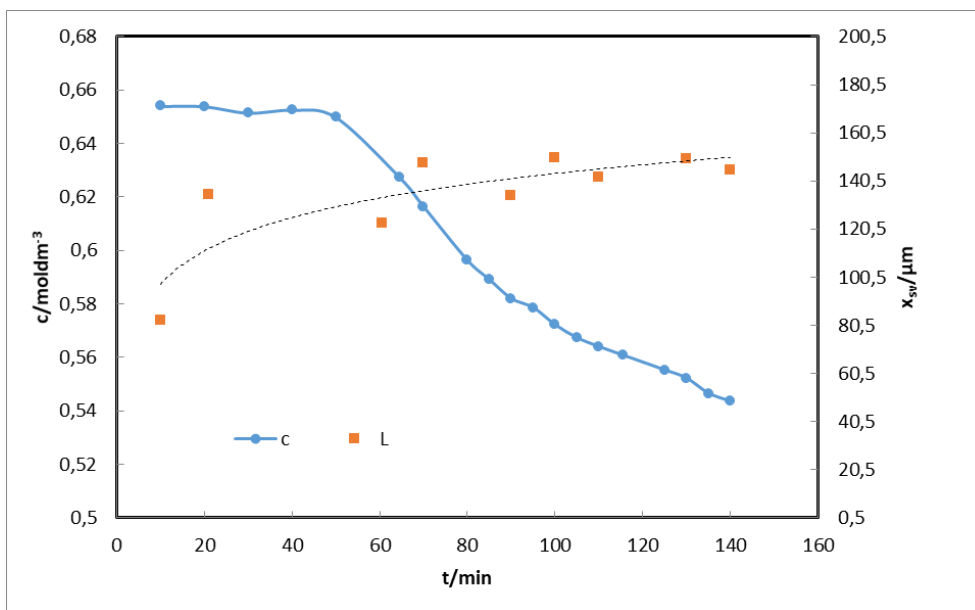
Na slikama od 12 do 15 prikazane su promjene funkcije gustoće raspodjele s procesnom temperaturom pri dodatku cjepiva masa $m_2=1,77$ g; $m_3=2,36$ g; $m_4=2,95$ g.

Na slici 13 koja prikazuje promjene funkcije gustoće raspodjele rastućih kristala tijekom hlađenja pri dodatku cjepiva masa $m_2=1,77$ g uočava se isti trend promjene kao i u prethodnom slučaju, pri dodatku mase m_1 . Ono što se u ovom slučaju uočava je intenzivnije povećanje udjela kristala u grubljim frakcijama, $x > 100$ μm . Što se tiče vrijednosti moda i širine raspodjele ove funkcije navedenih u tablici 2 uočava se da se tijekom procesnog vremena vrijednosti širine raspodjele smanjuju, intenzivnije nego pri masi m_1 , dok su vrijednosti moda dosta slične.

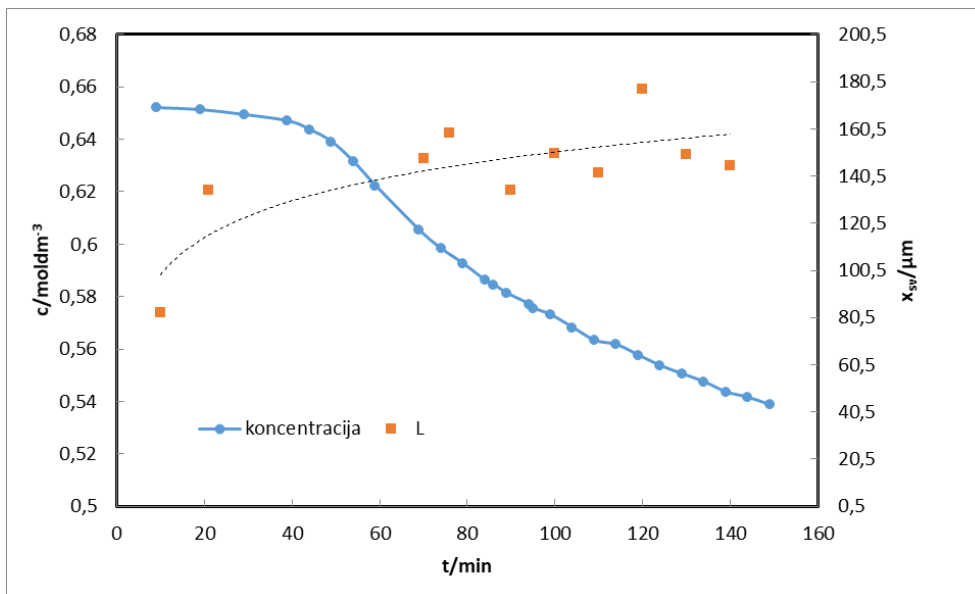
Sličan trend promjene funkcije gustoće raspodjele za preostale dvije mase cjepiva, $m_3=2,36$ g i $m_4=2,36$ g ukazuju da se s povećanjem mase cjepiva udio finih kristala tijekom procesa cijepljene kristalizacije s vremenom smanjuje, dok se udio grubih kristala s vremenom sve intenzivnije povećava. Ovu tvrdnju potkrepljuju vrijednosti moda i širine raspodjele funkcija gustoća raspodjele rastućih kristala kalijevog sulfata ova dva cjepiva (tablica 3 i 4). Naime, vrijednosti širine raspodjele i moda funkcije raspodjele kristala kalijevog sulfata se tijekom procesnog vremena, tj. sa sniženjem temperature povećavaju s povećanjem mase cjepiva.

3.2.2. Utjecaj mase cjepiva na promjenu srednjeg masenog promjera kalijevog sulfata

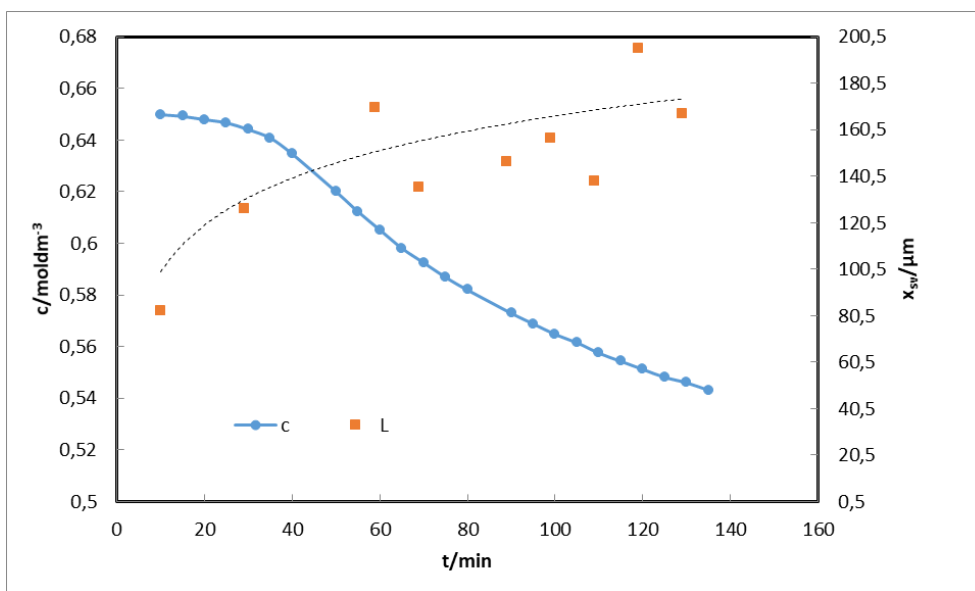
Kako bi se dobio što jasniji uvid o utjecaju mase cjepiva na granulometrijske karakteristike rastućih kristala kalijevog sulfata sagledala se također ovisnosti promjene srednjeg volumnog promjera s vremenom. Ove promjene za sve primijenjene mase cjepiva su prikazane na slikama od 16 do 19. Na istom dijagramu je, zbog usporedbe, prikazana promjena koncentracije matične otopine tijekom procesnog vremena, jer se rast kristala odigrava na račun smanjenja prezasićenosti, odnosno potrošnje koncentracije matične otopine.



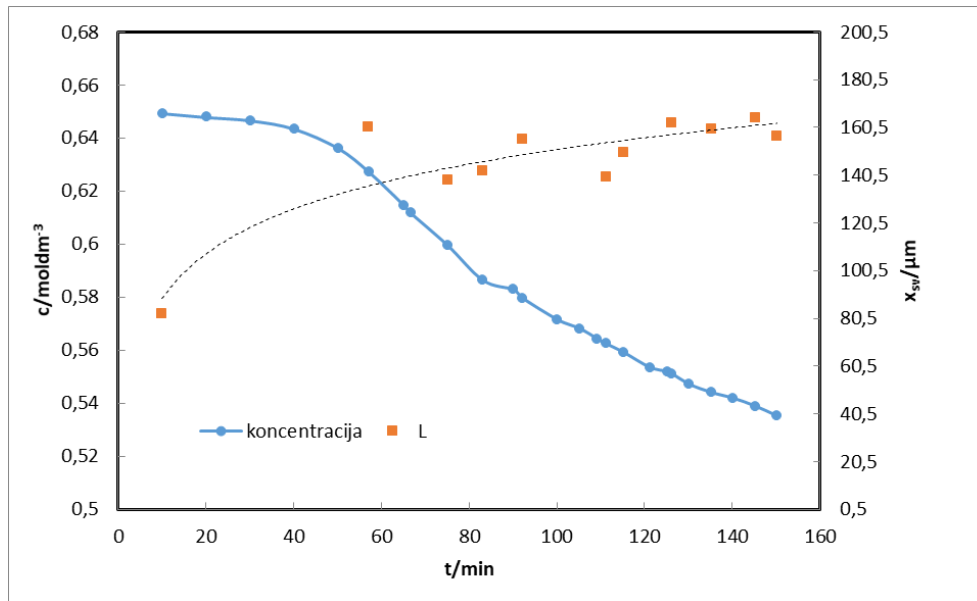
Slika 16. Promjena srednjeg volumnog promjera i prezasićenosti matične otopine tijekom procesa cijepljene kristalizacije uz dodatak cjepiva $m_I=1,18\text{g}$.



Slika 17. Promjena srednjeg volumnog promjera i prezasićenosti matične otopine tijekom procesa cijepljene kristalizacije uz dodatak cjepiva $m_2=1,77\text{g}$.



Slika 18. Promjena srednjeg volumnog promjera i prezasićenosti matične otopine tijekom procesa cijepljeje kristalizacije uz dodatak cjepiva $m_3=2,36\text{g}$.



Slika 19. Promjena srednjeg volumnog promjera i prezasićenosti matične otopine tijekom procesa cijepljene kristalizacije uz dodatak cjepiva $m_4=2,95g$.

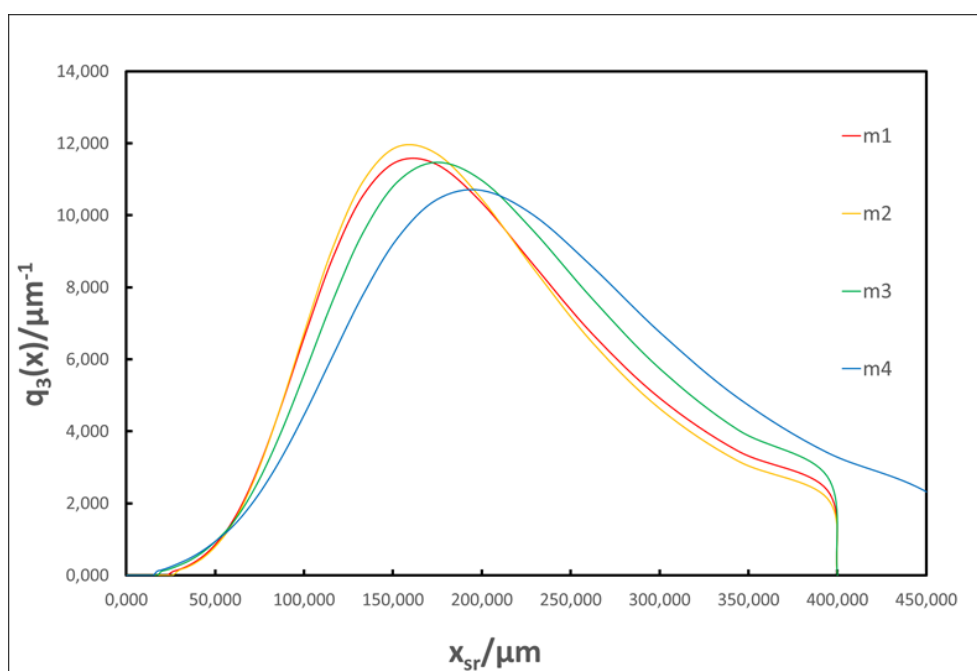
Na slici 16 koja prikazuje promjenu srednjeg volumnog promjera i apsolutne prezasićenosti matične otopine s procesnim vremenom pri dodatku cjepiva $m_1=1,18$ je vidljivo da na početku procesa koncentracija opada polagano, a potom u 50. minuti naglo. Naime, ova promjena trenda opadanja koncentracije, posljedica je pojave nukleacije. Iz navedenog se može zaključiti da se na početku za rast unesenih kristala troši značajno manja količina prezasićenosti nego kasnije, nakon nukleacije u 50. minuti, kada se prezasićenost troši na nastajanje i rast nastalih nukleusa. Srednji volumni promjer kristala, postupno raste do 70. minute, nakon čega se njegova veličina neznatno mijenja i ustali se oko 150 μm . Iako se veličina kristala ne mijenja, koncentracija otopine opada kontinuirano te se može zaključiti da se tijekom procesa odigrava sekundarna nukleacija i rasta sekundarnih nukleusa na račun smanjenja koncentracije.

Usporedbom slika 17, 18 te 19 uočilo se da su promjene trenda promatranih veličina istovjetne kao i kod primjene cjepiva m_1 (slika 16). Međutim, također se uočava da s povećanjem mase cjepiva ranije dolazi do naglog pada koncentracije, odnosno do ranije pojave nukleacije u sustavu. Promjena srednjeg volumnog promjera tijekom procesnog

vremena je intenzivnija kako se povećava masa cjepiva od m_1 do m_4 . Iz rezultata je tako uočljivo da su se konačne veličine ustalile na 160, 170 te 165 μm povećanjem mase cjepiva redom od m_2 do m_4 .

3.2.3. Utjecaj mase cjepiva na granulometrijska svojstva dobivenog produkta

Po završetku procesa cijepljene kristalizacije pri pojedinoj masi cjepiva sagledana je volumna raspodjela veličina kristala kalijevog sulfata dobivenog na kraju procesa kristalizacije (slika 20). Iz rezultata je jasno da su sve funkcije raspodjele veličina produkta okarakterizirane monomodalnom raspodjelom te da s povećanjem veličine cjepiva od m_1 do m_4 udio finih kristala opada, dok se udio grubih povećava. Mod raspodjele pomiče se prema većim veličinama kristala.



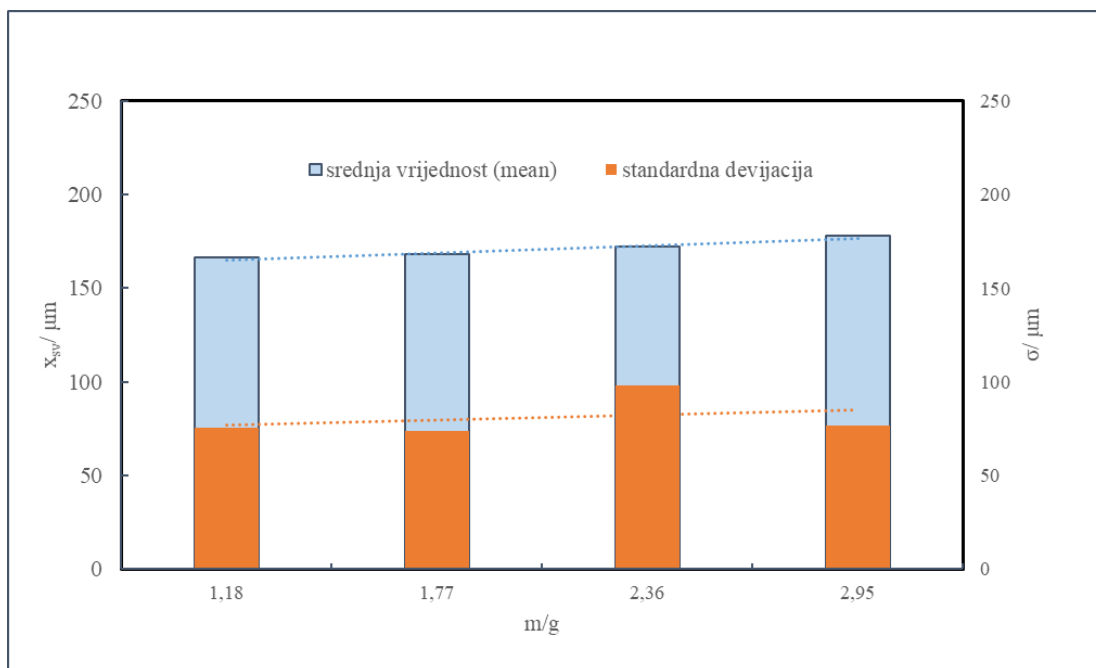
Slika 20. Funkcija gustoće raspodjele kristala kalijevog sulfata dobivenih pri različitim masama cjepiva.

U cilju detaljnije usporedbe granulometrijskih karakteristika konačnog produkta sagledane su također vrijednosti moda i širine raspodjele (tablica 6).

Tablica 6. Vrijednosti širine raspodjele i moda raspodjele konačnog produkta.

m / g	širina raspodjele /	Mode / μm
1,16	1,27	143,18
1,77	1,24	163,03
2,36	1,21	163,95
2,95	1,43	163,96

S povećanjem mase cjepiva širina raspodjele varira oko vrijednosti 1,24 te se uočava veća vrijednost pri najvećem korištenom cjepivu, tj. 1,43.



Slika 21. Vrijednosti srednjeg masenog promjera i standardne devijacije kristala kalijevog sulfata dobivenih pri četiri mase cjepiva.

Na slici 21 je prikazan histogram ovisnosti srednjeg volumnog promjera kristala i njegove standardne devijacije pri četiri korištene mase cjepiva. Navedenim grafičkim prikazom nastojalo se bolje predočiti odnos između prosječnih vrijednosti i njihovih odstupanja unutar skupa podataka. Srednja vrijednost pruža informacije o prosječnoj vrijednosti veličine kristala, dok standardna devijacija ukazuje na to koliko su podaci raspršeni oko te srednje vrijednosti. Analizirajući dijagram, može se primijetiti da srednje vrijednosti rastu s povećanjem mase. Ovaj trend sugerira da se s povećanjem mase cjepiva povećava i prosječna veličina kristala dok je standardna devijacija ujednačena uz blagi porast pri $m_3=2,36$ g. S obzirom na to da je cilj kristalizacije dobivanje kristala većeg masenog promjera i uže raspodjele, zbog naknadnih procesa poput filtracije, sušenja, pakiranja i dr.¹⁹ može se pretpostaviti da je korištenje cjepiva mase $m_4=2,95$ g najpovoljnije jer je upravo njegovim korištenjem dobiven produkt najboljih karakteristika; najveće veličine i najmanjeg standardnog odstupanja.

3. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na ispitivanje utjecaja mase cjepiva na granulometrijske karakteristike kristala dobivenih postupkom šaržne kristalizacije hlađenjem mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Rezultati granulometrijske analize kristala dobivenih cijepjenom kristalizacijom prikazani su funkcijom gustoće raspodjele rastućih kristala te su sve krivulje monomodalne, tj. s jednim izraženim vrhom.
- Vrijednosti moda i širine raspodjele funkcije gustoće raspodjele rastućih kristala kalijevog sulfata se tijekom procesnog vremena, tj. sa sniženjem temperature povećavaju s povećanjem mase cjepiva pri čemu udio grubih kristala postaje sve veći, dok se udio finih kristala postupno smanjuje.
- Povećanjem mase cjepiva ranije dolazi do naglog pada koncentracije, odnosno do ranije pojave nukleacije u sustavu.
- Promjene srednjeg volumnog promjera tijekom procesnog vremena postaju intenzivnije s porastom mase cjepiva.
- S obzirom na to da je cilj kristalizacije dobivanje kristala većeg masenog promjera i uže raspodjele, korištenje cjepiva mase $m_4=2,95$ g je najpovoljnije jer se dobiva produkt najboljih karakteristika; najveća veličina i najmanje standardno odstupanje.

4. POPIS KRATICA I SIMBOLA

A_c - površina kristala (m^2)

B - debljina razbijala (m)

b – brzina hlađenja ($^{\circ}C\ h^{-1}$)

c - koncentracija otopine/ tvari ($mol\ dm^{-3}$)

c_i - koncentracija tvari na granici adsorpcijskog sloja ($mol\ dm^{-3}$)

c^* - topljivost kristalizirajuće tvari ($mol\ dm^{-3}$)

c_f - koncentracija zasićene matične otopine pri konačnoj temperaturi otopine ($mol\ dm^{-3}$)

c_o - koncentracija zasićene matične otopine ($mol\ dm^{-3}$)

D - promjer posude (m)

dx - interval veličine čestica (μm)

Δc - apsolutna prezasićenost ($mol\ dm^{-3}$)

Δc_{max} - apsolutna prezasićenost ($mol\ dm^{-3}$)

$\Delta Q_3(x_i)$ - udio čestica veličine i (%)

ΔT_{max} - maksimalno postignuto pothlađenje ($^{\circ}C$)

H visina kapljevine (m)

k_d - koeficijent prijelaza tvari ($m\ s^{-1}$)

k_i - konstanta brzine integracije molekula /iona u kristalnu rešetku ($m\ s^{-1}$)

κ - električna provodnost otopine ($S\ m^{-1}$)

L – veličina čestica (μm)

L_c - početna veličina cjepiva (μm)

L_{ck} - konačna veličina cjepiva (μm)

m_1, m_2, m_3, m_4 – mase cjepiva (g)

m_c - masa dodanog cjepiva (g)

M_r - molekulska masa anorganske soli (g mol^{-1})

m_T - teorijski iskristalizirana masa kristala (g)

m_{uk} - ukupna masa svih čestica x_i (g)

$m(x_i)$ – masa čestica određene veličine x_i (g)

N – broj okretaja miješala (o. min^{-1})

$q_r(x)$ - volumni (maseni) udio pojedine veličine čestice iz intervala dx (/)

S_1, S_2 - širina raspodjele (/)

SBT (engl. *Straight Blade Turbine*) – miješalo s ravnim lopaticama

S - stupanj prezasićenosti otopine (/)

σ - relativna prezasićenost otopine (/)

σ_d - standardna devijacija srednje veličine čestice, tj. parametar raspršenosti (μm)

T_p - temperaturu matične otopine ($^{\circ}\text{C}$)

T_s - temperatura zasićene otopine ($^{\circ}\text{C}$)

T^* - temperatura nukleacije ($^{\circ}\text{C}$)

V_m - volumen matične otopine (dm^{-3})

V_{uk} - ukupni volumen (dm^{-3})

$V(x_i)$ - volumen čestica veličine x_i (dm^{-3})

x_{10} – veličina čestice od koje je u uzorku 10 % manjih (μm)

x_{50} – veličina čestice od koje je u uzorku 50 % manjih (μm)

x_{90} – veličina čestice od koje je u uzorku 90 % manjih (μm)

x_{sv} - srednji volumni promjer (μm)

5. LITERATURA

1. *M. R. K. Dharmadhikari & R. K. R. Sahu*, Crystallization: A Most Common Separation Process. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, *10*(2) (2015), str. 82-91.
2. *P. J. DeMarco, & J. Zubarev*, Crystallization in the Chemical Industry: From Process Development to Commercialization, *Chemical Engineering Progress*, *111*(5) (2015), str. 26-33.
3. *S. A. F. M. K. Harirchian, R. A. K. M. Khalili, & A. R. Adibzadeh*, Crystallization of Active Pharmaceutical Ingredients: Importance and Challenges Crystals, *11*(10) (2021), str. 1160.
4. *A. A. K. Mohd Noor, & A. F. A. Rahman*, Sugar Crystallization: An Overview of the Crystallization Processes and Applications, *Food Reviews International*, *35*(5) (2019), str. 429-442.
5. *B. A. P. W. P. Van Loon & M. J. B. S. B. A. Van der Molen*, Crystallization: Principles and Practice. *Chemical Engineering Science*, *66*(22) (2011), str. 5484-5495.
6. *D. W. C. H. De Jonghe*, Nucleation and Growth of Crystals. *Annual Review of Materials Research*, *38*(2008), str. 387-414.
7. *M. J. Reich & J. A. de Jong*, The Effect of Seeding on the Crystallization of Pharmaceutical Compounds, *Crystal Growth & Design*, *8*(8) (2008), str. 2535-2541.
8. *V. Dhananjayan & K. Jayaraman*, Seeding Techniques in Crystallization: An Overview. *Chemical Engineering & Technology*, *38*(4) (2015), str. 685-694.
9. *F. Zhang, B. Shan, Y. Wang, Z. Zhu Yu & C. MA. Y*, Progress and opportunities for utilizing seeding techniques in crystallization processes. *Organic Process Research & Development*, *25*(7) (2021), str. 1496–1511.

-
10. *B. L. M. Lung-Somarriba, M. Moscosa-Santillan, C. Porte, & A. Delacroix*, Effect of seeded surface area on crystal size distribution in glycine batch cooling crystallization: a seeding methodology. *Journal of Crystal Growth*, 270(3–4) (2004), str. 624–632.
11. *K. Tanaka*, Seeding in Crystallization: Principles and Applications. *Chemical Engineering Science*, 69(1) (2012), str. 124-132.
12. *D. T. H. Van der Voet*, "Controlled Nucleation and Growth of Crystals: An Industrial Perspective". *Chemical Engineering Science*, 104(2013), str. 1-11.
13. *J. W. Mullin*, *Crystallization*, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 1- 478.
14. *M. Giuliatti & A. Bernardo*, *Crystallization by Antisolvent Addition and Cooling*, Chemical Engineering Department Federal University of São Carlos UFSCar, Brasil, 2012, str. 380-396.
15. *U. Vollmer & J. Raisch*, Control of batch cooling crystallizers based on orbital flatness., *International Journal of Control*, 76 (16) (2003), str. 1635–1643.
16. *G. Matijašić*, *Uvod u mehaničko procesno inženjerstvo*, Denona d.o.o., Zagreb, 2022, str. 20–21.
17. *A. G. Jones*, *Crystallization Process Systems*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002, str. 137-167.
18. *H. Alatalo*, *Supersaturation-controlled crystallization*, Lappeenranta University of Technology , 2010, str. 17-104.
19. *A. Myerson*, *Handbook of industrial crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002, str. 1-304.

20. *W. L. McCabe, J. C. Smith & P. Harriott*, Unit Operations of Chemical Engineering, Mc-Graw-Hill, New York, 2001, str. 902-941.

21. *H.-H. Tung, E.L. Paul, M. Midler & J.A. McCauley*, Crystallization of Organic Compound, A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.

22. *A. Kačunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.

23.

URL:https://geo.libretexts.org/Bookshelves/Meteorology_and_Climate_Science/Practical_Meteorology_%28Stull%29/07%3A_Precipitation_Processes/7.02%3A_Nucleation_of_Liquid_Droplets (21.9.2024.)

24. *J. Garside, A. Mersmann & J. Nyvlt*, Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, 2. izdanje, IChem, 2002, str. 12-172.

25. *H-H. Tung, E. L. Paul, M. Midler & A. J. McCauley*, Crystalization of organic compound: An industrial perspective, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

26. *A. Čelan, M. Ćosić, I. Pehnec & N. Kuzmanić*, Influence of impeller diameter on crystal growth kinetics of borax decahydrate in mixed dual impeller batch cooling crystallizer, Chem. Eng. Technol. 42 (4) (2019), str. 788-796.

27. *J. Ulrich & M. J. Jones*, Heat and mass transfer operations-crystallization, Chemical engineering and chemical process technology, Vol.2, Encyclopedia of life support system (EOLSS), Oxford, 2006, str. 1-31.

-
28. *A. C. Dimian, C. S. Bildea & A. A. Kiss*, Integrated Design and Simulation of Chemical Processes, Elsevier, Amsterdam, Vol. 35, 2014, str. 484.
29. *C. R. Hargreaves & J. B. Manley*, Collaboration to Deliver a Solvent Selection Guide for the Pharmaceutical Industry, ACS GCI Pharmaceutical Roundtable, American Chemical Society, 2015.
30. *N. Kubota, N. Doki, M. Yokota & A. Sato*, Seeding policy in batch cooling crystallization, Powder Technology, 121(1) (2001), str. 31–38.
31. *K. J. Roberts, R. Docherty & R. Tamura*, Engineering crystallography: from molecule to crystal to functional form, Springer, 1. izdanje, 2017, 235-345
32.
URL: https://cdn1.byjus.com/wp-content/uploads/2019/03/potassium-sulfate_formula.png
(5.4.2024.)
33. URL: <https://si.bingshengchemical.com/info/how-to-use-potassium-sulfate-compound-fertiliz-71288402.html> (5.4.2024.)
34. *J. L. Havlin, S. L. Tisdale, W. L. Nelson & J. D. Beaton*, Soil Fertility and Fertilizers, 8th ed., Pearson, Boston, 2013, str. 236-240.
35. *N. C. Brady & R. R. Weil*, The Nature and Properties of Soils, 14th ed., Pearson Education, Upper Saddle River, 2008, str. 188-220.
36. *H. Kauffman & C. Rutz*, Potassium Sulfate Production Processes, Springer Science & Business Media, 2017, str. 45-47.

37. *T. Smoljan*, Ispitivanje primjenjivosti konduktometrijske metode za mjerenje koncentracije kalijevog sulfata tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenja, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2023.

38. *M. Briuglia, J. Šefčik & J. ter Horst*, Primary and secondary crystal nucleation: New approaches to measure nucleation rates. *Chemical Engineering Science*, 207, 2019, str. 162-174.

39. *M. Akrap, M. Šimunović, A. Kačunić, & N. Kuzmanić*, Seed properties effect on granulometric characteristics of borax in batch cooling crystallization, Međunarodni znanstveno-stručni skup 14. Ružičkine dani, 2013, str. 86–99.