



KRISTALISASI

Pertemuan 11 Operasi Perpindahan Kalor

Sub CMPK

Mahasiswa mampu memahami konsep dasar proses kristalisasi; dapat menjelaskan cara kerja peralatan kristalisasi

Indikator Pencapaian Kompetensi

Mahasiswa mampu menjelaskan tentang kelarutan, proses terbentuknya kristal dengan metode pemanasan/ pendinginan dan peralatan kristalisasi



KONSEP DASAR KRISTALISASI

DEFINISI

- ❖ **Kristal adalah** suatu padatan dimana molekul atom, atau ion penyusunnya tersusun dalam suatu pola tertentu.
- ❖ Suatu kristal mempunyai jumlah muka (crystal faces) tertentu dengan sudut antar muka (interfacial angle) yang tertentu pula. Kristal dapat tumbuh menjadi berbagai macam bentuk dengan tetap mempertahankan jumlah muka, dan sudut antar muka yang sama. Hal ini sering diistilahkan sebagai **crystal habit**.

DEFINISI

❖ **KRISTALISASI ADALAH** SUATU UNIT OPERASI TEKNIK KIMIA DIMANA SENYAWA KIMIA DILARUTKAN DALAM SUATU PELARUT (SOLVENT) DAN PADA KONDISI TERTENTU AKAN TERPRESIPITASI DAN TERPISAH DI ANTARA FASA.

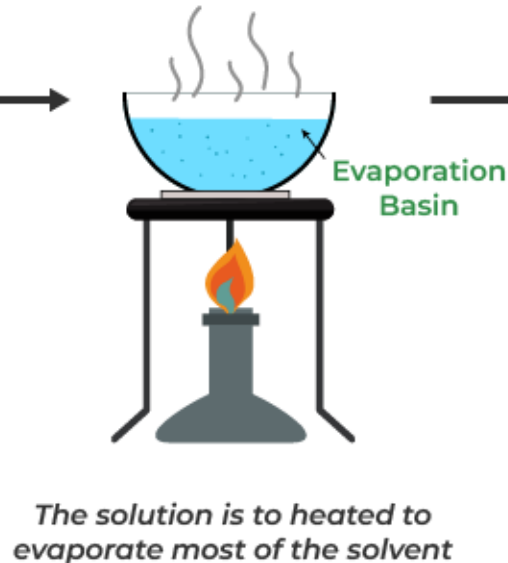
❖ **KRISTALISASI ADALAH** suatu pembentukan partikel padatan didalam sebuah fasa homogen. pembentukan partikel padatan dapat terjadi dari fasa uap, seperti pada proses pembentukan kristal salju atau sebagai pemadatan suatu cairan pada titik lelehnya atau sebagai kristalisasi dalam suatu larutan (cair).

Crystallization

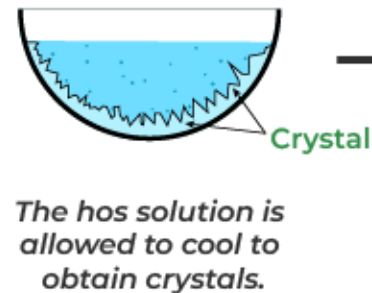
Step 1



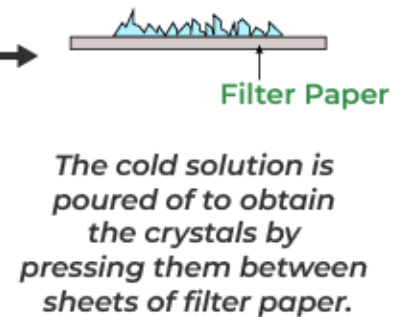
Step 2



Step 3



Step 4



SYARAT –SYARAT KRISTALISASI

PADA ALAT KRISTALISASI TERJADI :

⇒ PEMISAHAN PADAT-CAIR DIMANA TERJADI TRANSFER MASSA SOLUTE DARI LARUTAN KE PADATAN.

⇒ PARTIKEL PADATAN TERBENTUK DARI SUATU FASE HOMOGEN (LARUTAN).

Syarat-syarat kristalisasi dapat terjadi yaitu

- kelarutan berkurang ketika suhu diturunkan
- larutan dalam keadaan jenuh sehingga pelarut sudah tidak mampu melarutkan zat terlarut
- Pelarut yang digunakan mempunyai titik didih yang lebih rendah agar mempermudah proses pengeringan, dan pelarut harus inert agar tidak bereaksi dengan zat yang dimurnikan

Pertumbuhan Kristal

Pertumbuhan kristal adalah bertambah besarnya ukuran kristal. Banyak senyawa memiliki kemampuan untuk mengkristal dengan beberapa memiliki struktur kristal yang berbeda, sebuah fenomena yang disebut polimorfisme. Polimorf tertentu dapat bersifat metastabil, yang berarti bahwa meskipun tidak dalam kesetimbangan termodinamika, mereka stabil secara kinetik dan memerlukan sejumlah masukan energi untuk memulai perubahan ke fase kesetimbangan.

DEFINISI

Nukleasi adalah pembentukan inti-inti kristal baru.

Nukleasi dapat dibagi menjadi dua jenis berdasarkan pembentukannya, yaitu nukleasi primer dan nukleasi sekunder ;

1. **Nukleasi primer** terjadi dalam sistem yang belum terdapat kandungan kristal sama sekali. Nukleasi primer yang terjadi secara spontan disebabkan tercapainya supersaturasi disebut nukleasi homogen, sedang nukleasi primer yang terjadi karena induksi partikel lain disebut nukleasi heterogen.

2. **Nukleasi sekunder**, merupakan nukleasi yang terjadi karena induksi dari kristal yang sudah terkandung dalam larutan induk. Selain dikarenakan kontak dengan sesama partikel kristal, nukleasi sekunder dapat terjadi disebabkan oleh tumbukan kristal dengan dinding crystallizer dan agitator, maupun shear stress fluida.

DEFINISI

Nukleasi adalah pembentukan inti-inti kristal baru.

Nukleasi dapat dibagi menjadi dua jenis berdasarkan pembentukannya, yaitu nukleasi primer dan nukleasi sekunder ;

1. **Nukleasi primer** terjadi dalam sistem yang belum terdapat kandungan kristal sama sekali. Nukleasi primer yang terjadi secara spontan disebabkan tercapainya supersaturasi disebut nukleasi homogen, sedang nukleasi primer yang terjadi karena induksi partikel lain disebut nukleasi heterogen.

2. **Nukleasi sekunder**, merupakan nukleasi yang terjadi karena induksi dari kristal yang sudah terkandung dalam larutan induk. Selain dikarenakan kontak dengan sesama partikel kristal, nukleasi sekunder dapat terjadi disebabkan oleh tumbukan kristal dengan dinding crystallizer dan agitator, maupun shear stress fluida.

Faktor-faktor yang mempengaruhi pertumbuhan kristal

1. Temperatur

Pertumbuhan kristal pada temperatur tinggi dikontrol oleh difusi (diffusion controlled), sedang pada temperatur rendah dikontrol oleh surface integration .

2. Ukuran kristal

Umumnya kecepatan pertumbuhan pada kristal yang berukuran kecil lebih tinggi daripada kecepatan pertumbuhan pada kristal berukuran besar. Pada pertumbuhan yang dipengaruhi difusi, semakin besar partikel, semakin rendah kecepatannya.

Faktor-faktor yang mempengaruhi pertumbuhan kristal

3. Impurities atau ketidakmurnian dalam kristalisasi tidak melulu pengotor. Impurities bisa jadi zat (ketiga) yang sengaja ditambahkan dalam suatu larutan induk. Impurities dapat teradsorpsi pada permukaan tertentu dari kristal kemudian menghambat pertumbuhan dari permukaan itu. Impurities seperti inilah yang menyebabkan morfologi kristal dapat berubah menjadi seperti jarum maupun pipih seperti piringan.

Solubilitas (Kelarutan)

- Kelarutan adalah jumlah zat terlarut yang dibutuhkan untuk membentuk larutan jenuh pada suhu tertentu dan jumlah pelarut tertentu. Kelarutan diacu dalam dalam 2 istilah, yaitu larutan jenuh, dan larutan tak jenuh.
- Larutan jenuh adalah larutan yang mengandung lebih dari jumlah maksimum zat terlarut daripada larutan jenuh pada kondisi yang sama.
- Pada proses kristalisasi, kondisi yang dibutuhkan adalah lewat jenuh (contoh: garam)

Solubilitas (Kelarutan)

- Untuk membentuk Kristal, fase cairan (liquid) harus melewati kondisi kesetimbangan dan menjadi lewat jenuh (untuk larutan) atau kondisi lewat dingin (untuk lelehan)
- Kondisi tersebut dapat tercapai melalui pendinginan dibawah titik leleh suatu komponen (contoh: air) atau melalui penambahan sehingga dicapai kondisi lewat jenuh (contoh: garam dan gula)

SUPERSATURASI

- ❖ Supersaturasi merupakan suatu kondisi dimana konsentrasi padatan (solute) dalam suatu larutan melebihi konsentrasi jenuh larutan tersebut, maka pada kondisi inilah kristal pertama kali terbentuk
- ❖ Supersaturasi adalah keadaan dimana larutan mengandung konsentrasi padatan terlarut yang lebih tinggi daripada konsentrasi kesetimbangan (jenuh).

SUPERSATURASI

❖ Kondisi supersaturasi dapat dicapai dengan beberapa cara :

- 1) penurunan suhu (dilakukan jika harga kelarutan berubah cukup signifikan ketika suhu larutan diubah).
- 2) penguapan (dilakukan jika ketergantungan kelarutan terhadap suhu kecil, biasanya larutan sangat larut (very soluble)).
- 3) penambahan komponen ketiga (salting).

❖ Kondisi supersaturasi yang tidak terlalu tinggi, lebih cenderung terjadi pembesaran kristal daripada terjadi nukleasi.

❖ Kondisi supersaturasi yang tinggi akan mendorong adanya nukleasi. Pengadukan, mechanical shock, friksi dan tekanan ekstrem dapat menginduksi nukleasi. Nukleasi juga dipengaruhi oleh temperatur, bibit, dan impurities.

RUMUS

Bila c adalah konsentrasi lewat jenuh (supersaturasi) dan c^* adalah konsentrasi kesetimbangan (jenuh), driving force supersaturasi (Δc), dan derajat supersaturasi (S) didefinisikan sebagai berikut

$$\Delta c = c - c^*$$

$$S = \frac{\Delta c}{c^*}$$

SUPERSATURASI

- ❖ Kondisi supersaturasi yang tidak terlalu tinggi, lebih cenderung terjadi pembesaran kristal daripada terjadi nukleasi.
- ❖ Kondisi supersaturasi yang tinggi akan mendorong adanya nukleasi. Pengadukan, mechanical shock, friksi dan tekanan ekstrem dapat menginduksi nukleasi. Nukleasi juga dipengaruhi oleh temperatur, bibit, dan impurities.

PERBEDAAN KRISTALISASI DENGAN PENGUAPAN (VAPORISASI)

Kristalisasi	Penguapan
Kristalisasi adalah proses pembentukan kristal padat yang mengendap dari larutan, mencair, atau lebih jarang lagi, mengendap langsung dari gas.	Penguapan adalah jenis penguapan suatu cairan yang terjadi hanya pada permukaan cairan.
Digunakan ketika padatan terlarut tidak terurai setelah pemanasan kuat	Digunakan ketika padatan terlarut mengandung air kristal.
Padatan murni dikumpulkan dalam bentuk kristal.	Kotoran terlarut apa pun juga mungkin ada setelah penguapan.
Contoh : Pembentukan kristal Natrium Karbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	Contoh: Air laut menguap dan membentuk awan.

Metode Kristalisasi

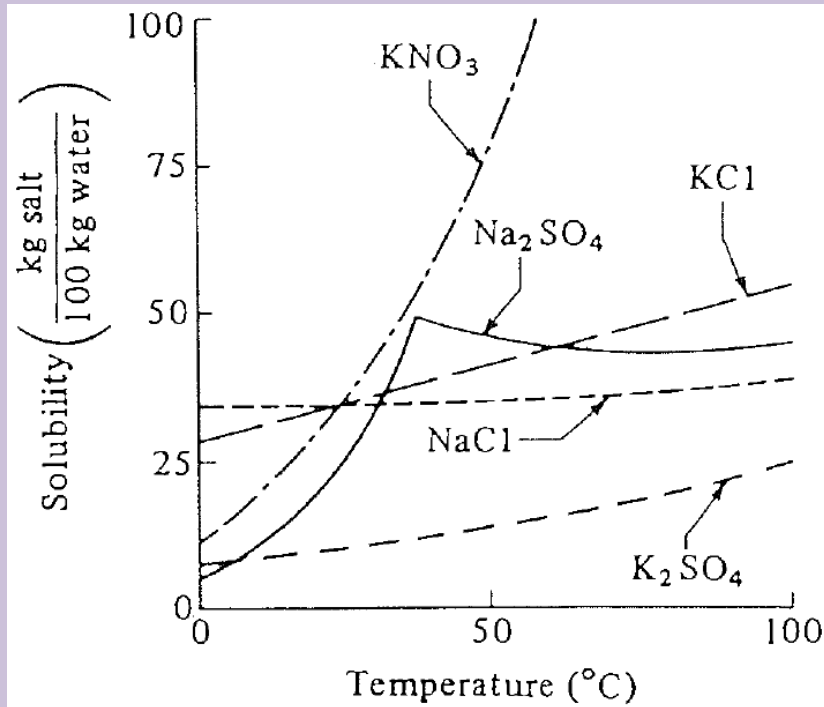
Proses Kristalisasi dapat terjadi melalui tiga cara berbeda, yaitu:

1. Kristalisasi Pendinginan (Cooling crystallization)
2. Kristalisasi Penguapan (Evaporative crystallization)
3. Kristalisasi Reaktif (Reactive crystallization)

Kristalisasi Pendinginan (Cooling crystallization)

Pada saat suhu larutan turun, komponen zat yang memiliki titik beku lebih tinggi akan membeku terlebih dahulu, sementara zat lain masih larut sehingga keduanya dapat dipisahkan dengan cara penyaringan. Zat lain akan turun bersama pelarut sebagai filtrat, sedangkan zat padat tetap tinggal di atas saringan sebagai residu.

Kristalisasi Penguapan (Evaporative crystallization)



- Bekerja dengan cara menguapkan pelarut sehingga rasio solut dengan pelarut menjadi lebih besar
- Jumlah pelarut menjadi lebih sedikit sehingga larutan yang sebelumnya jenuh menjadi lewat jenuh, mendorong terjadinya kristalisasi
- Contoh: NaCl, ammonium sulfat, asam tereftalat

Perbandingan & Metode Kristalisasi Lainnya

Metode	Proses	Contoh
Pendinginan	Pengurangan temperatur hingga solubilitas di atas kurva solubilitas	Kalium nitrat, ammonium nitrat, sukrosa
Evaporasi	Pengurangan pelarut (solvent) sehingga larutan menjadi lewat jenuh	Natrium klorida, ammonium sulfat, asam tereftalat
Pendinginan Vakum	Kombinasi pendinginan dan evaporasi	Ammonium sulfat, natrium sulfat, kalium klorida, urea, asam adipic, natrium klorat
Pengenceran	Penambahan pelarut jenis lain dengan kurva solubilitas yang lebih rendah	Protein, farmasi, pewarna, intermediet
Reaksi	Pembentukan kristal solut dengan reaksi	Ammonium sulfat, natrium perborat, natrium dikromat, kalsium sulfat, ammonium fosfat

Klasifikasi Kristaliser

Klasifikasi alat dalam membuat kondisi supersaturasi:

1. Mendinginkan larutan tanpa penguapan.
 - Contoh : *tank and batch type*
 - berlaku bagi padatan yang mempunyai kurva kelarutan menurun dg tajam terhadap suhu
2. Menguapkan solven dengan sedikit atau tanpa pendinginan.
 - Contoh: rangkaian evaporator-kristaliser dan *crystalizing evaporator*
 - berlaku bagi padatan yang mempunyai kurva kurva solubility berubah sedikit terhadap suhu

3. Kombinasi pendinginan dan evaporasi dalam *adibatic evaporator vacuum crystalizer*.

- Contoh : *vacuum crystalizer*
- berlaku bagi padatan yang mempunyai kurva kelarutan berubah sedikit terhadap suhu

- *Adibatic evaporator vacuum crystalizer* : larutan panas dimasukkan ke dalam sistem vakum, solven mengalami flash atau penguapan dan larutan menjadi dingin secara adiabatik

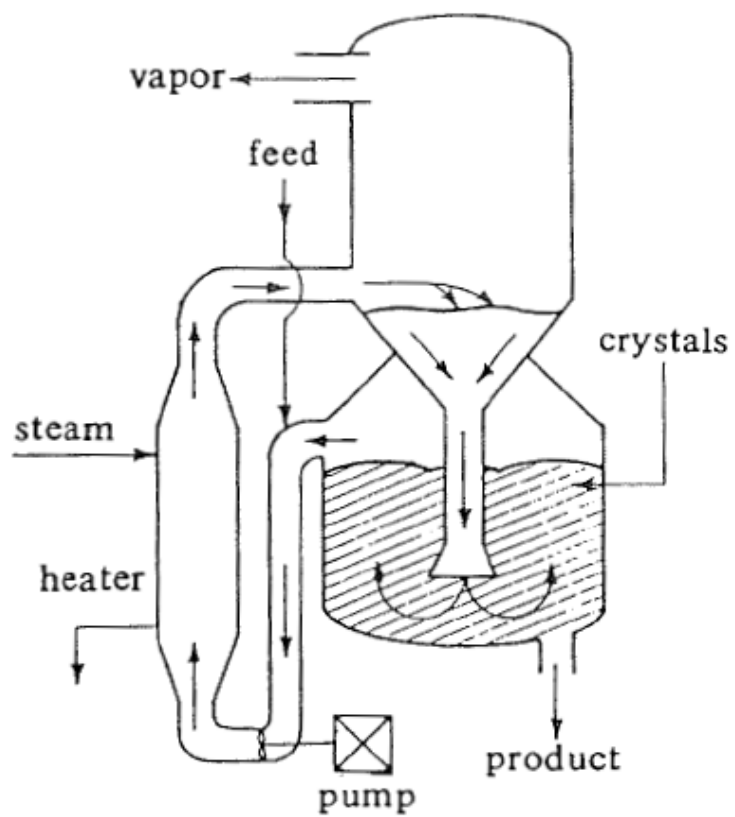
- Klasifikasi lain : peralatan crystallizer untuk suspensi kristal yang tumbuh
 - Suspensi diagitasi dalam tangki
 - Suspensi disirkulasi melalui *heat exchanger*
 - Suspensi disirkulasi dalam *scrapped surface HE*

Circulating magma method:

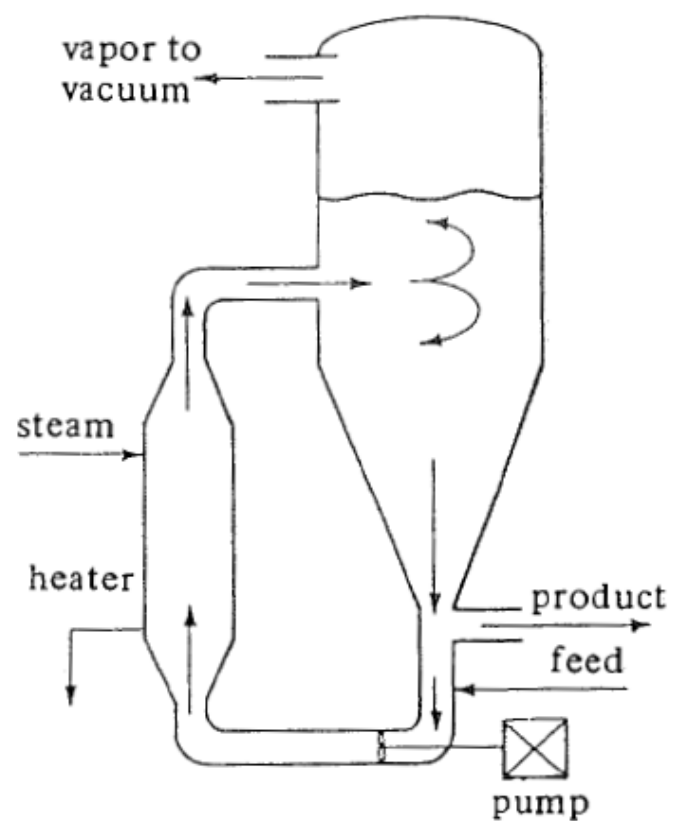
- *Supersaturated liquid* berkontak dengan kristal yang tumbuh, magma dari kristal dan larutan supersaturated disirkulasi tanpa pemisahan padatan dari cairannya.
- Kristalisasi dan supersaturasi terjadi bersamaan
- Contoh : Mixed-Suspension, Mixed-Product-Removal Crystallizers

Circulating liquid method:

- larutan supersaturated dilewatkan dalam fluidized bed dari kristal



(a)

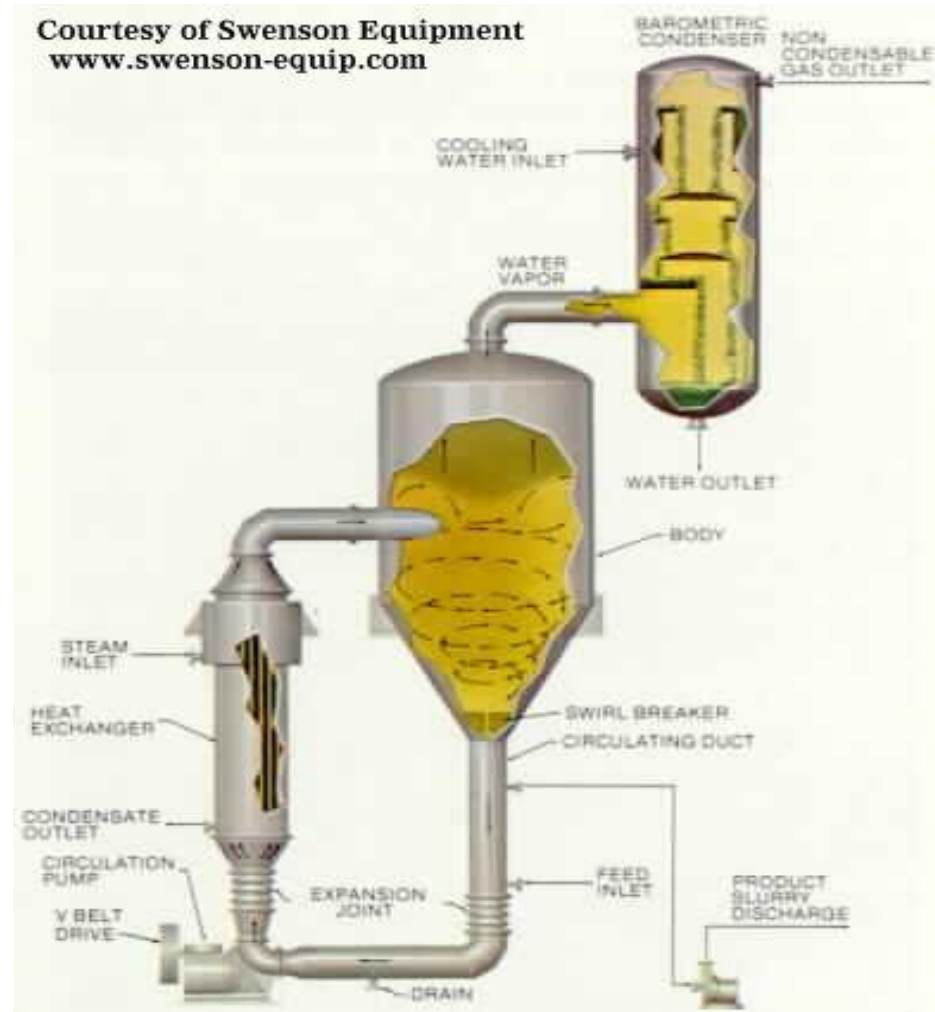


(b)

FIGURE 12.11-3. Types of crystallizers: (a) circulating-liquid evaporator-crystallizer, (b) circulating-magma vacuum crystallizer.

Forced Circulating Liquid Evaporator-Crystallizer

- Kristaliser jenis ini mengkombinasikan antara pendinginan dan evaporasi untuk mencapai kondisi supersaturasi (larutan lewat jenuh).
- Lihat video:
- <https://www.youtube.com/watch?v=7cNHecFHHT4>



Forced Circulating Liquid Evaporator-Crystallizer

- Pada gambar, terlihat bahwa umpan berupa larutan induk terlebih dahulu dilewatkan melalui sebuah *Heat Exchangers* untuk dipanaskan.
- *Heat exchangers* tersebut berada di dalam evaporator.
- Di dalam evaporator terjadi *flash evaporation* yaitu: terjadi pengurangan jumlah atau kandungan pelarut dan terjadi peningkatan konsentrasi zat terlarut.

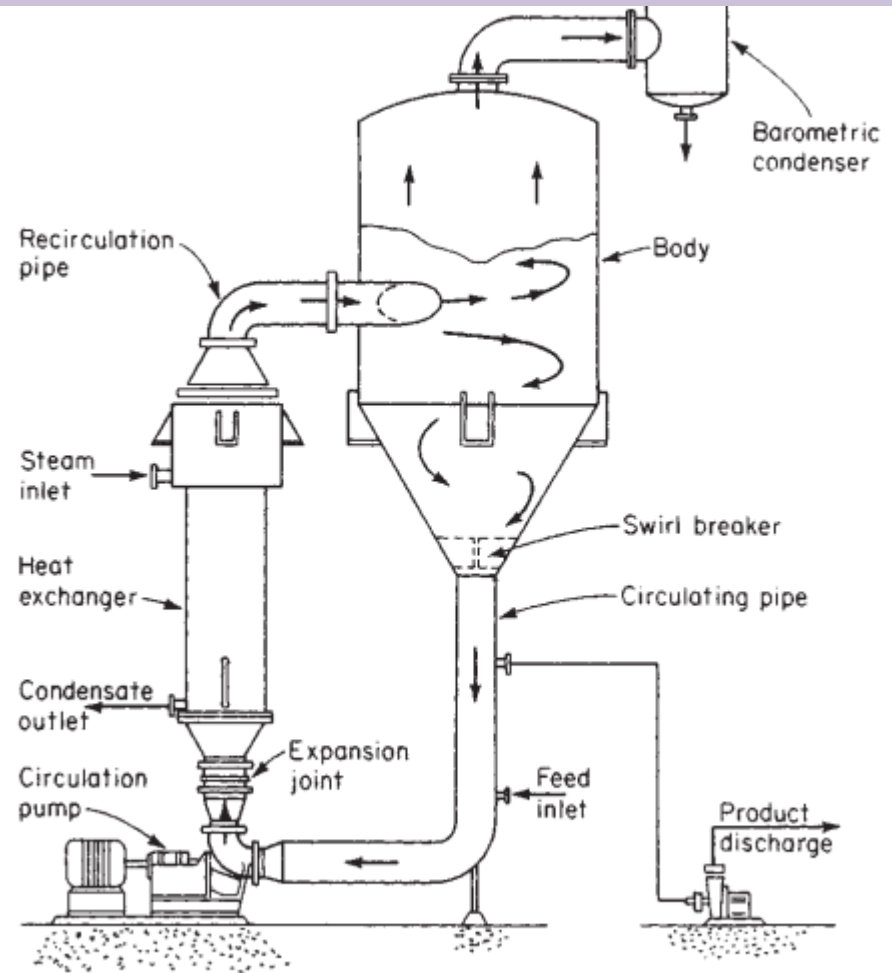


FIG. 18-64 Forced-circulation (evaporative) crystallizer. (Swenson Process Equipment, Inc.)

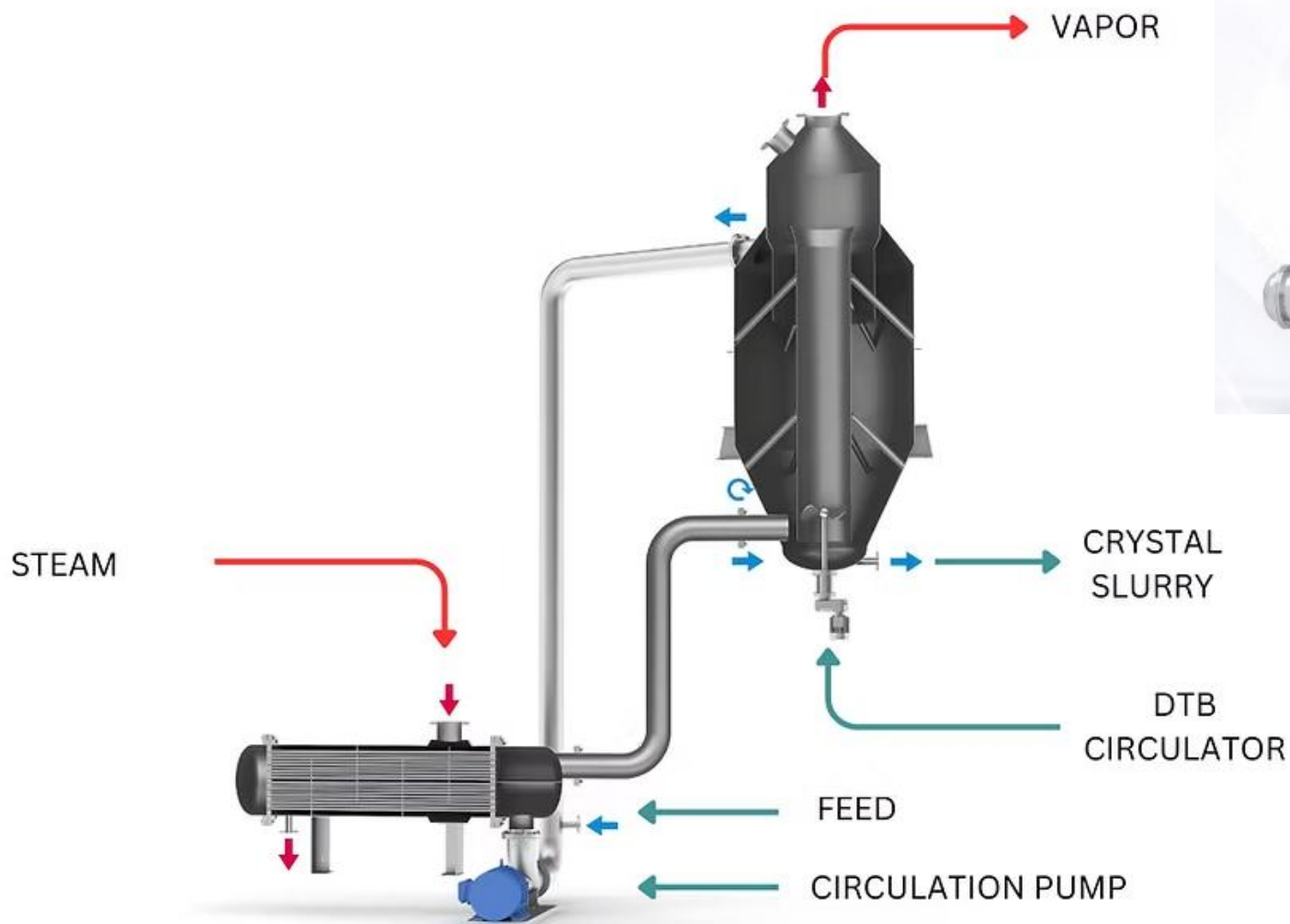
Forced Circulating Liquid Evaporator-Crystallizer

- Kondisi larutan sudah lewat jenuh atau supersaturasi, kemudian dialirkan menuju badan *crystallizer* untuk diperoleh padatan berupa kristal.
- Terjadi mekanisme kristalisasi yaitu **nukleasi** dan **pertumbuhan kristal**.
- Produk kristal dapat diambil sebagai hasil pada bagian bawah crystallizer.
- Namun, tidak semua cairan induk berubah menjadi padatan Kristal → proses recycle hasil kristalisasi dalam pipa sirkulasi (*circulating pipe*).

Draft-Tube-Baffle (DTB) Crystallizer

- Sirkulasi mekanis sangat memengaruhi tingkat nukleasi di dalam *crystallizer* → penggunaan tabung sirkulasi di dalam *body crystallizer*.
- Suspensi Kristal diatur oleh propeller (baling-baling) yang mengarahkan slurry ke permukaan cairan → sehingga mencegah padatan dari pembentukan zona supersaturasi dengan cepat.
- Pada baling-baling, larutan panas dicampur dengan slurry resirkulasi.
- Penghancuran partikel halus dilakukan dalam settling zone, memanfaatkan sirkulasi dengan suhu panas. Partikel kasar akan turun dengan gaya gravitasi.
- Produk dapat berupa Kristal berukuran besar.

Draft Tube Baffle (DTB) crystallizer



DTB crystallizer

- Untuk produksi kristal dengan ukuran $< 2,6$ mm seperti ammonium sulfate, potassium chloride KCl dan diammonium phosphate.



Batch Crystallization

- Dalam setiap proses *batch*, operasi dilakukan dengan mengisi crystallizer dengan larutan pekat atau hampir jenuh.
- Pembuatan kondisi jenuh dengan cara pendinginan atau menguapkan pelarut.
- Pembibitan pembibitan dengan cara injeksi benih kristal **atau** dengan memungkinkan terjadinya nukleasi homogen.
- Mencapai suhu akhir dan konsentrasi larutan induk dengan beberapa cara pengendalian.
- Menghentikan siklus dan produk kristal sehingga dapat dilakukan proses selanjutnya, biasanya meliputi sentrifugasi, filtrasi, dan/atau pengeringan.

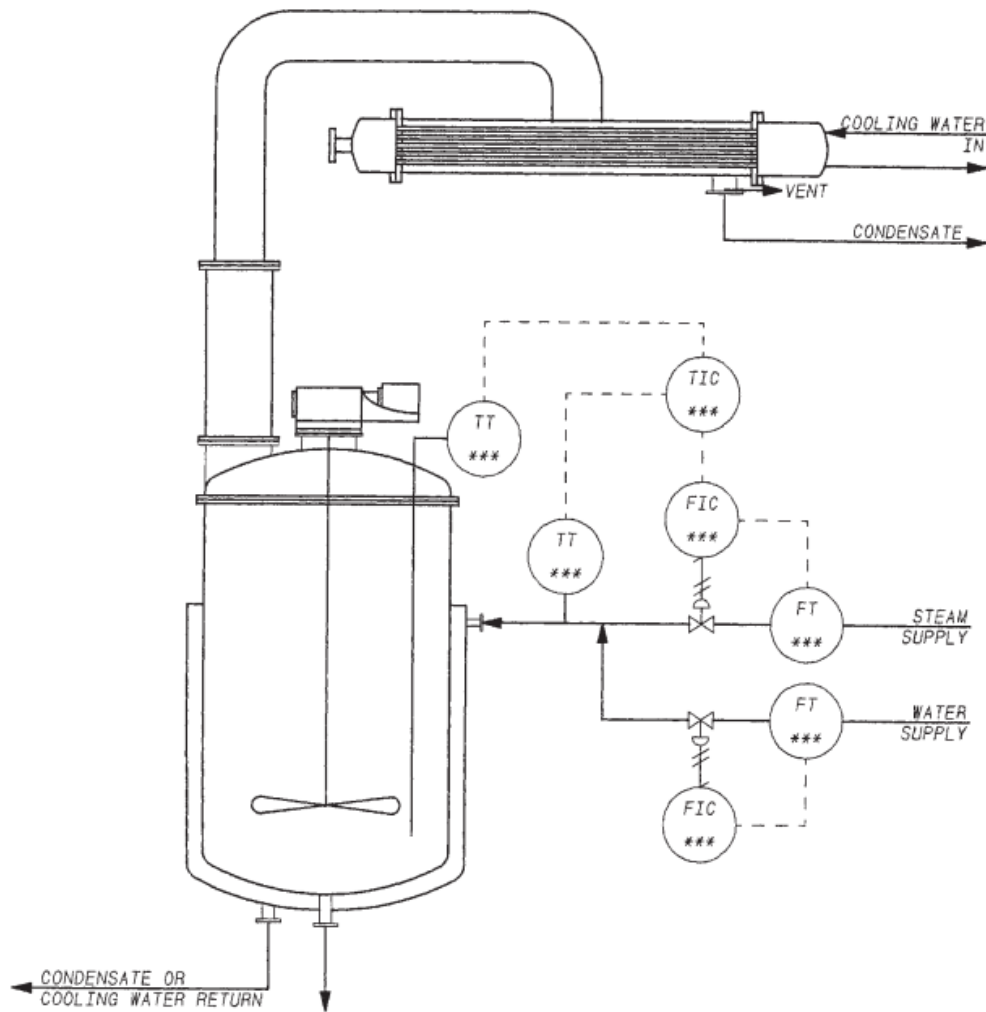
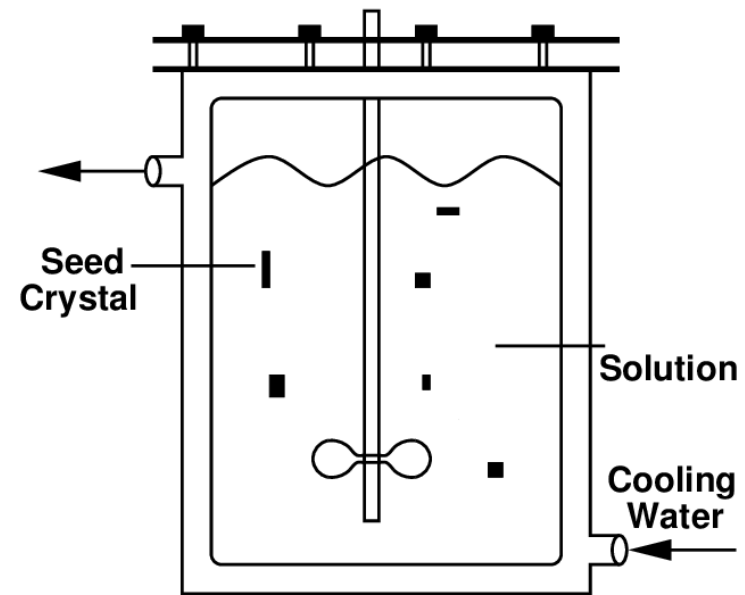


FIG. 18-72 Typical agitated batch crystallizer. (Svenson Process Equipment, Inc.)



Lihat video

https://www.youtube.com/watch?v=Ecqv9KV_t7A

Oslo surface-cooled crystallizer

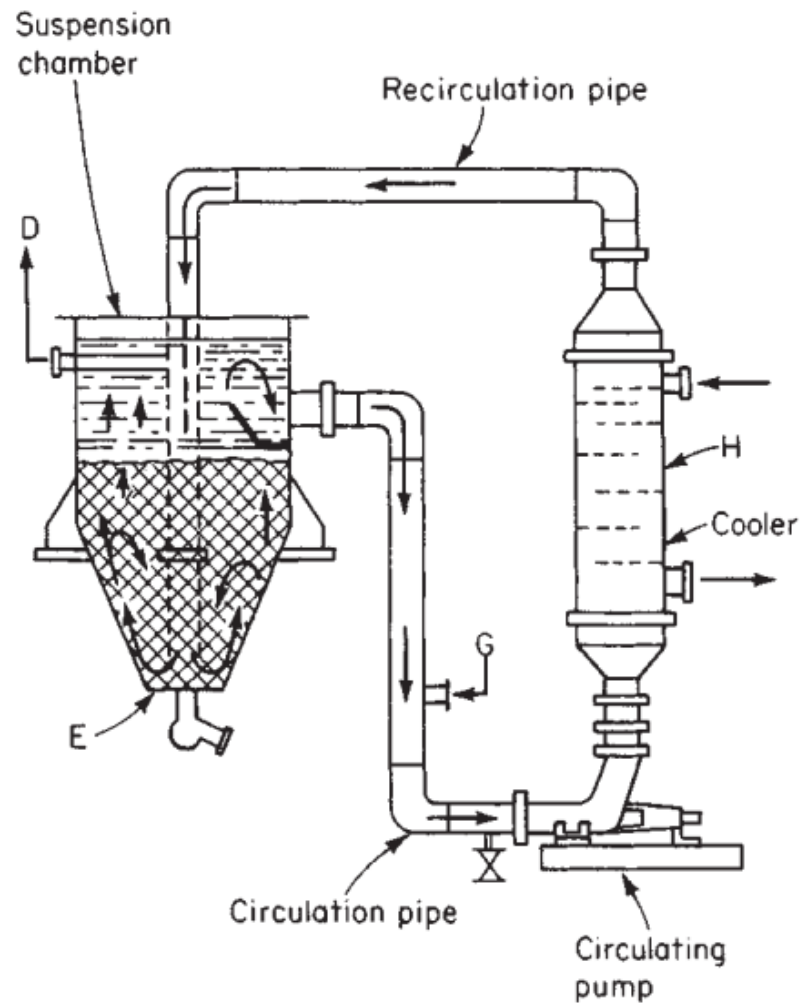


FIG. 18-71 OSLO surface-cooled crystallizer.

- Supersaturasi cairan dibentuk dengan pendinginan dalam *cooler* H.
- Cairan super jenuh ini dikontakkan dengan suspensi kristal di *suspension chamber* E.
- Di bagian atas, aliran cairan induk D dibuang untuk untuk menghilangkan partikel halus.
- Kristal halus yang diambil dari bagian atas dihancurkan, sehingga mengurangi jumlah keseluruhan kristal dalam sistem, dan meningkatkan ukuran partikel kristal produk yang tersisa.

Oslo evaporative crystallizer

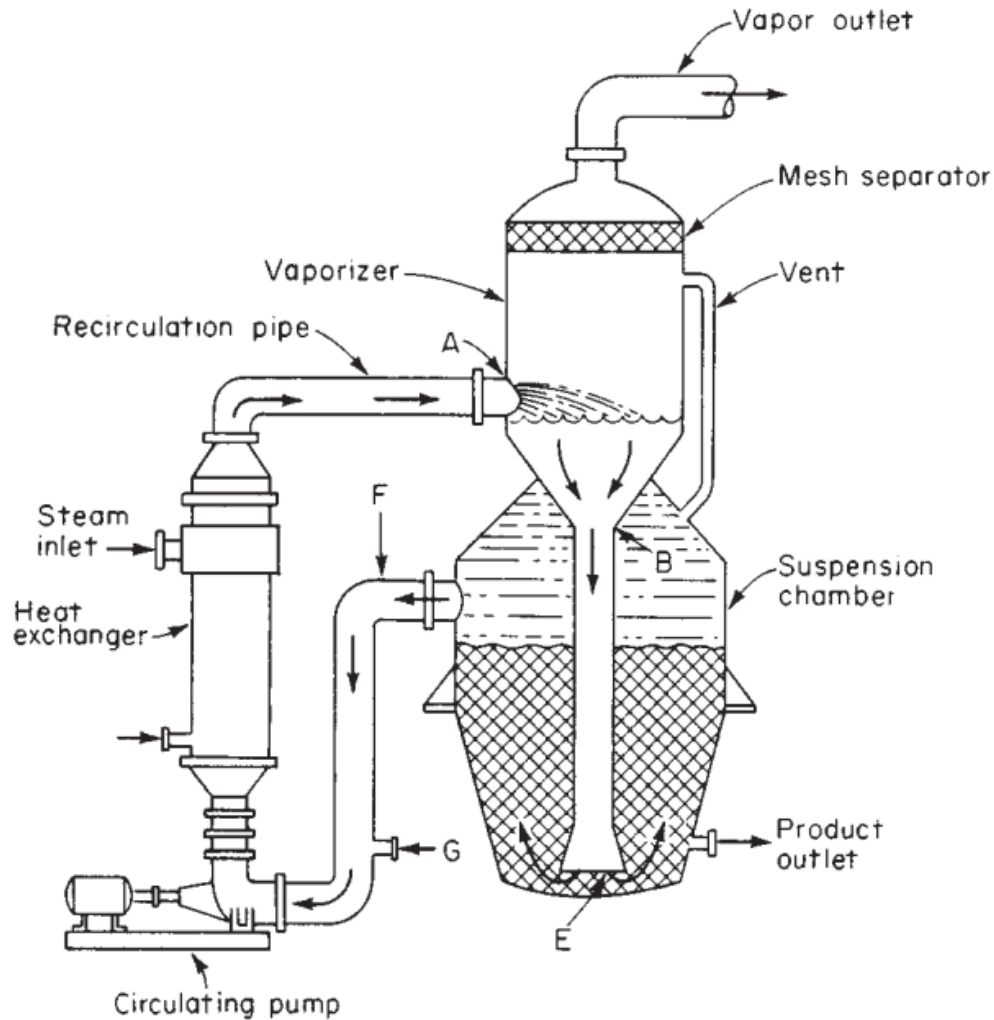


FIG. 18-70 OSLO evaporative crystallizer.



- Larutan yang meninggalkan ruang penguapan di B, sedikit superjenuh dalam zona metastabil sehingga nuklei baru tidak akan terbentuk.
- Cairan yang kontak dengan bed di E melepaskan supersaturasinya pada kristal dan berlalu melalui pipa sirkulasi F.
- Dalam kristalisasi pendingin, umpan panas masuk pada G, lalu cairan bercampur, dan akan menguap seketika mencapai *vaporization chamber* di A.
- Jika penguapan lebih lanjut diperlukan sebagai driving force, maka HE dipasang untuk memasok panas.

Direct-Contact-Refrigeration Crystallizer

- Untuk beberapa aplikasi, seperti pembekuan es dari air laut, perlu untuk pergi ke suhu rendah.
- Pendinginan dengan menggunakan **refrigerant** adalah satu-satunya solusi ekonomis. Mengkontakkan refrigerant (zat pendingin) dengan slurry yang didinginkan dalam alat kristalisasi secara langsung.
- Dengan syarat bahwa refrigerant relatif tidak dapat bercampur dengan larutan induk, dan mampu dikenai proses pemisahan, kompresi, kondensasi, dan daur ulang dalam sistem kristalisasi

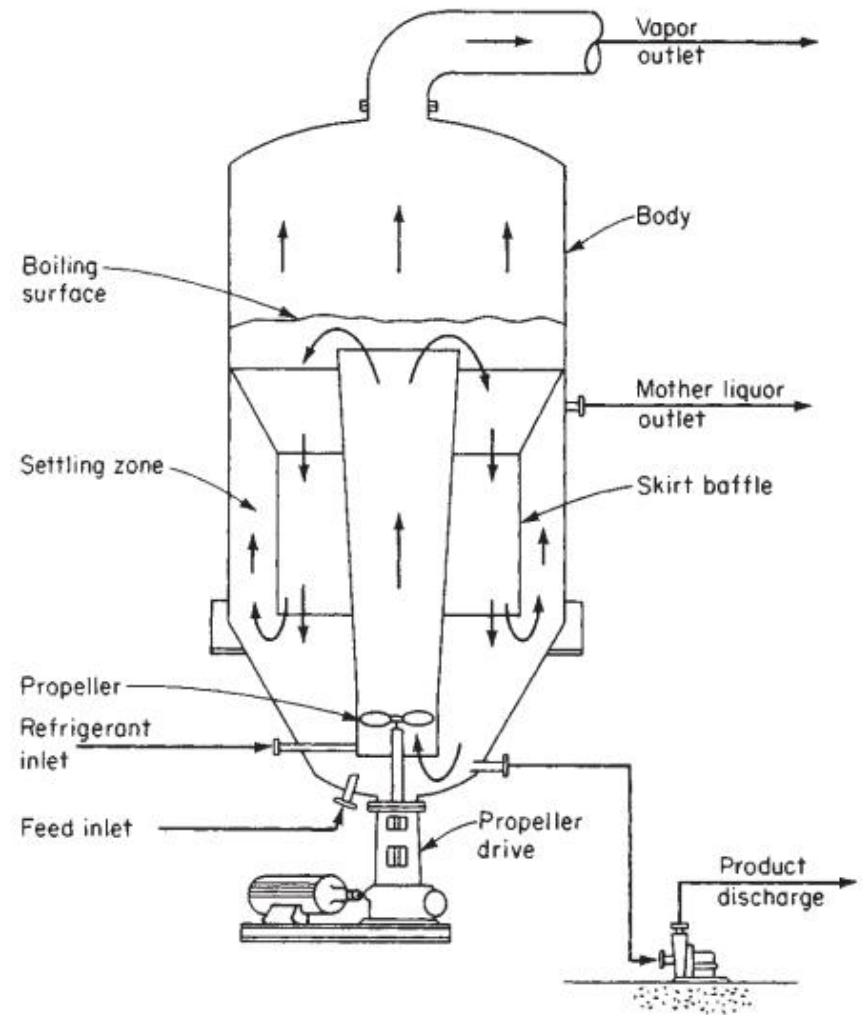
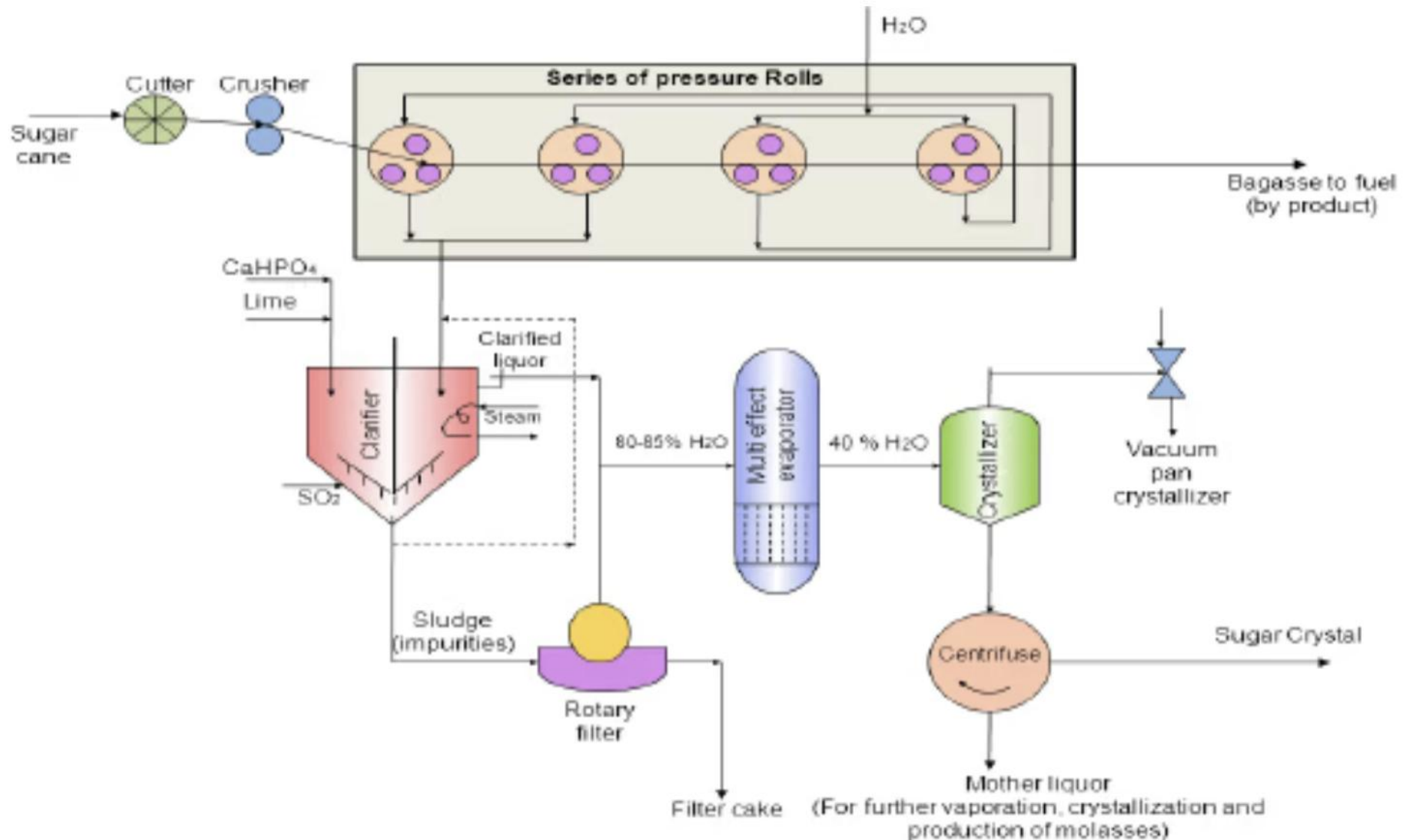


FIG. 18-67 Direct-contact-refrigeration crystallizer (DTB type). (Swenson Process Equipment, Inc.)

Proses Produksi Kristal Gula





KRISTALISASI BATCH

Kristalisasi Batch

Kristalisasi batch adalah proses yang digunakan dalam teknik kimia dan manufaktur untuk menghasilkan kristal padat dari larutan cair. Dalam proses ini, larutan dipanaskan hingga menjadi super jenuh, artinya larutan mengandung lebih banyak zat terlarut daripada yang dapat ditampungnya pada suhu tersebut.

Saat larutan mendingin, zat terlarut yang berlebih mulai mengkristal keluar dari larutan, membentuk kristal padat. Proses ini biasanya dilakukan secara batch, dengan kristal dipisahkan dari larutan yang tersisa dan dikeringkan sebelum batch berikutnya dimulai. Kristalisasi batch digunakan untuk menghasilkan berbagai macam produk, termasuk farmasi, bahan tambahan makanan, dan bahan kimia industri.

Kristalisasi Batch vs Kristalisasi Kontinu

Secara umum, Crystallizer batch dapat diklasifikasikan sebagai Crystallizer kontinu atau Crystallizer batch. Crystallizer batch adalah bejana kristalisasi yang melibatkan penambahan sejumlah zat terlarut ke dalam bejana, diikuti oleh proses kristalisasi hingga diperoleh produk kristal yang diinginkan. Tidak seperti Crystallizer kontinu, zat terlarut tidak ditambahkan secara terus-menerus, dan produk kristal tidak dihilangkan secara terus-menerus. Lebih jauh, Crystallizer batch tidak tercampur secara merata, dan kondisi suhu dan konsentrasi dapat bervariasi selama proses kristalisasi.

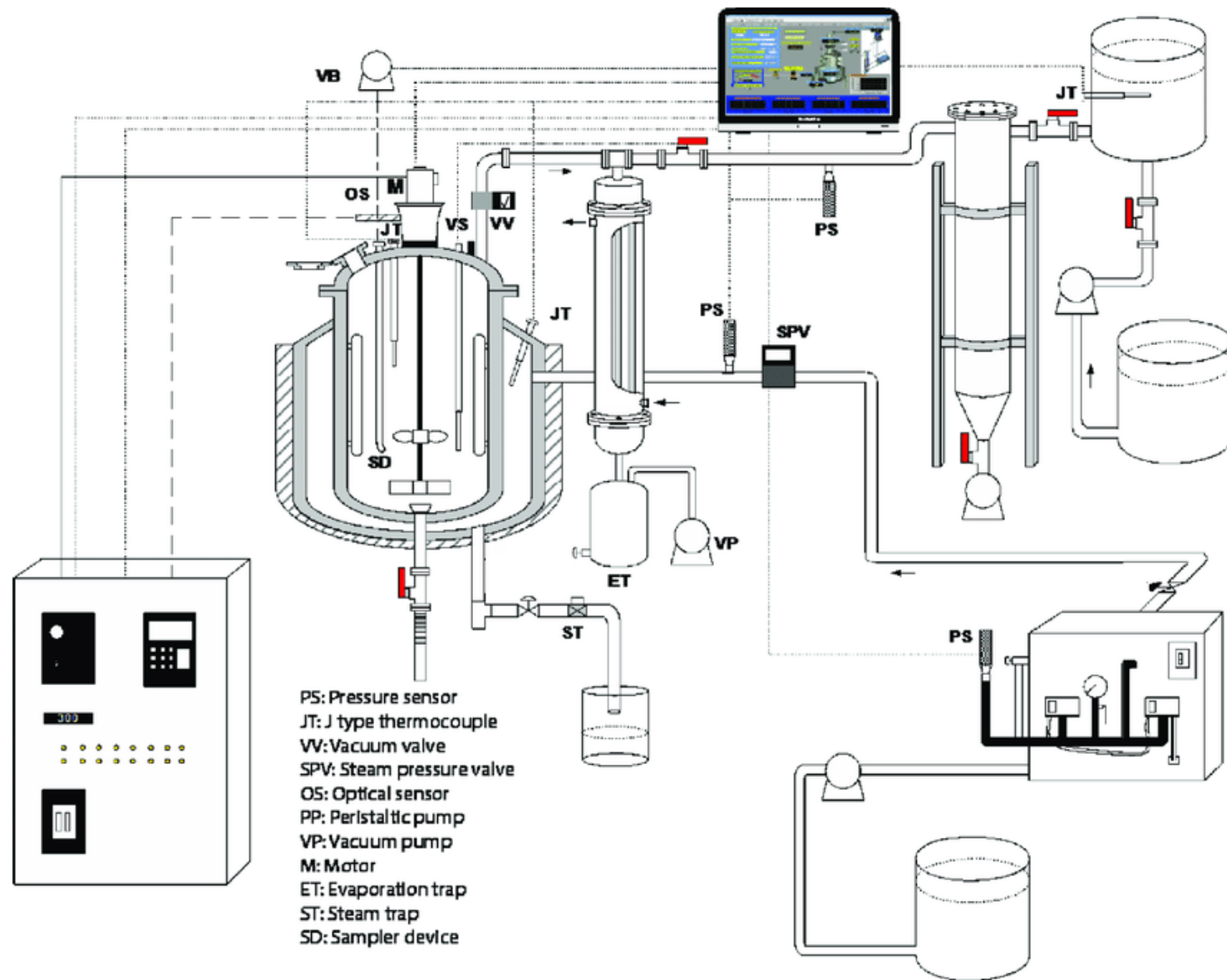
Pengaturan kristalisasi kontinu biasanya berukuran lebih kecil dan memungkinkan penambahan zat terlarut dan pelarut secara lancar sementara produk kristal dapat mengalir keluar secara terus-menerus tanpa gangguan. Proses kristalisasi kontinu menawarkan kemampuan unik untuk menangani konsentrasi zat terlarut yang lebih tinggi, serta kristalisasi yang lebih efisien karena sifat perpindahan panasnya yang lebih unggul dibandingkan dengan Crystallizer batch. Dengan cara ini, Crystallizer kontinu dianggap sebagai alat yang mendukung kristalisasi yang diinduksi aliran.

Kristalisasi Batch vs Kristalisasi Kontinu

Secara umum, Crystallizer batch dapat diklasifikasikan sebagai Crystallizer kontinu atau Crystallizer batch. Crystallizer batch adalah bejana kristalisasi yang melibatkan penambahan sejumlah zat terlarut ke dalam bejana, diikuti oleh proses kristalisasi hingga diperoleh produk kristal yang diinginkan. Tidak seperti Crystallizer kontinu, zat terlarut tidak ditambahkan secara terus-menerus, dan produk kristal tidak dihilangkan secara terus-menerus. Lebih jauh, Crystallizer batch tidak tercampur secara merata, dan kondisi suhu dan konsentrasi dapat bervariasi selama proses kristalisasi.

Pengaturan kristalisasi kontinu biasanya berukuran lebih kecil dan memungkinkan penambahan zat terlarut dan pelarut secara lancar sementara produk kristal dapat mengalir keluar secara terus-menerus tanpa gangguan. Proses kristalisasi kontinu menawarkan kemampuan unik untuk menangani konsentrasi zat terlarut yang lebih tinggi, serta kristalisasi yang lebih efisien karena sifat perpindahan panasnya yang lebih unggul dibandingkan dengan Crystallizer batch. Dengan cara ini, Crystallizer kontinu dianggap sebagai alat yang mendukung kristalisasi yang diinduksi aliran.

CONTOH PRAKTIKUM KRISTALISASI BATCH





DISTRIBUSI UKURAN KRISTAL

KECEPATAN PERTUMBUHAN KRISTAL

Pertumbuhan Kristal dengan proses *layer by layer*.

Pertumbuhan di permukaan kristal → difusi dari badan utama cairan ke permukaan kristal.

McCabe (1929) Hukum delta L:

$$G \equiv \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{dL}{dt}$$

G = kecepatan pertumbuhan kristal selama interval waktu (Δt).

ΔL = pertambahan ukuran Kristal.

Ukuran : tebal atau panjang karakteristik.

KECEPATAN NUKLEASI (B^0)

Berdasarkan data lapangan, kecepatan nukleasi adalah gabungan dari :

1. nukleasi homogen (karena supersaturasi)
2. nukleasi karena kontak antar kristal.
3. nukleasi karena kontak antara kristal dengan dinding alat.
4. nukleasi karena kontak antara kristal dengan pengaduk.

$$B^0 = B_{ss} + B_{cc} + B_{ci}$$

B^0 = total kecepatan nukleasi.

B_{ss} = supersaturations

B_c = crystals - crystals

B_{ci} = crystals – impeller (equipment)

Hubungan kecepatan nukleasi dengan kecepatan pertumbuhan kristal secara umum :

$$B^0 = k_n G^i M_T^j$$

k_n = konstanta = f (jenis kristal dan kondisi alat).

M_T = densitas slurry

Korelasi di atas untuk beberapa produk kristal disajikan di table 18-6 (Perry, 1999).

Tampak bahwa :

1. nukleasi mempengaruhi jumlah kristal.
2. pertumbuhan mempengaruhi ukuran kristal.

TABLE 18-6 Growth Rates and Kinetic Equations for Some Industrial Crystallized Products

Material crystallized	G , m/s $\times 10^8$	Range t , h	Range M_T , g/L	Temp., °C	Scale*	Kinetic equation for B_0 no./($L \cdot s$)	References†
$(NH_4)_2SO_4$	1.67	3.83	150	70	P	$B_0 = 6.62 \times 10^{-25} G^{0.82} p^{-0.92} m_2^{2.05}$	Bennett and Wolf, <i>AIChE</i> , SFC, 1979.
$(NH_4)_2SO_4$	0.20	0.25	38	18	B	$B_0 = 2.94(10^{10})G^{1.03}$	Larsen and Mullen, <i>J. Crystal Growth</i> 20 : 183 (1973).
$(NH_4)_2SO_4$	—	0.20	—	34	B	$B_0 = 6.14(10^{-11})S_R^{7.84}M_T^{0.98}G^{1.22}$	Youngquist and Randolph, <i>AIChE J.</i> 18 : 421 (1972).
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3.0–7.0	—	—	25	B	$B_0 = 9.65(10^{12})M_T^{0.67}G^{1.24}$	Sikdar and Randolph, <i>AIChE J.</i> 22 : 110 (1976).
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	Low	29	B	$B_0 = f(N, L^4, N^{4.2}, S^{2.5})$	Ness and White, <i>AIChE Symposium Series</i> 153, vol. 72, p. 64.
KCl	2–12	—	200	32	P	$B_0 = 7.12(10^{39})M_T^{0.14}G^{4.99}$	Randolph et al., <i>AIChE J.</i> 23 : 500 (1977).
KCl	3.3	1–2	100	37	B	$B_0 = 5.16(10^{22})M_T^{0.91}G^{2.77}$	Randolph et al., <i>Ind. Eng. Chem. Proc. Design Dev.</i> 20 : 496 (1981).
KCl	0.3–0.45	—	50–147	25–68	B	$B_0 = 5 \times 10^{-3} G^{2.78}(M_T TIP^2)^{1.2}$	Qian et al., <i>AIChE J.</i> 33 (10): 1690 (1987).
KCr_2O_7	1.2–9.1	0.25–1	14–42	—	B	$B_0 = 7.33(10^4)M_T^{0.6}G^{0.5}$	Desari et al., <i>AIChE J.</i> 20 : 43 (1974).
KCr_2O_7	2.6–10	0.15–0.5	20–100	26–40	B	$B_0 = 1.59(10^{-3})S_R^3 M_T G^{0.48}$	Janse, Ph.D. thesis, Delft Technical University, 1977.
KNO_3	8.13	0.25–0.050	10–40	20	B	$B_0 = 3.85(10^{16})M_T^{0.5}G^{2.06}$	Juraszek and Larson, <i>AIChE J.</i> 23 : 460 (1977).
K_2SO_4	—	0.03–0.17	1–7	30	B	$B_0 = 2.62(10^3)S_R^{2.5}M_T^{0.5}G^{0.54}$	Randolph and Sikdar, <i>Ind. Eng. Chem. Fund.</i> 15 : 64 (1976).
K_2SO_4	2–6	0.25–1	2–20	10–50	B	$B_0 = 4.09(10^6) \exp\left(\frac{10900}{RT}\right) M_T G^{0.5}$	Jones, Budz, and Mullin, <i>AIChE J.</i> 33 : 12 (1986).

(Perry, 8th ed.)

NUKLEASI (B^0) PERTUMBUHAN KRISTAL (G)

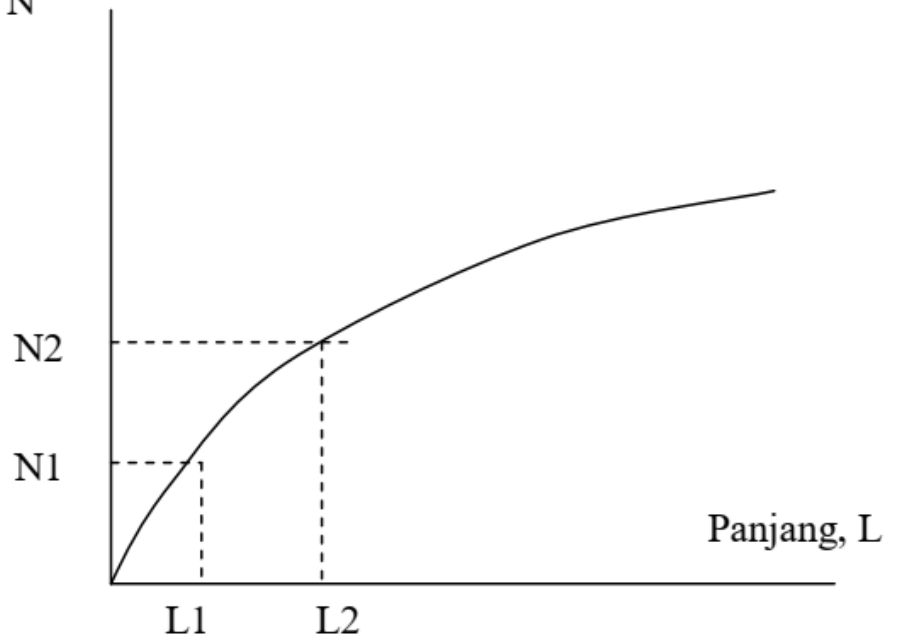
54

Hubungan kecepatan nukleasi dengan kecepatan pertumbuhan dikembangkan oleh Randolph & Larson (1962), digambarkan bahwa:

$$N = f(L)$$

N = jumlah kristal.

Cumulative number of
crystals, N



Slope garis itu = densitas populasi kristal = n

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL}$$

Distribusi ukuran kristal digambarkan sebagai populasi.

Neraca populasi di sekitar suatu kristaliser saat steady state (tanpa seeding) :

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{Gt} = 0$$

t = waktu tinggal kristal dalam kristaliser

$$t = \frac{\text{Volume alat (V)}}{\text{debit (Q)}}$$

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{Gt} = 0$$

BC :

$L = 0; n = n_0 \rightarrow$ populasi nuklei.

$L = L; n = n \rightarrow$ populasi kristal berukuran L .

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^L \frac{dL}{Gt}$$

Penyelesaian:

$$\ln n = \frac{-L}{Gt} + \ln n^0$$

$$n = n^0 e^{-L/Gt}$$

Hubungan n_0 dengan B_0 dan G disajikan di tabel 18-5 (Perry, 8th ed.)

TABLE 18-5 Common Equations for Population-Balance Calculations

Name	Symbol	Units	Systems without fines removal
Drawdown time (retention time)	t	h	$t = V/Q$
Growth rate	G	mm/h	$G = dL/dt$
Volume coefficient	K_v	l/no. (crystals)	$K_v = \frac{\text{volume of one crystal}}{L^3}$
Population density	n	No. (crystals)/mm	$n = dN/dL$
Nuclei population density	n^0	No. (crystals)/mm	$n^0 = K_n M^j G^{i-1}$
Population density	n	No. (crystals)/mm	$n = n^0 e^{-L/K_n}$
Nucleation rate	B_0	No. (crystals)/h	$B_0 = G n^0 = K_n M^j G^i$
Dimensionless length	x	None	$x = \frac{L}{Gt}$
Mass/unit volume (slurry density)	M_T	g/L	$M_t = K_v \rho \int_0^\infty n L^3 dL$ $M_t = K_v \rho 6 n^0 (Gt)^4$
$\frac{\text{Cumulative mass to } x}{\text{Total mass}}$	W_x	None	$W_x = 1 - e^{-x} \left(\frac{x^3}{6} + \frac{x^2}{2} + x + 1 \right)$
Dominant particle	L_d	mm	$L_d = 3Gt$
Average particle, weight	L_a	mm	$L_a = 3.67Gt$
Total number of crystals	N_T	No./L	$N_T = \int_0^\infty n dl$

(Perry, 8th ed.)

Penentuan ukuran alat dan distribusi ukuran kristal

Dalam suatu sistem kristalisasi untuk menentukan **distribusi ukuran Kristal** dapat dilakukan jika diketahui:

- bahan yang dikristalkan,
- waktu tinggal (t),
- kapasitas (Q), dan
- kecepatan pertumbuhan Kristal (G).

Penyelesaian:

Dari data yang diketahui dicari hubungan persamaannya dalam tabel 18-5 Perry 8th ed.

Dicari : distribusi ukuran produk kristaliser.

- Fraksi kristal kumulatif yang berukuran L diprediksi dengan korelasi :

$$W_f = \frac{\text{cumulative mass untuk ukuran } L}{\text{total mass}}$$

= fraksi akumulasi ukuran kristal yang lolos L mesh

- Korelasi di tabel 18-5 (Perry, 1999), adalah dengan persamaan:

$$w_f = 1 - e^{-x} \left(\frac{x^3}{6} + \frac{x^2}{2} + x + 1 \right)$$

dengan,

$$x = \frac{L}{G.t}$$

- Dengan L adalah ukuran *opening screen* (mm), dan x adalah ukuran kristal (*dimensionless length*).

Contoh. Desain kristaliser urea

Tentukan ukuran alat dan distribusi ukuran kristal jika ditentukan:

- waktu tinggal (t),
- kapasitas (Q), dan
- kecepatan pertumbuhan kristal.

Untuk preliminary design dapat mengambil data dari table 18-6 (Perry, 8th ed.)

Untuk urea:

variabel	kisaran	design
$G, \text{ m/s } (10^8)$	0,4 - 4,2	0,9
$t, \text{ jam}$	2,5 - 6,8	3,38

Penyelesaian:

- Menghitung volume alat:

$$V = Q \times t = 1 \frac{m^3}{jam} \times 3,38 jam = 3,38 m^3$$

- Menghitung distribusi ukuran produk (wf):

$$W_x = 1 - e^{-x} \left(\frac{x^3}{6} + \frac{x^2}{2} + x + 1 \right), \text{ dengan } x = \frac{L}{Gt}$$

- ❖ Menghitung x terlebih dahulu, dengan prediksi angka L:

$$x = \frac{L}{Gt} = \frac{L}{0,0324 \frac{mm}{jam} \times 3,38 jam} = \frac{L}{0,1095 mm}$$

❖ Prediksi kisaran L :

- Ukuran kristal disesuaikan dengan ukuran screen Tabel 19-6 (Perry, 7th ed.).
- Dimulai $x \geq 1,0$.

Jika $x = 1$, maka **L = 0,1095 mm**.

$$x = \frac{L}{0,1095 \text{ mm}} \longrightarrow L = x \cdot 0,1095 \text{ mm} = 1 \cdot 0,1095 \text{ mm} = 0,1095 \text{ mm}$$

Ukuran screen yang paling mendekati adalah **0,147 mm (100 mesh)**.

Perbaharui data untuk 100 mesh → Revisi nilai x, jika $L = 0,147 \text{ mm}$; maka diperoleh :

$$x = \frac{L}{Gt} = \frac{0,147 \text{ mm}}{0,0324 \frac{\text{mm}}{\text{jam}} \times 3,38 \text{ jam}} = 1,342$$

TABLE 19-6 U.S. Sieve Series and Tyler Equivalents
(ASTM—E-11-61)

Sieve designation			Sieve opening		Nominal wire diam.		Tyler equivalent designation
Standard		Alternate	mm	in (approx. equivalents)	mm	in (approx. equivalents)	
107.6 mm		4.24 in	107.6	4.24	6.40	0.2520	
101.6 mm		4 in†	101.6	4.00	6.30	.2480	
90.5 mm		3½ in	90.5	3.50	6.08	.2394	
76.1 mm		3 in	76.1	3.00	5.80	.2283	
64.0 mm		2½ in	64.0	2.50	5.50	.2165	
53.8 mm		2.12 in	53.8	2.12	5.15	.2028	
50.8 mm		2 in†	50.8	2.00	5.05	.1988	
45.3 mm		1¾ in	45.3	1.75	4.85	.1909	
38.1 mm		1½ in	38.1	1.50	4.59	.1807	
32.0 mm		1¼ in	32.0	1.25	4.23	.1665	
26.9 mm		1.06 in	26.9	1.06	3.90	.1535	1.050 in
25.4 mm		1 in†	25.4	1.00	3.80	.1496	
22.6 mm*		¾ in	22.6	0.875	3.50	.1378	0.883 in
19.0 mm		¾ in	19.0	.750	3.30	.1299	.742 in
16.0 mm*		¾ in	16.0	.625	3.00	.1181	.624 in
13.5 mm		0.530 in	13.5	.530	2.75	.1083	.525 in
12.7 mm		½ in†	12.7	.500	2.67	.1051	
11.2 mm*		⅝ in	11.2	.438	2.45	.0965	.441 in
9.51 mm		⅜ in	9.51	.375	2.27	.0894	.371 in
8.00 mm*		⅜ in	8.00	.312	2.07	.0815	2½ mesh
6.73 mm		0.265 in	6.73	.265	1.87	.0736	3 mesh
6.35 mm		¼ in†	6.35	.250	1.82	.0717	
5.66 mm*	No.	3½	5.66	.223	1.68	.0661	3½ mesh
4.76 mm	No.	4	4.76	.187	1.54	.0606	4 mesh
4.00 mm*	No.	5	4.00	.157	1.37	.0539	5 mesh
3.36 mm	No.	6	3.36	.132	1.23	.0484	6 mesh
2.83 mm*	No.	7	2.83	.111	1.10	.0430	7 mesh
2.38 mm	No.	8	2.38	.0937	1.00	.0394	8 mesh
2.00 mm*	No.	10	2.00	.0787	0.900	.0354	9 mesh
1.68 mm	No.	12	1.68	.0661	.810	.0319	10 mesh
1.41 mm*	No.	14	1.41	.0555	.725	.0285	12 mesh
1.19 mm	No.	16	1.19	.0469	.650	.0256	14 mesh
1.00 mm*	No.	18	1.00	.0394	.580	.0228	16 mesh
841 micron	No.	20	0.841	.0331	.510	.0201	20 mesh

707 micron*	No.	25	.707	.0278	.450	.0177	24 mesh
595 micron	No.	30	.595	.0234	.390	.0154	28 mesh
500 micron*	No.	35	.500	.0197	.340	.0134	32 mesh
420 micron	No.	40	.420	.0165	.290	.0114	35 mesh
354 micron*	No.	45	.354	.0139	.247	.0097	42 mesh
297 micron	No.	50	.297	.0117	.215	.0085	48 mesh
250 micron*	No.	60	.250	.0098	.180	.0071	60 mesh
210 micron	No.	70	.210	.0083	.152	.0060	65 mesh
177 micron*	No.	80	.177	.0070	.131	.0052	80 mesh
149 micron	No.	100	.149	.0059	.110	.0043	100 mesh
125 micron*	No.	120	.125	.0049	.091	.0036	115 mesh
105 micron	No.	140	.105	.0041	.076	.0030	150 mesh
88 micron*	No.	170	.088	.0035	.064	.0025	170 mesh
74 micron	No.	200	.074	.0029	.053	.0021	200 mesh
63 micron*	No.	230	.063	.0025	.044	.0017	250 mesh
53 micron	No.	270	.053	.0021	.037	.0015	270 mesh
44 micron*	No.	325	.044	.0017	.030	.0012	325 mesh
37 micron	No.	400	.037	.0015	.025	.0010	400 mesh

*These sieves correspond to those proposed as an international (I.S.O.) standard. It is recommended that wherever possible these sieves be included in all sieve analysis data or reports intended for international publication.

†These sieves are not in the fourth-root-of-2 series, but they have been included because they are in common usage.

- ❖ Menghitung nilai Wf untuk x 100 mesh:

$$W_x = 1 - e^{-x} \left(\frac{x^3}{6} + \frac{x^2}{2} + x + 1 \right)$$

Maka nilai wf saat $x = 1,324$ adalah $wf = 0,048$

Nilai wf adalah total akumulasi ukuran kristal yang lolos 100 mesh.

- ❖ Menghitung nilai Wf untuk tiap x dari nilai L di atas 100 mesh.

$$x = \frac{L}{Gt} \quad W_x = 1 - e^{-x} \left(\frac{x^3}{6} + \frac{x^2}{2} + x + 1 \right)$$

- ❖ Perhitungan dilakukan hingga menghasilkan nilai wf (total fraksi akumulasi) mendekati 1,0.

- ❖ Menyusun angka fraksi kumulatif yang dihasilkan dari tiap nilai L dan x masing-masing *screen size* ke dalam tabel, seperti di bawah ini:

Screen size	L, mm	x	wf
100	0,147	1,342	0,048
65	0,208		
48	0,286		
35	0,417		
28	0,589		
20	0,833		
Dilanjutkan hingga x menghasilkan nilai Wf mendekati 1			

❖ Mengubah data menjadi tabel fraksi massa vs mesh.

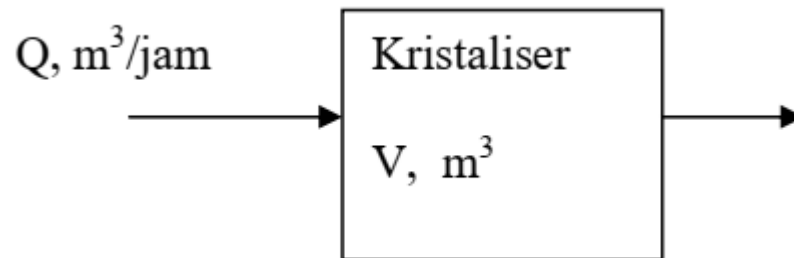
mesh	Fraksi massa
- 20 + 28	
-28 + 35	
-35 + 48	
-48 + 65	
-65 + 100	$0,125 - 0,048 = 0,077$
-100	0,048
total	=1 (atau besaran nilai wf maksimum)

Contoh.

Penentuan kecepatan nukleasi dan pertumbuhan kristal

67

Hitung jumlah populasi, laju pertumbuhan, dan laju nukleasi untuk sampel kristal urea yang terdapat informasi berikut. (Data dari Bennett dan Van Buren)



Data:

- Densitas slurry = 450 g/l
- Densitas Kristal = 1,335 g/cm³
- Waktu tinggal (t) = 3,38 jam

▪ Distribusi produk Kristal:

-14 mesh, +20 mesh	4,4%
-20 mesh, +28 mesh	14,4%
-28 mesh, +35 mesh	24,2%
-35 mesh, +48 mesh	31,6%
-48 mesh, +65 mesh	15,5%
-65 mesh, +100 mesh	7,4%
-100 mesh	2,5%

Penyelesaian:

- Menyusun neraca populasi :

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G t}\right)$$

atau

$$\ln n = -\frac{1}{G t} L + \ln n^0$$

- Menghitung jumlah populasi (n) dari data distribusi produk.
- Jumlah populasi yang berukuran ΔL antara -14 +20 mesh = n_{20}
 - 14 mesh = 1,168 mm
 - 20 mesh = 0,833 mm
 - Pertambahan ukuran = $\Delta L = 1,168 - 0,833 = 0,335$ mm
 - $D_{avg} = (1,168 + 0,833)/2 = 1,000$ mm

- Menghitung jumlah populasi ukuran 20 mesh (n_{20})

$$n_{20} = \frac{\rho_{slurry} \times \text{fraksi massa 20 mesh}}{\rho_{crystal} \times \left(\frac{V_{opening\ avg}}{partikel} \right) \times \Delta L \times kv} \rightarrow \text{Shape factor } kv = 1.00$$

$$n_{20} = \frac{450\text{ g/l} \times 0,44}{\left(\frac{1,335}{1.000} \right) \frac{\text{g}}{\text{mm}^3} \times \left(\frac{1^3\text{ mm}^3}{partikel} \right) \times 0,335\text{ mm} \times 1,0}$$

$$n_{20} = 44.206,674$$

$$\ln(n_{20}) = 10,697 \frac{partikel}{mm.liter}$$

- Menghitung jumlah populasi ukuran lain secara analog

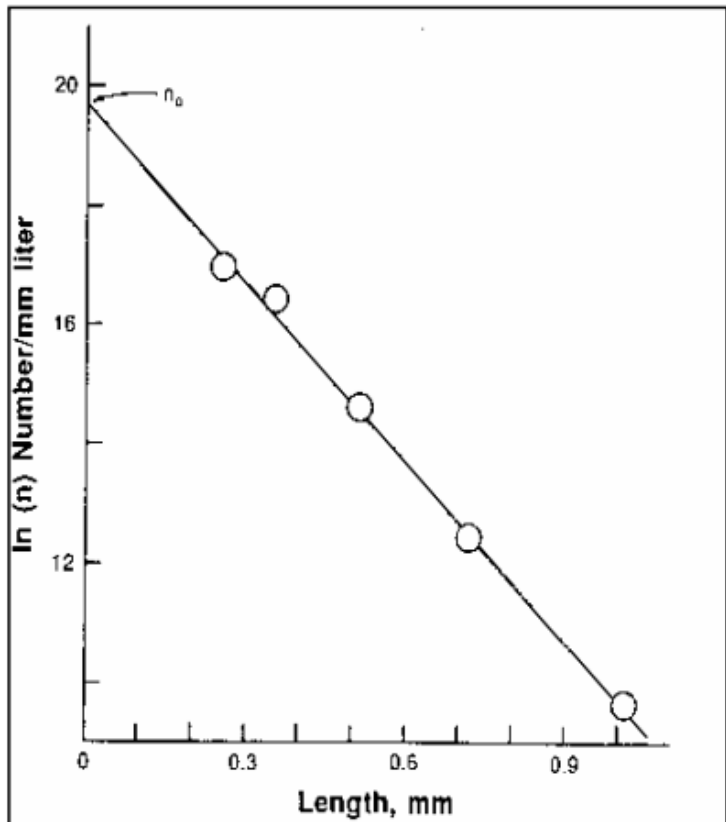
- Menyusun data perhitungan ke dalam tabel untuk mempermudah dalam plot grafik

mesh	x	L (mm)	Davg (mm)	delta L	n	Ln (n)
-14 +20	0,044	0,833	1,001	0,335	44.206,674	10,697
-20 +28	0,144	0,589	0,711			
-28 +35	0,242	0,417	0,503			
-35 +48	0,316	0,286	0,352			
-48 +65	0,155	0,208	0,247			
-65 +100	0,074	0,147	0,178			

Data diketahui

Hasil Perhitungan

- Plot grafik L (mm) vs Ln (n)



$$\ln n = -\frac{1}{G \cdot t} L + \ln n^0$$

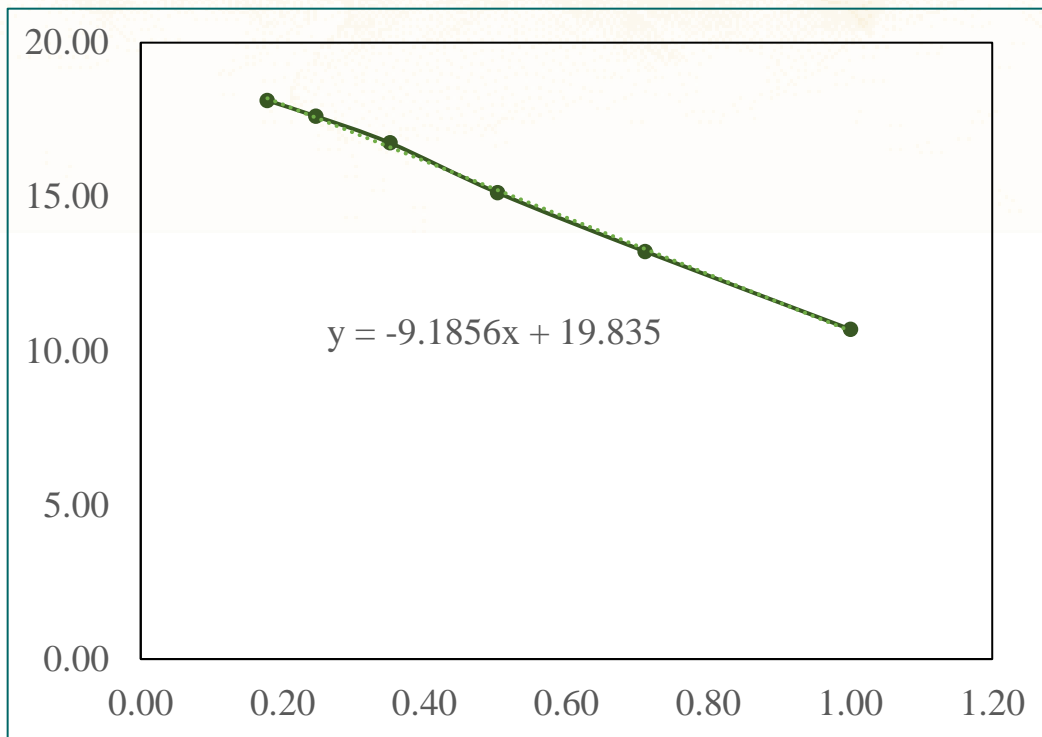
Jika: $Y = \ln (n)$

$X = L$

Maka, garis ini mempunyai:

$$\text{slope} = -\frac{1}{G \cdot t}$$

$$\text{intersep} = \ln n^0$$



$$\ln n = -\frac{1}{G \cdot t} L + \ln n^0$$

Jika: $Y = \ln(n)$

$X = L$

Maka, garis ini mempunyai:

$$\text{slope} = -\frac{1}{G \cdot t}$$

$$\text{intersep} = \ln n^0$$

- Dengan data tabel di atas, maka slope dan intersep dapat dievaluasi, misal menggunakan metode regresi linier dan diperoleh :

- Nilai $B_0 = G \times n_0 = 1,32 \times 10^7 \frac{\text{jumlah nuklei}}{\text{volum.waktu}}$

Latihan

Problem 1 : The analysis of Sucrose crystallization.

The following screen analysis is for a product prepared during a study of sucrose crystallization :

<u>Product Size, mesh</u>	<u>Cumulative Percent</u>
+ 20	3
+ 28	14
+ 35	38
+ 48	76
+ 65	92

Sucrose has density of 1.588 g/cm^3 . The slurry density and retention time were given as 355 g/liter and 2.5 hr, respectively. From those data, determine :

- (a) the crystal growth rate
- (b) the nucleation rate
- (c) the dominant crystal size, and
- (d) the slurry concentration.



REKRISTALISASI

REKRISTALISASI

Rekristalisasi adalah pembentukan struktur butiran baru dalam bahan padat oleh migrasi batas butir yang menghasilkan butiran yang lebih besar. Rekristalisasi merupakan proses pembentukan kristal Kembali dari larutan atau leburan dari material yang ada.

Rekristalisasi merupakan proses lanjutan dari kristalisasi. Rekristalisasi hanya digunakan pada suhu kamar jika hasil kristalisasi memuaskan.

Rekristalisasi dilakukan dengan melarutkan senyawa organik pada suhu tinggi yang dihilangkan pengotornya dan disaring untuk menghilangkan residu.

REKRISTALISASI

Faktor yang mempengaruhi rekristalisasi adalah

- Temperatur, pada temperatur tinggi dikontrol oleh difusi sedangkan pada temperature rendah dikontrol oleh surfaceintergration.
- Ukuran kristal, pembentukan kristal yang berukuran kecil lebih tinggi dikarenakan semakin besar partikel maka semakin rendah kecepatan pertumbuhan kristal. Pengotor dapat merubah sifat larutan, konsentrasi kesetimbangan dan derajat supersaturasi serta dapat merubah karakteristik lapisan adsorpsi permukaan kristal.



Perhitungan Yield kristalisasi

Crystal yield

- Hasil kristal yang dihasilkan oleh derajat pendinginan tertentu dapat diperkirakan dari konsentrasi larutan awal dan kelarutan pada suhu akhir, memungkinkan penguapan apa pun, dengan membuat keseimbangan pelarut dan zat terlarut. Untuk pelarut, biasanya air, hadir pelarut awal sama dengan jumlah pelarut akhir dalam larutan induk, air kristalisasi dalam kristal dan air yang diuapkan, atau:

$$w_1 = w_2 + y \frac{R - 1}{R} + w_1 E$$

- di mana w_1 dan w_2 adalah massa awal dan akhir pelarut dalam cairan, y adalah hasil kristal, R adalah rasio (massa molekul hidrat / massa molekul garam anhidrat) dan E adalah rasio (massa pelarut diuapkan / massa pelarut dalam larutan awal).

Crystal yield

- Untuk zat terlarut:

$$w_1 c_1 = w_2 c_2 + y/R$$

- di mana c_1 dan c_2 adalah konsentrasi awal dan akhir dari larutan yang dinyatakan sebagai (massa garam anhidrat / massa pelarut). Mengganti w_2 dari persamaan 1

$$w_1 c_1 = c_2 \left[w_1 (1 - E) - y \frac{R - 1}{R} \right] + \frac{y}{R}$$

- dari mana hasil untuk larutan berair diberikan oleh:

$$y = R w_1 \frac{c_1 - c_2 (1 - E)}{1 - c_2 (R - 1)}$$

Crystal yield

- Sebelum persamaan diatas dapat diterapkan pada kristalisasi pendinginan vakum atau adiabatik, kuantitas E harus diperkirakan, di mana, dari keseimbangan panas:

$$E = \frac{qR(c_1 - c_2) + C_p(T_1 - T_2)(1 + c_1)[1 - c_2(R - 1)]}{\lambda[1 - c_2(R - 1)] - qRc_2}$$

- Dalam persamaan ini, λ adalah panas laten penguapan pelarut (J / kg), q adalah panas kristalisasi produk (J / kg), T1 adalah suhu awal larutan (K), T2 adalah suhu akhir larutan (K) dan Cp adalah kapasitas panas spesifik larutan (J / kg K).

Contoh Soal

Example 15.4

What is the yield of sodium acetate crystals ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) obtainable from a vacuum crystalliser operating at 1.33 kN/m^2 when it is supplied with 0.56 kg/s of a 40 per cent aqueous solution of the salt at 353 K ? The boiling point elevation of the solution is 11.5 deg K .

Data:

Heat of crystallisation, $q = 144 \text{ kJ/kg}$ trihydrate

Heat capacity of the solution, $C_p = 3.5 \text{ kJ/kg deg K}$

Latent heat of water at 1.33 kN/m^2 , $\lambda = 2.46 \text{ MJ/kg}$

Boiling point of water at $1.33 \text{ kN/m}^2 = 290.7 \text{ K}$

Solubility of sodium acetate at 290.7 K , $c_2 = 0.539 \text{ kg/kg water}$.

Solution

Equilibrium liquor temperature $= (290.7 + 11.5) = 302.2 \text{ K}$.

Initial concentration, $c_1 = 40/(100 - 40) = 0.667 \text{ kg/kg water}$

Final concentration, $c_2 = 0.539 \text{ kg/kg water}$

Ratio of molecular masses, $R = (136/82) = 1.66$

Thus, in equation 15.23:

$$\begin{aligned} E &= \{144 \times 1.66(0.667 - 0.539) + 3.5(353 - 302.2)(1 + 0.667)[1 - 0.539(1.66 - 1)]\} / \\ &\quad \{2460[1 - 0.539(1.66 - 1)] - (144 \times 1.66 \times 0.539)\} \\ &= 0.153 \text{ kg/kg water originally present.} \end{aligned}$$

The yield is then given by equation 15.22 as:

$$\begin{aligned} y &= (0.56(100 - 40)/100)1.66[0.667 - 0.539(1 - 0.153)]/[1 - 0.539(1.66 - 1)] \\ &= \underline{\underline{0.183 \text{ kg/s}}} \end{aligned}$$

Example 15.5

A solution containing 23 per cent by mass of sodium phosphate is cooled from 313 to 298 K in a Swenson-Walker crystalliser to form crystals of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. The solubility of Na_3PO_4 at 298 K is 15.5 kg/100 kg water, and the required product rate of crystals is 0.063 kg/s. The mean heat capacity of the solution is 3.2 kJ/kg deg K and the heat of crystallisation is 146.5 kJ/kg. If cooling water enters and leaves at 288 and 293 K, respectively, and the overall coefficient of heat transfer is 140 W/m² deg K, what length of crystalliser is required?

Solution

The molecular mass of hydrate/molecular mass of anhydrate, $R = (380/164) = 2.32$

It will be assumed that the evaporation is negligible and that $E = 0$.

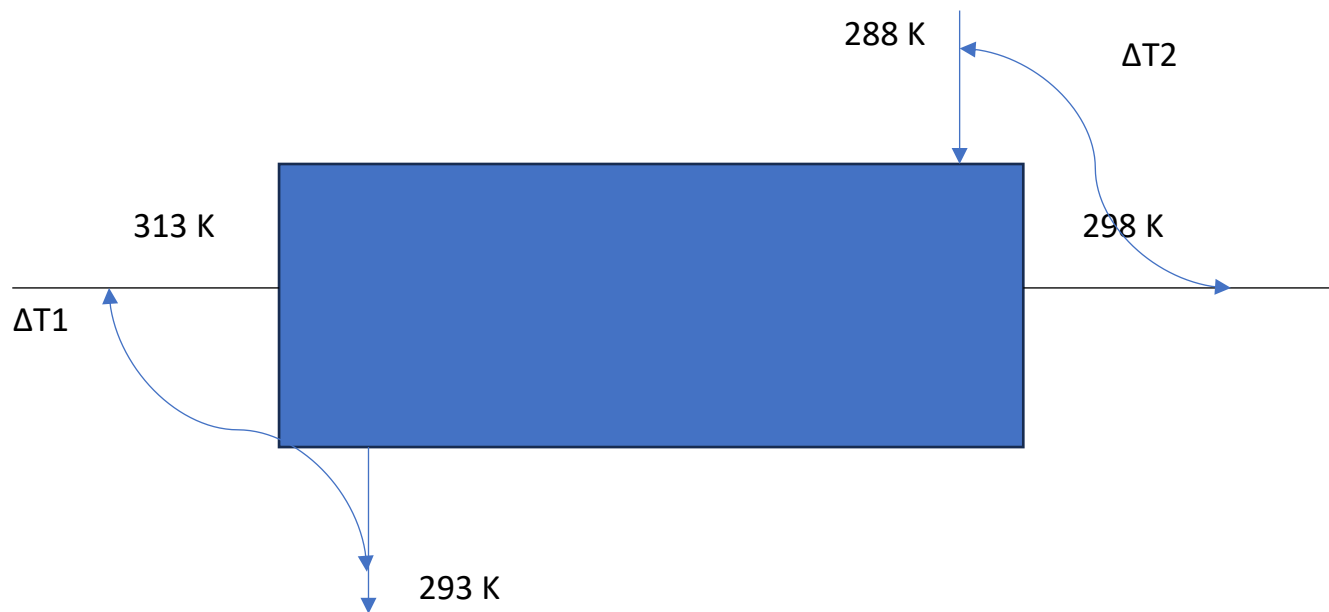
The initial concentration, $c_1 = 0.23$ kg/kg solution or $0.23/(1 - 0.23) = 0.30$ kg/kg water

The final concentration, $c_2 = 15.5$ kg/kg water or 0.155 kg/kg water

In 1 kg of the initial feed solution, there is 0.23 kg salt and 0.77 kg water and hence $w_1 = 0.77$ kg

The yield is given by equation 15.22:

$$\begin{aligned} y &= 2.32 \times 0.77[0.30 - 0.155(1 - 0)]/[1 - 0.155(2.32 - 1)] \\ &= 0.33 \text{ kg} \end{aligned}$$



In order to produce 0.063 kg/s of crystals, the required feed is:

$$= (1 \times 0.063/0.33) = 0.193 \text{ kg/s}$$

The heat required to cool the solution $= 0.193 \times 3.2(313 - 298) = 9.3 \text{ kW}$

Heat of crystallisation $= (0.063 \times 146.5) = 9.2 \text{ kW}$; a total of $(9.3 + 9.2) = 18.5 \text{ kW}$

Assuming countercurrent flow, $\Delta T_1 = (313 - 293) = 20 \text{ deg K}$

$$\Delta T_2 = (298 - 288) = 10 \text{ deg K}$$

and the logarithmic mean, $\Delta T_m = (20 - 10)/\ln(20/10) = 14.4 \text{ deg K}$

The heat transfer area required, $A' = Q/U\Delta T_m = 18.5/(0.14 \times 14.4) = 9.2 \text{ m}^2$

Assuming that the area available is, typically, $1 \text{ m}^2/\text{m}$ length, the length of exchanger required = 9.2 m. In practice 3 lengths, each of 3 m length would be specified.

Table 15.5. Design of a continuous classifying crystalliser⁽³⁾

Basic Data:

Substance: potassium sulphate at 293 K

Product: 0.278 kg/s of 1 mm crystals

Growth constant: $k_d = 0.75 \Delta c^{-2}$ kg/m²s

Nucleation constant: $k_n = 2 \times 10^8 \Delta c^{-7.3}$ kg/s

Crystal size: Smallest in fluidised bed = 0.3 mm, (free settling velocity = 40 mm/s)

Smallest in system = 0.1 mm

Crystal density = 2660 kg/m³, Solution density = 1082 kg/m³

Solution viscosity = 0.0012 Ns/m², Solubility, $c^* = 0.1117$ kg/kg water

Desupersaturation	1.0	0.9	0.5	0.1
Maximum growth rate (μm/s)	5.6	5.6	5.6	5.6
Up-flow velocity (m/s)	0.04	0.04	0.04	0.04
Circulation rate (m ³ /s)	0.029	0.032	0.058	0.286
Crystal residence time (ks)	1469	907	51.8	12.6
Mass of crystals (Mg)	145	90	5.1	1.25
Volume of crystal suspension (m ³)	364	225	12.8	3.15
Cross-sectional area of crystalliser (m ²)	0.72	0.80	1.45	7.2
Crystalliser diameter (m)	0.96	1.01	1.36	3.02
Crystalliser height (m)	505	281	8.8	0.44
Height/diameter	525	280	6.5	0.15
Separation intensity	3.0	4.5	78	320
Economically possible	no	no	yes	no

KESIMPULAN

- Kristalisasi suatu pembentukan partikel padatan didalam sebuah fasa homogen
- Proses Kristalisasi dapat terjadi melalui tiga cara berbeda, yaitu:
 - a. Kristalisasi Pendinginan (Cooling crystallization)
 - b. Kristalisasi Penguapan (Evaporative crystallization)
 - c. Kristalisasi Reaktif (Reactive crystallization)
- Nukleasi adalah pembentukan inti-inti kristal baru.
- Nukleasi dapat dibagi menjadi dua jenis berdasarkan pembentukannya, yaitu
 1. Nukleasi primer terjadi dalam sistem yang belum terdapat kandungan kristal sama sekali.
 2. Nukleasi sekunder, merupakan nukleasi yang terjadi karena induksi dari kristal yang sudah terkandung dalam larutan induk.
- Rekristalisasi adalah pembentukan struktur butiran baru dalam bahan padat oleh migrasi batas butir yang menghasilkan butiran yang lebih besar.
- Rekristalisasi dilakukan dengan melarutkan senyawa organik pada suhu tinggi yang dihilangkan pengotornya dan disaring untuk menghilangkan residu.

DAFTAR PUSTAKA

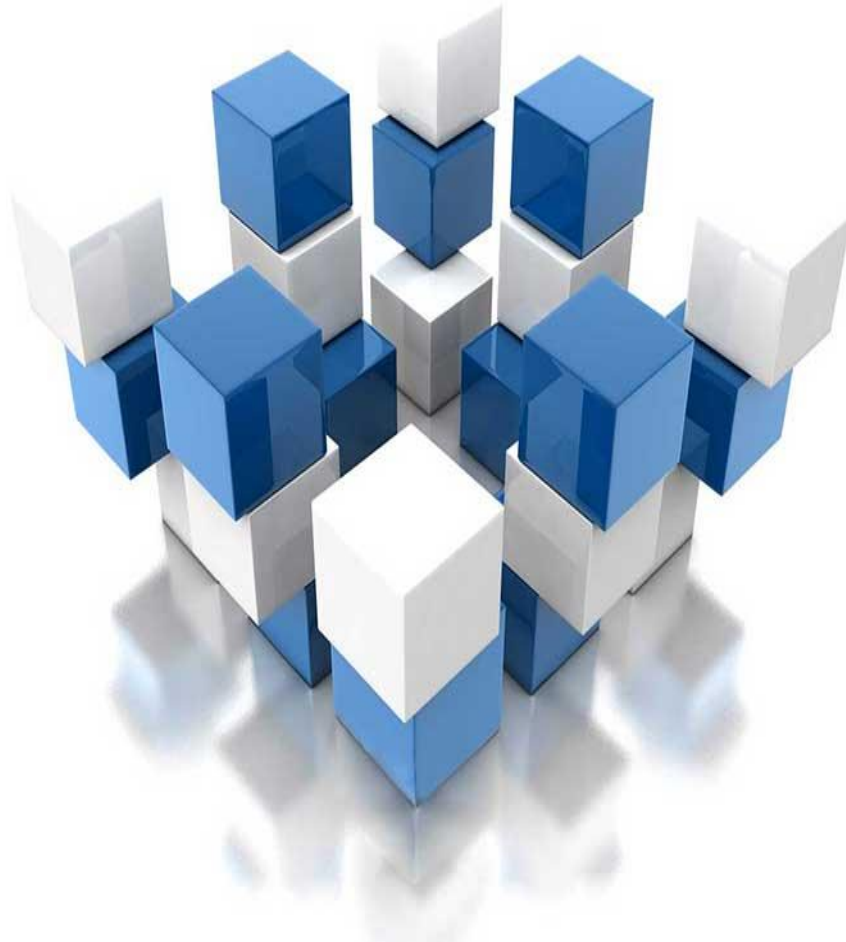
1. Walas: Chemical Process Equipment Selection and Design

<https://imtk.ui.ac.id/wp-content/uploads/2014/02/Chemical-Process-Equipment-Selection-and-Design-by-Stanley-M.-Walas.pdf>

2. Geankoplis : Transport Processes and Unit Phenomena

https://www.academia.edu/36865213/Transport_Processes_and_Unit_Operations_Geankoplis_pdf

<http://wuccycling2018.uminho.pt/geankoplis-transport-processes-and-separation-process-principles-solution-manual.pdf>



TERIMAKASIH