

УДК / 66.065.58

[0000-0003-2617-5610] **Я. Е. Михайловський**, канд. техн. наук, доцент,

e-mail: y.mykhailovskyi@pohnp.sumdu.edu.ua

[0000-0002-1405-1269] **М. П. Юхименко**, канд. техн. наук, доцент,

e-mail: m.yukhymenko@pohnp.sumdu.edu.ua

[0000-0003-0045-3416] **Р. О. Острога**, канд. техн. наук, доцент

e-mail: r.ostroga@pohnp.sumdu.edu.ua

Сумський державний університет

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна

ОХОЛОДЖУВАЛЬНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ ПЕРСУЛЬФАТУ АМОНІЮ В КРИСТАЛІЗАТОРІ З ПСЕВДОЗРІДЖЕНИМ ШАРОМ

Обґрунтовано доцільність використання класифікуючих кристалізаторів для одержання крупнокристалічного продукту однорідного гранулометричного складу. При цьому зазначено, що в цьому типі кристалізаційного обладнання, на відміну від відомих конструкцій, разом із процесом зростання кристалів у висхідному потоці розчину відбувається їх гідравлічна класифікація за розмірами. Метою роботи є проведення експериментальних досліджень та виявлення основних факторів, що впливають на процес кристалізації персульфату амонію у псевдозрідженому шарі, а також розроблення методики розрахунку охолоджувального класифікуючого кристалізатора у виробництві персульфату амонію. Розроблена авторами методика математичного оброблення результатів дослідів базується на динамічній моделі процесу гідрокласифікації та зростання кристалів у циліндроконічному класифікуючому кристалізаторі. При цьому запропоновано весь об'єм псевдозрідженого шару кристалів розглядати розділеним на кінцеву кількість вузьких монофракцій, кожна з яких характеризується певними гідродинамічними та масообмінними параметрами. Результатами експериментальних досліджень та їх математичного оброблення визначені основні параметри процесу кристалізації персульфату амонію в псевдозрідженому шарі. Зазначено, що розчини персульфату амонію і сульфату амонію є помірно стійкими, що за умов невисокого контрольованого пересичення розчину та наявності достатньої маси псевдозрідженого шару дозволяє їх використовувати в класифікуючих кристалізаторах для одержання крупнокристалічного класифікованого продукту гарної якості.

Ключові слова: класифікуючий кристалізатор, кристали, пересичення розчину, гідрокласифікація; масопередача.

Вступ. У технології отримання мінеральних солей однією з найважливіших завершальних технологічних операцій є кристалізація – процес виділення з розчину твердої фази у вигляді кристалів визначеного розміру та форми. Від умов проведення цього процесу залежать чистота й однорідність солі, крупність та форма отриманих кристалів, їх вологість після центрифугування і сушіння, злежуваність при зберіганні [1, 2, 3]. Отримання крупнокристалічного осаду з розміром кристалів 1–2 мм дозволяє збільшити швидкість та економічність наступних технологічних операцій, покращити якість та споживчі властивості солі.

Для отримання крупнокристалічних солей однорідного складу в промисловості використовують класифікуючі кристалізатори,

що забезпечують безперервний хід процесу та отримання продукту заданого розміру у висхідному потоці розчину.

Перші відомості про використання класифікуючих кристалізаторів для отримання кристалів згадуються в середині ХХ ст. [4]. Надалі кристалізатори класифікуючого типу зазнавали конструктивних модернізацій, що привело до інтенсифікації процесу кристалізації [5, 6]. Найбільш ефективними є класифікуючі кристалізатори із псевдозрідженим шаром [7].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. В роботі [8] розроблено моделювання кристалізатора безперервної дії із псевдозрідженим шаром. Модель базується на описі псевдозрідженого шару як багатоступінчастого кристалізатора, щоб врахувати сегрегацію

та перемішування частинок усередині шару. Ця модель порівнюється з експериментальними даними, одержаними при лабораторній кристалізації тетрагідрату перборату натрію.

В роботі [9] досліджується безперервний процес класифікації кристалів з використанням двох зв'язаних кристалізаторів з псевдозрідженим шаром. Для виявлення суттєвих кореляцій між різними робочими параметрами та відповідною продуктивністю процесу досліджується процес кристалізації аспарагіну моногідрату.

В роботі [10] автори займалися дослідженнями та розробками, що стосуються відновлення фосфат магнію-амонію (ФМА) з використанням системи видалення кристалізованого фосфору у псевдозрідженому шарі. У реакторі системи видалення кристалізованого фосфору з псевдозрідженим шаром затравальні кристали МАФ попередньо псевдозріджують, і на поверхні затравальних кристалів утворюються нові кристали МАФ.

У роботі [11] розглядається процес кристалізації у псевдозрідженому шарі з використанням двох зв'язаних кристалізаторів, які працюють в умовах безперервної кристалізації у двох потрійних системах, а саме: орто-амінобензойна кислота/пара-амінобензойна кислота/вода та моногідрат *l*-аспарагіну, *d*-аспарагіну моногідрат/вода. Безперервна подача затравки здійснювалася шляхом ультразвукового подрібнення кристалів, що виводяться з дна частково конічних кристалізаторів із псевдозрідженим шаром. Видалення продукту відбувалося через випускні отвори, розташовані у певних місцях конічних секцій кристалізаторів. Розподіл кристалів за розмірами, а також чистота кристалів продукту досягли сталого стану з чистотою, що перевищує 97 %.

Автори у роботі [12] вимірювали швидкість розчинення і зростання кристалів алюмокалієвих галунів у кристалізаторі з псевдозрідженим шаром, в якому швидкість потоку розчину була встановлена близькою до швидкості осадження кристалів затравки. Було виявлено, що коефіцієнти масопереносу для розчинення та зростання не залежать від розміру кристала та швидкості розчинення. Швидкість поверхневого росту кристалів виявилася функцією розміру кристала.

У дослідженні [13] авторами представлена нова модель контактної теорії утворення зародка у поєднанні з механізмом руйнування

кристалів, яка застосовується для опису процесу зіткнення при кристалізації хлориду натрію. Тут представлена модель зародження зв'язку, яка пов'язує кількість місць контакту-зіткнення при зародженні кристалів через частоту зіткнень та міжфазну енергію. Результати експерименту показують, що схильність до руйнування кристалів значно впливає на швидкість утворення зародка. Авторами підтверджено, що ця нова модель утворення зародка являє собою механізм зіткнення. Параметри моделі сильно пов'язані з фізичними властивостями кристала й умовами псевдозрідження.

Автори у роботі [14] досліджували вирощування кристалів фториду кальцію у кристалізаторі з псевдозрідженим шаром. Швидкості росту кристалів визначали з норми витрати іонів фтору. Кінетику зростання досліджували з використанням двоступінчастої моделі зростання.

У роботі [15] кристалізація додекагідрату сульфату калію-алюмінію (калієвий галун) у кристалізаторі з псевдозрідженим шаром вивчена як експериментально, так і за допомогою моделювання. Як модель використовується система балансу шару кристалів з трьома просторовими координатами та однією внутрішньою координатою (масою). Моделювання виконується стохастично детермінованим методом з новими розширеннями, де гідродинаміка кристалізатора (поле потоку, температура, концентрація) вирішується детерміністично, а рух частинок моделюються стохастичним методом. В експериментах тривалістю 30 хв середній діаметр кристалів збільшується за рахунок росту та агломерації приблизно з 130 до 210 мкм. Авторами стверджується, що це спостереження якісно добре узгоджується з результатами моделювання.

Мета та задачі дослідження. З літературного огляду випливає, що процеси кристалізації у псевдозрідженому шарі розглядаються для конкретних речовин. А оскільки кінетика кристалізації залежить передусім від фізико-хімічних властивостей речовини, то й експериментальні результати досліджень процесу кристалізації цих конкретних речовин не можуть бути поширені на інші речовини. Тому умови процесу кристалізації у кристалізаторі псевдозрідженого стану треба досліджувати окремо по кожній речовині. Це питання і є метою роботи.

Для вирішення цієї мети треба вирішити такі задачі:

- проведення експериментальних досліджень процесу кристалізації персульфату амонію у псевдозрідженому шарі;
- виявлення основних факторів, що впливають на процес кристалізації персульфату амонію у псевдозрідженому шарі;
- розроблення методики розрахунку охолоджувального класифікуючого кристалізатора у виробництві персульфату амонію.

Матеріали та методи досліджень. Досліди з кристалізації персульфату амонію та сульфату амонію проводили на лабораторній установці (рисунок 1), яка складається з трьох контурів: контуру циркуляції насиченого розчину; контуру живлення концентрованим розчином; контуру охолодження розчинів.

Контур циркуляції насиченого розчину містить класифікуючий кристалізатор 1 з розміщеним у ньому у верхній секції заглубним насосом 2, теплообмінник 3 і циркуляційні трубопроводи.

Контур живлення установки концентрованим розчином містить посудину живильного розчину 4 з розміщеним усередині неї обігрівачим змішувачем і заглубним насосом 5.

Контур термостатування містить термостат 6 для підтримання сталої температури живильного розчину, контур охолодження містить термостат 7, в якому підтримується стала температура за рахунок подавання в змішувач з водопроводу холодної води.

Класифікуючий кристалізатор виготовлений з органічного скла та складається з двох секцій – нижньої циліндричної внутрішнім діаметром 100 мм і верхньої діаметром 130 мм. У нижній секції кристалізатора змонтовано розподільний пристрій у вигляді патрубків, накритого високим ковпаком. Таке введення розчину забезпечує рівномірне псевдозрідження і не дозволяє кристалом потрапляти в циркуляційний трубопровід. Відбирання кристалів проводиться знизу через патрубків. У верхній секції апарата вмонтований заглубний відцентровий насос.

Усі циркуляційні трубопроводи зібрані зі скляних труб внутрішнім діаметром 15 мм. Температурний режим на установці контролюється термометрами T_1 – T_4 з точністю 0,1 °С.

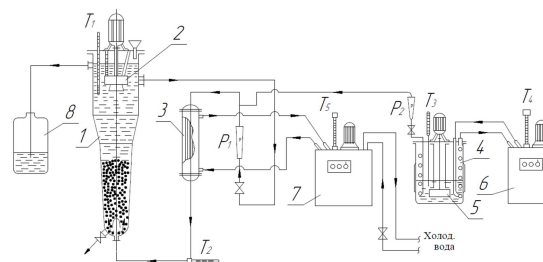


Рисунок 1. Схема лабораторної установки для дослідження кристалізації персульфату амонію:

1 – класифікуючий кристалізатор; 2, 5 – заглубний насос; 3 – теплообмінник; 4 – посудина живильного розчину; 6, 7 – термостат; 8 – збірник маточного розчину

Методика математичного оброблення результатів дослідів. На основі прийнятої [16] динамічної моделі процесу гідрокласифікації та зростання кристалів у ЦККК був розроблений метод інженерного розрахунку параметрів процесу кристалізації та основних конструктивних розмірів ЦККК з огляду на продуктивність кристалізатора, розмір продукційних кристалів і фізико-хімічних властивостей взаємодіючих фаз за температури кристалізації.

Увесь об'єм псевдозрідженого шару кристалів розглядався розділеним на кінцеве число вузьких монофракцій, кожна з яких характеризується середнім d_i , максимальним d_{ni} та мінімальним d_{ei} діаметром кристалів. Оскільки функція розподілу кристалів за розмірами безперервна, то $d_{ni+1} = d_{ei}$, $d_{ni} / d_{ei} = m_o$, де m_o – прийнятий модуль дисперсності.

Середній еквівалентний діаметр монофракції кристалів знаходили за рівнянням

$$d_{ек} = \sqrt{d_1 \cdot d_2}, \quad (1)$$

де d_1 , d_2 – діаметр комірки прохідного і непрохідного сит відповідно, мм.

Середній діаметр кристалів полідисперсної суміші частинок знаходили за залежністю

$$d_c = \sum_1^n m_i \cdot d_i, \quad (2)$$

де d_i – середній розмір монофракції зерен, мм; m_i – масова частка зерен у наважці кристалів.

Порозність нерухомого шару кристалів знаходили за формулою

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{V_{\kappa}}{V_{nu}} = 1 - \frac{G_{\kappa}}{0,785 D_1^2 \cdot h_0 \cdot \rho_{\kappa}}, \quad (3)$$

де G_k – наважка кристалів; ρ_k – густина кристалів; h_0 – висота нерухомого шару кристалів; D_1 – внутрішній діаметр апарата.

Порозність псевдозрідженого шару кристалів у процесі виконання дослідів визначали з рівняння

$$\varepsilon_i = 1 - (1 - \varepsilon_0) \cdot h_0 / h_i, \quad (4)$$

де h_i – висота псевдозрідженого шару кристалів у досліді.

Результати дослідів з розширення псевдозрідженого шару кристалів обробляли у вигляді ступеневої залежності [17]

$$u = u_0 \cdot \varepsilon^z, \quad (5)$$

де u , u_0 – швидкість руху розчину у вільному перерізі апарата та швидкість вільного осадження кристалів відповідно; z – показник, що враховує розмір і форму кристалів, режим їх обтікання, а також фізико-хімічні властивості взаємодіючих фаз.

Рівняння (5) у логарифмічних координатах ($lgu - lge$) можна представити прямою, за нахилом якої визначають показник z , а за відрізком, що відсікається на осі ординат, величину u_0 .

На основі аналізу експериментальних даних з псевдозрідження неорганічних солей насиченими розчинами було знайдено, що показник у рівнянні (5) на ділянці розвинутого псевдозрідження з достатньою точністю можна вичислити за формулою

$$z = 5,2 / Ar^{0,06}, \quad (6)$$

де Ar – число Архімеда, $Ar = d_{ek}^3 g \rho_p (\rho_k - \rho_p) / \mu_p^2$; d_k – еквівалентний діаметр, $d_{ek} = \psi d_k$; ψ – коефіцієнт форми, для кристалів пересульфату амонію $\psi = 0,77$.

У роботах [18, 19] було показано, що для розрахунків робочої швидкості розчину у вільному перерізі апарата з огляду на порозність псевдозрідженого шару кристалів можна використати критеріальні рівняння:

– для діапазону чисел $36 < Ar < 2500$

$$Re = 0,105 Ar^{0,78} \varepsilon^{5,2 / Ar^{0,06}}, \quad (7)$$

– для діапазону чисел $2500 < Ar < 10^5$

$$Re = 0,335 Ar^{0,63} \varepsilon^{5,2 / Ar^{0,06}}. \quad (8)$$

За сталого процесу в нижній циліндричній секції апарата знаходяться продукційні

кристали максимального розміру d_k , середня кінцева секція є переважно ростовою та в ній викристалізується до 70 % мас. солі, а на верхній межі псевдозрідженого шару у верхній циліндричній секції витають кристали мінімального розміру d_6 , порівняного з діаметром зерен, що виносяться в циркуляційний цикл, при цьому для ЦККК $d_k / d_6 < 6$.

Середнє в шарі пересичення розчину визначали за залежністю

$$\Delta C_{cep} = \Delta M_k / V_p, \quad (9)$$

де ΔM_k – приріст маси кристалів у досліді; V_p – об'єм розчину, що пройшов через кристалізатор, $V_p = (V_u + V_{жс}) \cdot \tau$; V_u , $V_{жс}$ – об'єми витрати циркуляційного та живильного розчину відповідно; τ – тривалість досліді.

Середній для досліді поверхневий коефіцієнт масопередачі, що характеризує швидкість перенесення речовини з розчину до граней кристалів, розраховували за рівнянням

$$\beta_F = \Delta M_k / (\Delta C_{cep} \cdot F_p \cdot \tau), \quad (10)$$

де F_p – розрахункова поверхня кристалів, що дорівнює $F_p = (F_k - F_3) / \ln(F_k / F_3)$; F_k , F_3 – поверхня отриманих кристалів і введеної заправки, $F_3 = 6G_3 / (d_3 \cdot \rho_k)$, $F_k = 6G_k / (d_k \cdot \rho_k)$.

Об'ємний коефіцієнт масопередачі, що характеризує швидкість перенесення кристалізованої солі в одиниці об'єму псевдозрідженого шару кристалів, визначали за залежністю

$$\beta_V = \Delta M_k / (\Delta C_{cep} \cdot V_{ми} \cdot \tau), \quad (11)$$

де $V_{ми}$ – середній за час досліді об'єм псевдозрідженого шару кристалів, $V_{ми} = (V_0 + V_k) / 2$; V_0 , V_k – об'єм псевдозрідженого шару кристалів на початку і наприкінці досліді відповідно.

Очікуваний (теоретичний) вихід кристалів впродовж досліді за повного зняття пересичення розчину знаходили за залежністю

$$\Delta M_0 = V_{жс} \cdot \rho_{жс} \cdot \tau \cdot (X_n - X_k) / (100 - X_k) \quad (12)$$

де X_n , X_k – початкова і кінцева концентрація розчину за сумарним вмістом солей, % мас; $\rho_{жс}$ – густина живильного розчину.

Оскільки самовільне зародкоутворення в проведених дослідіх було відсутнє і спостерігалось чисте зростання кристалів в умовах слабо пересиченого розчину, то середній розмір одержуваних кристалів орієнтовно розраховували за формулою

$$d_k = d_3 \sqrt[3]{1 + V_{жс} \cdot \rho_{жс} \cdot \tau \cdot \Delta C_{сер} / G_3}, \quad (13)$$

де $V_{жс}$ – об’ємна витрата живильного розчину, л/с; $\rho_{жс}$ – густина живильного розчину, кг/л; τ – тривалість досліду, с; $\Delta C_{сер}$ – середнє пересичення розчину, г/кг; G_3 – маса введеної затравки, г.

Розрахунок параметрів псевдозрідженого шару кристалів ведеться за допомогою отриманих рівнянь пофракційно, починаючи з нижньої продукційної монофракції, для якої визначається оптимальна порозність, при цьому параметри псевдозрідженого шару на верхній межі i -тої монофракції є входними для $(i + 1)$ -ї монофракції.

Результати досліджень та їх обговорення. Досліди показали, що розширення псевдозрідженого шару кристалів персульфату амонію внаслідок їх пластинчастої форми відбувається легко і рівномірно. Режим обтікання кристалів із середнім розміром зерен 0,3–0,5 мм відповідає початковій ділянці перехідної області, що характеризується переважним впливом в’язкісних сил і відповідним діапазоном чисел Архімеда $36 < Ar < 1000$.

Під час проведення дослідів у періодичному режимі без введення затравки мимовільна кристалізація солі починалася за температур 28,8–28,5 °С, що відповідає переохолодженню розчину 1,2–1,5 °С. Якщо звертати увагу на те, що під час охолодження 1 кг насиченого розчину на 10 °С від температури 30 °С до температури 20 °С відповідно до рівняння (12) виділяється близько 38 г персульфату амонію, то граничне пересичення розчину, відповідне другій метастабільній границі, дорівнює 5,5–7 г солі/л розчину.

Цей факт дозволяє зробити висновок, що розчини, які містять персульфат амонію і сульфат амонію, є помірно стійкими, що дозволяє їх використовувати в класифікуючих кристалізаторах для отримання крупнокристалічного продукту.

В досліді з безперервним веденням процесу в присутності затравки суміш розчинів переохолоджували в теплообміннику на 0,1 °С нижче температури насичення, що з огляду на об’ємне співвідношення потоків 1 : (50–100) відповідало середньому пересиченню розчину на вході в шар 0,47–0,95 г солі/л розчину та виключало мимовільне виникнення зародків у процесі зростання затравки. При цьому не спостерігалось заростання теплообмінної поверхні інкрустаціями солі, що в

поєднанні з граничним рівнем пересичення розчину, що досягається, свідчить про можливість довготривалої роботи холодильника без заростання труб.

Одержаний продукт являв собою сипучу сіль з чітко вираженою кристалічною решіткою – прозорі кристали пластинчастої прямокутної або ромбовидної форми. Збільшення об’ємної витрати циркулюючого розчину сприяло класифікації кристалів за розмірами, проте це призвело до накопичення дрібних кристалів у верхній частині псевдозрідженого шару та ускладнювало їх зростання. В цілому ж спостерігалось рівномірне зростання затравкових кристалів, при розсіві отриманого продукту на наборі сит між двома суміжними ситами затримувалося 70–85 % загальної маси наважки.

На основі проведених дослідів можна зробити висновок, що в умовах невисокого пересичення розчину і наявності достатньої маси псевдозрідженого шару спостерігається зростання кристалів без помітного зародкоутворення, що дозволяє отримувати крупнокристалічний продукт гарної якості.

У проведених дослідіах з кристалізації персульфату амонію знайдено, що поверхневий коефіцієнт масопередачі, розрахований за рівнянням (10), становив величину 0,08–0,12 кг/(м²·год·о. р. с) залежно від розміру зерен, швидкості руху і пересичення розчину, причому перші дві величини впливають значно більшою мірою, ніж остання. Об’ємний коефіцієнт масопередачі для кристалів персульфату амонію залежно від розміру кристалів і порозності псевдозрідженого шару змінювався в діапазоні 140–180 кг/(м³·год·о. р. с).

Висновки. Отримано такі найважливіші наукові і практичні результати:

1. На основі аналізу відомих конструкцій охолоджувальних кристалізаторів було виявлено, що найбільш доцільними для одержання крупних кристалів персульфату амонію однорідного гранулометричного складу є кристалізатори класифікуючого типу з псевдозрідженим шаром кристалів.

2. Проведено лабораторні дослідження процесу кристалізації персульфату амонію, на основі яких вивчено вплив умов гідродинаміки на масоперенесення в завислому шарі кристалів і одержані дані для проектування кристалізаційної установки з класифікуючим кристалізатором.

На основі одержаних результатів із дослідження процесу кристалізації персульфату амонію в псевдозрідженому шарі передбачається створення інженерної методики розрахунку охолоджувальних класифікуючих кристалізаторів, розроблення технічної документації дослідно-промислової кристалізаційної установки для одержання класифікованого крупнокристалічного персульфату амонію з подальшим впровадженням результатів цієї роботи у виробництво.

Список використаних джерел

- [1] *Handbook of Industrial Crystallization*, 3rd ed., Allan S. Myerson, Massachusetts Institute of Technology, Deniz Erdemir, Bristol-Myers Squibb, USA, Alfred Y. Lee, Merck & Co., Inc., Eds. Cambridge University Press, 2019.
doi: 10.1017/9781139026949.
- [2] S. Y. Misyura, and V. S. Morozov, "Crystallization of salt solutions on surface of droplet and layer", *J. Eng. Thermophys.*, no. 28, pp. 381-391, 2019.
doi: 10.1134/S1810232819030081.
- [3] D. A. Weingaertner, S. Lynn, and D. N. Hanson, "Extractive crystallization of salts from concentrated aqueous solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, iss. 3, pp. 490-501, 1991.
doi: 10.1021/ie00051a009.
- [4] H. Svanoe, "Krystal" classifying crystallizer", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 32, iss. 5, pp. 636-639, 1940.
doi: 10.1021/ie50365a011.
- [5] J. W. Mullin, "Crystallizer design and operation", in *Industrial Crystallization*, J. W. Mullin, Ed. Springer, Boston, MA., pp. 291-302, 1976.
doi: 10.1007/978-1-4615-7258-9_28.
- [6] C. D. Han, and R. Shinnar, "The steady state behavior of crystallizers with classified product removal", *AIChE Journal*, vol. 14, iss. 4, pp. 612-619, 1968.
doi: 10.1002/aic.690140413.
- [7] A. P. Vragov, "Simulating and designing cylinder-cone classifying crystallizers", *Chem. Petrol Eng.*, no. 35, pp. 189-198, 1999.
doi: 10.1007/BF02368679.
- [8] C. Frances, B. Biscans, and C. Laguerie, "Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer effects of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate", *Chem. Eng. Science*, vol. 49, iss. 19, pp. 3269-3276, 1994.
doi: 10.1016/0009-2509(94)00135-9.
- [9] E. Temmel, J. Gänsch, A. Seidel-Morgenstern, and H. Lorenz, "Systematic investigations on continuous fluidized bed crystallization for chiral separation", *Crystals*, vol. 10, no. 394, 2020.
doi: 10.3390/cryst10050394.
- [10] K. Shimamura, T. Tanaka, Y. Miura, and H. Ishikawa, "Development of a high-efficiency phosphorus recovery method using a fluidized-bed crystallized phosphorus removal system", *Water Science and Technology*, vol. 48, no. 1, pp. 163-170, 2003.
- [11] D. Binev, A. Seidel-Morgenstern, and H. Lorenz, "Continuous separation of isomers in fluidized bed crystallizers", *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 3, pp. 1409-1419, 2016.
doi: 10.1021/acs.cgd.5b01513.
- [12] C. Y. Tai, Ch.-Yu Chen, and J.-F. Wu, "Crystal dissolution and growth in a lean fluidized bed crystallizer", *Chem. Eng. Communications*, vol. 56, iss. 1-6, pp. 329-340, 1987.
doi: 10.1080/00986448708911953.
- [13] D. Zheng, W. Zou, J. Yan et al., "Coupling of contact nucleation kinetics with breakage model for crystallization of sodium chloride crystal in fluidized bed crystallizer", *Journal of Chemistry*, vol. 2019, pp. 1-11, 2019.
doi: 10.1155/2019/2150560.
- [14] C. Y. Taia, P. C. Chenb, and T. M. Tsao, "Growth kinetics of CaF₂ in a pH-stat fluidized-bed crystallizer", *Journal of Crystal Growth*, vol. 290, iss. 2, pp. 576-584, 2006.
doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.036.
- [15] C. Bartscha, V. Wiedmeyer, Z. Lakdawala et al., "Stochastic-deterministic population balance modeling and simulation of a fluidized bed crystallizer experiment", *Chem. Eng. Science*, vol. 208, no. 115102, 2019.
doi: 10.1016/j.ces.2019.07.020.
- [16] Я. Е. Михайловський, "Динаміка процесу кристалізації в циліндроконічному класифікуючому кристалізаторі", автореф. канд. техн. наук, спец. 05.05.13 – машини та апарати хімічних виробництв, Вид-во СумДУ, Суми, 1999.
- [17] *Псевдооживление*, И. Дэвидсон и Д. Харрисон, Ред. Москва, Россия: Химия, 1974.
- [18] А. П. Врагов, *Проектирование и расчет кристаллизационных установок с клас-*

сифицирующими кристаллизаторами. Киев, Украина: УМК ВО, 1988.

- [19] А. П. Врагов, *Журн. прикл. химии*, т. 60, № 9, с. 2007-2019, 1987.

References

- [1] *Handbook of Industrial Crystallization*, 3rd ed., Allan S. Myerson, Massachusetts Institute of Technology, Deniz Erdemir, Bristol-Myers Squibb, USA, Alfred Y. Lee, Merck & Co., Inc., Eds. Cambridge University Press, 2019.
doi: 10.1017/9781139026949.
- [2] S. Y. Misyura, and V. S. Morozov, "Crystallization of salt solutions on surface of droplet and layer", *J. Eng. Thermophys.*, no. 28, pp. 381-391, 2019.
doi: 10.1134/S1810232819030081.
- [3] D. A. Weingaertner, S. Lynn, and D. N. Hanson, "Extractive crystallization of salts from concentrated aqueous solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, iss. 3, pp. 490-501, 1991.
doi: 10.1021/ie00051a009.
- [4] H. Svano, "Krystal" classifying crystallizer", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 32, iss. 5, pp. 636-639, 1940.
doi: 10.1021/ie50365a011.
- [5] J. W. Mullin, "Crystallizer design and operation", in *Industrial Crystallization*, J. W. Mullin, Ed. Springer, Boston, MA., pp. 291-302, 1976.
doi: 10.1007/978-1-4615-7258-9_28.
- [6] C. D. Han, and R. Shinnar, "The steady state behavior of crystallizers with classified product removal", *AIChE Journal*, vol. 14, iss. 4, pp. 612-619, 1968.
doi: 10.1002/aic.690140413.
- [7] A. P. Vragov, "Simulating and designing cylinder-cone classifying crystallizers", *Chem. Petrol Eng.*, no. 35, pp. 189-198, 1999.
doi: 10.1007/BF02368679.
- [8] C. Frances, B. Biscans, and C. Laguerie, "Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer effects of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate", *Chem. Eng. Science*, vol. 49, iss. 19, pp. 3269-3276, 1994.
doi: 10.1016/0009-2509(94)00135-9.
- [9] E. Temmel, J. Gänsch, A. Seidel-Morgenstern, and H. Lorenz, "Systematic investigations on continuous fluidized bed crystallization for chiral separation", *Crystals*, vol. 10, no. 394, 2020.
doi: 10.3390/cryst10050394.
- [10] K. Shimamura, T. Tanaka, Y. Miura, and H. Ishikawa, "Development of a high-efficiency phosphorus recovery method using a fluidized-bed crystallized phosphorus removal system", *Water Science and Technology*, vol. 48, no. 1, pp. 163-170, 2003.
- [11] D. Binev, A. Seidel-Morgenstern, and H. Lorenz, "Continuous separation of isomers in fluidized bed crystallizers", *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 3, pp. 1409-1419, 2016.
doi: 10.1021/acs.cgd.5b01513.
- [12] C. Y. Tai, Ch.-Yu Chen, and J.-F. Wu, "Crystal dissolution and growth in a lean fluidized bed crystallizer", *Chem. Eng. Communications*, vol. 56, iss. 1-6, pp. 329-340, 1987.
doi: 10.1080/00986448708911953.
- [13] D. Zheng, W. Zou, J. Yan et al., "Coupling of contact nucleation kinetics with breakage model for crystallization of sodium chloride crystal in fluidized bed crystallizer", *Journal of Chemistry*, vol. 2019, pp. 1-11, 2019.
doi: 10.1155/2019/2150560.
- [14] C. Y. Taia, P. C. Chenb, and T. M. Tsao, "Growth kinetics of CaF₂ in a pH-stat fluidized-bed crystallizer", *Journal of Crystal Growth*, vol. 290, iss. 2, pp. 576-584, 2006.
doi: 10.1016/j.jcrysgr.2006.02.036.
- [15] C. Bartscha, V. Wiedmeyer, Z. Lakdawala et al., "Stochastic-deterministic population balance modeling and simulation of a fluidized bed crystallizer experiment", *Chem. Eng. Science*, vol. 208, no. 115102, 2019.
doi: 10.1016/j.ces.2019.07.020.
- [16] Ja. E. Mikhajlovskiy, "Dynamics of the crystallization process in a cylindroconical classifying crystallizer", Ph.D. thesis, Vyd-vo SumDU, Sumy, 1999 [in Ukrainian].
- [17] *Fluidization*, J. F. Davidson, and D. Harrison, Eds, Moscow, Russia: Khimiia, 1974 [in Russian].
- [18] A. P. Vragov, *Design and calculation of crystallization plants with classifying molds*. Kiev, Ukraine: УМК ВО, 1988 [in Russian].
- [19] A. P. Vragov, *Zhurn. prykl. khimiyi*, vol. 60, no. 9, pp. 2007-2019, 1987 [in Russian].

Ja. E. Mykhajlovskiy, *Ph. D., Associate Professor*,
e-mail: y.mykhailovskyi@pohnp.sumdu.edu.ua

M. P. Yukhymenko, *Ph. D., Associate Professor*,
e-mail: m.yukhymenko@pohnp.sumdu.edu.ua

R. O. Ostroga, *Ph. D., Associate Professor*
e-mail: r.ostroga@pohnp.sumdu.edu.ua

Sumy State University

Rymskoho-Korsakova st., 2, Sumy, 40007, Ukraine

COOLING CRYSTALLIZATION OF AMMONIUM PERSULFATE IN A CRYSTALLIZER WITH A PSEUDO-FLUIDIZED LAYER

The expediency of using classifying crystallizers for obtaining a coarse-crystalline product with a homogeneous granulometric composition is substantiated. At the same time, it is noted that in this type of crystallization equipment, under conditions of controlled supersaturation, along with the process of crystal growth in the upward flow of the solution, their hydraulic classification by size takes place.

Based on the literature analysis, the purpose and tasks of this work, which consist in conducting experimental studies and identifying the main factors affecting the process of crystallization of ammonium persulfate in a fluidized bed, as well as in developing a method for calculating the cooling classifying crystallizer in the production of ammonium persulfate, are formulated.

The method of mathematical processing of experimental results, which is based on a dynamic model of the hydroclassification process and crystal growth in a cylindroconical classifying crystallizer, is described. At the same time, it is proposed to consider the entire volume of the fluidized bed of crystals divided into a finite number of narrow monofractions, each of which is characterized by certain hydrodynamic and mass transfer parameters.

The results of experimental studies and their mathematical processing according to the appropriate method present the determination of the main characteristics of the process of crystallization of ammonium persulfate in a fluidized bed, namely: the average equivalent diameter of the monofraction and polydisperse mixture of crystals, the local porosity of the fluidized bed of crystals, the speed of movement of the solution in the local free section of the crystal grower and the speed of free precipitation of crystals, the average supersaturation of the solution in the fluidized bed, the average and local surface and volume mass transfer coefficients, the expected yield of crystals upon complete removal of the supersaturation of the solution, as well as the average size of the resulting crystals.

During the discussion of the research results, it was noted that solutions of ammonium persulfate and ammonium sulfate are moderately stable, which, under the conditions of low controlled supersaturation of the solution and the presence of a sufficient mass of the fluidized bed, allows them to be used in classifying crystallizers to obtain a large-crystalline classified product of good quality.

Keywords: *classifying crystallizer, crystals, solution supersaturation, hydroclassification; mass transfer.*

Стаття надійшла 16.02.2023

Прийнято 14.03.2023