



ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ I & II

Εργαστηριακή Άσκηση I: ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Σκοπός

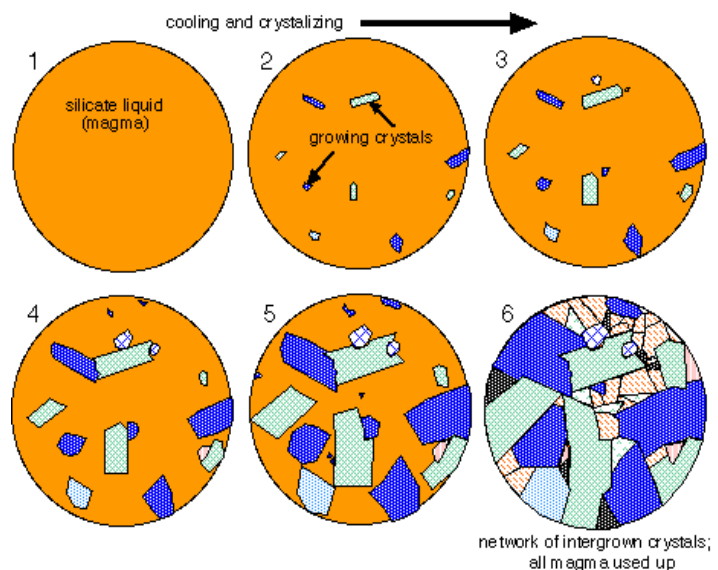
Σκοπός της εργαστηριακής άσκησης είναι να μελετηθούν μερικές βασικές αρχές του φαινομένου της κρυστάλλωσης χρησιμοποιώντας κρυσταλλωτήρα ψύξης διαλείποντος έργου.

Θεωρία

Η απομάκρυνση ενός συστατικού από ένα διάλυμα με τη μορφή στερεών κρυσταλλικών σωματιδίων ονομάζεται **κρυστάλλωση**. Είναι μια πολύ διαδεδομένη διεργασία, και μερικά χαρακτηριστικά προϊόντα που παράγονται με αυτή είναι: η ζάχαρη και το αλάτι. Μεγάλο πλεονέκτημα της διεργασίας αποτελεί η παραγωγή προϊόντος με υψηλή καθαρότητα από ένα αρχικό διάλυμα, που μπορεί να περιέχει πολλές ανεπιθύμητες ουσίες. Επιπλέον η δυνατότητα της κρυστάλλωσης να πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης δίνει ενεργειακό πλεονέκτημα έναντι άλλων διεργασιών διαχωρισμού όπως είναι η απόσταξη.

Η διεργασία της κρυστάλλωσης βασίζεται στη μεταβολή της διαλυτότητας μιας ουσίας, όπως καθορίζεται από το διάγραμμα φάσεων της. Για να εμφανιστούν οι κρύσταλλοι από ένα διάλυμα, πρέπει είτε να κατεβεί η θερμοκρασία του διαλύματος (ψύξη) κάτω από το σημείο αλλαγής φάσης, είτε να εξατμισθεί μέρος του διαλύτη, ώστε το διάλυμα να καταστεί υπέρκορο. Η ψύξη προτιμάται όταν η διαλυτότητα της ουσίας εξαρτάται πολύ από τη θερμοκρασία, ενώ η εξάτμιση του διαλύτη προτιμάται όταν η διαλυτότητα της ουσίας είναι σχετικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας (όπως για παράδειγμα για το NaCl). Ένας άλλος τρόπος μείωσης της διαλυτότητας της ουσίας είναι να προστεθεί στο διάλυμα ένα άλλο υγρό, αναμίξιμο μεν με το αρχικό υγρό, αλλά στο οποίο δεν διαλύεται η προς κρυστάλλωση ουσία.

Η κρυστάλλωση γίνεται σε δύο στάδια: αρχικά, σχηματίζεται ο κρύσταλλος. Η ακριβής διαδικασία του σχηματισμού των πρώτων κρυστάλλων (πυρηνογένεση-nucleation) δεν είναι γνωστή, αλλά συνήθως παρατηρείται ένας αυθόρμητος σχηματισμός τους μέσα στο υπέρκορο διάλυμα. Στο δεύτερο στάδιο μεγαλώνει ο κρύσταλλος (crystal growth), καθώς επάλληλα στρώματα της ουσίας αποτίθενται πάνω στο αρχικό σωματίδιο, στο στάδιο της ανάπτυξης του κρυστάλλου.



Και τα δύο στάδια βασίζονται στην

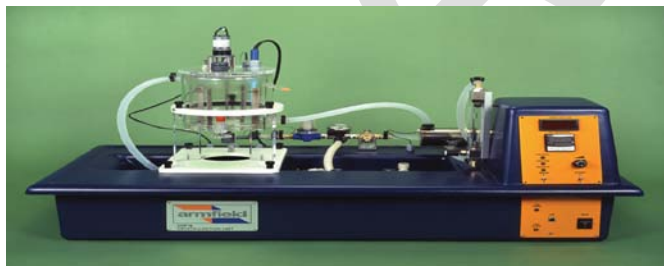
κατάσταση του υπερκορεσμού: μέσα στο διάλυμα βρίσκεται διαλυμένη περισσότερη ουσία από εκείνη, που προβλέπει η μακροχρόνια ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, και η οποία αντιστοιχεί στη διαλυτότητα της ουσίας στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Στη συνέχεια οι κρύσταλλοι διαχωρίζονται από το αρχικό διφασικό διάλυμα κρυστάλλων-υγρού, που ονομάζεται μάγμα.

Σημειώνεται ότι:

- Ως κρύσταλλος νοείται ένα στερεό, που αποτελείται από στοιχειώδη δομικά τμήματα (για παράδειγμα, άτομα, μόρια, αλλά ακόμα και ολόκληρες πρωτεΐνες), τακτοποιημένα με μια σταθερή και επαναλαμβανόμενη διάταξη.
- Οι κρύσταλλοι μιας ορισμένης ουσίας, ακόμα και αν διαφέρουν από άποψη μεγέθους και ανάπτυξης, έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά.
 - Στην κρυσταλλογραφία, διακρίνονται επτά κρυσταλλογραφικά συστήματα: το κυβικό, το εξαγωνικό, το τριγωνικό, το τετραγωνικό, το ορθορομβικό, το μονοκλινές και το τρικλινές. Ένα υλικό μπορεί να κρυσταλλωθεί σε ένα ή και περισσότερα συστήματα.
 - Οι κρύσταλλοι, ανάλογα με τη φύση των συστατικών τους, διακρίνονται σε ιοντικούς, ατομικούς, μοριακούς και μεταλλικούς. Μερικά υγρά, κοντά στο σημείο τήξης / πήξης σχηματίζουν μια ενδιάμεση φάση, στην οποία παρατηρείται μια μερική κρυσταλλική διάταξη, και ονομάζονται υγροί κρύσταλλοι.

Πειραματικό μέρος

Για την πραγματοποίηση της εργαστηριακής άσκησης χρησιμοποιείται συσκευή κρυσταλλωτήρα ψύξης διαλείποντος έργου (Armfield Crystallization Unit UOP14).



Η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

- καλυμμένο δοχείο κρυστάλλωσης στο οποίο ελέγχεται θερμικά με τη βοήθεια του νερού που κυκλοφορεί στα διπλά τοιχώματά του,
- αναδευτήρα για την ανάδευση του διαλύματος εντός του δοχείου,
- αγωγιμόμετρο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας του διαλύματος,
- θερμοσίφωνα για τη θέρμανση του νερού,
- μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας και ανάδευσης του δοχείου κρυστάλλωσης,
- ροόμετρο για τη ρύθμιση του ροής του νερού ψύξης,
- Η/Υ στον οποίο με κατάλληλο λογισμικό γίνεται η άμεση παρακολούθηση και καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Λεπτομέρειες για τα χαρακτηριστικά της πειραματικής διάταξης δίνονται στο Παράρτημα Α

Το πειραματικό μέρος χωρίζεται σε τρία στάδια. Σε κάθε ένα από αυτά πραγματοποιούνται ανάλογα πειράματα με υδατικό διάλυμα χλωριούχου καλίου από το οποίο προκύπτουν κρύσταλλοι KCl απλά με τη μέθοδο της ψύξης.

Στάδιο 1. Οπτική παρακολούθηση του φαινομένου της κρυστάλλωσης, ισοζύγιο μάζας και ενέργειας

Όπως ήδη αναφέρθηκε ο υπερκορεσμός του διαλύματος ελέγχει την ανάπτυξη των κρυστάλλων (αποτελεί λοιπόν το δυναμικό της κρυστάλλωσης) και ορίζεται ως η περίσσεια συγκέντρωσης του διαλύτη σε σχέση με τη συγκέντρωση κορεσμού.

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται μία επίδειξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης και η μελέτη του δυναμικού της.

Εφόσον προετοιμαστεί η συσκευή και οι βοηθητικές παροχές αυτής εκτελούμε τα παρακάτω βήματα:

1. Ρυθμίζουμε τη ροή του νερού στα 0,5 lt/min.
2. Εισάγουμε στο δοχείο κρυστάλλωσης 1,7 Kg απιονισμένου νερού.
3. Ανοίγουμε το θερμοσίφωνο ορίζοντας θερμοκρασία λειτουργίας τους 48°C.
4. Θέτουμε σε λειτουργία την ανάδευση του δοχείου στα 200 rpm.
5. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος πλησιάσει τους 48°C, εισάγουμε στο δοχείο 700,4 g KCl.
6. Περιμένουμε μέχρι να διαλυθεί όλο το KCl (το αγωγιμόμετρο θα δείχνει περίπου 508 mS/cm).
7. Θέτουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος στους 35°C και ενεργοποιούμε στο σχετικό λογισμικό τη διαδικασία καταγραφής (μία ένδειξη ανά 5 sec).
8. Όταν επιτευχθεί η θερμοκρασία του διαλύματος, περιμένουμε 15 min για να σταθεροποιηθεί με στόχο το διάλυμα να έρθει σε ισορροπία και να ξεκινήσουμε το δεύτερο στάδιο.

Σημειώνεται ότι η κρυστάλλωση επιτυγχάνεται με την ψύξη του υδατικού δ/τος KCl από τους 48°C στους 35°C.

Ζητούμενα

1. Να υπολογιστούν (ανά °C):
 - 1.1. Ο υπερκορεσμός $\Delta C = C - C^*$, όπου C η συγκέντρωση του κορεσμένου δ/τος (στην προκαθορισμένη θερμοκρασία των 45°C) και C^* η συγκέντρωση σε θερμοκρασία T .
 - 1.2. Ο λόγος υπερκορεσμού $S = C/C^*$.
 - 1.3. Ο σχετικός υπερκορεσμός $\delta = S - 1 = \Delta C/C^*$.
 - 1.4. Η μάζα των κρυστάλλων $m_{cry} = m_i - m_f$,
 - 1.5. Το συνολικό ενεργειακό ισοζύγιο $Q = m_{cry} H_{cry} + (T_i - T_f)(m_s C_{p_s} + m_{cry} C_{p_{cry}})$
2. Να σχεδιαστεί το διάγραμμα C^* vs. T .

Όπου:

m_{cry} : η μάζα των κρυστάλλων στους 35°C,

m_i : η αρχική μάζα του KCl (45°C),

m_f : η μάζα του KCl στους 35°C.

Q : ποσό απαγόμενης θερμότητας (kJ)

H_{cry} : θερμότητα κρυστάλλωσης KCl = θερμότητα διάλυσης KCl = 17,22 kJ/mol (25°C)

T_i : αρχική θερμοκρασία (= 45 °C)

T_f : τελική θερμοκρασία (= 35 °C)

m_s : τελική μάζα δ/τος (kg)

Cp_s : ειδική θερμοχωρητικότητα δ/τος (= 2,93 kJ/kg °C)

Cp_{cry} : ειδική θερμοχωρητικότητα κρυστάλλων (= 0,69 kJ/kg °C)

Στάδιο 2. Η επίδραση του ρυθμού ψύξης και η εκτίμηση της κινητικής της πυρηνογένεσης

Για μια κρυστάλλωση ψύξης διαλείποντος έργου (batch) (η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή λεπτών χημικών ουσιών ή εκρηκτικών υλών), η διαλυτότητα και το πλάτος μετασταθούς ζώνης MSZW (metastable zone) πρέπει να είναι γνωστά προκειμένου να ερμηνευθούν οι κινητικές της κρυστάλλωσης και να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία της ψύξης.

Τα δεδομένα της κινητικής της κρυστάλλωσης είναι θεμελιώδους σπουδαιότητας για το σχεδιασμό του βιομηχανικού εξοπλισμού. Η επίδραση του βαθμού σχηματισμού πυρήνων στην αύξηση των κρυστάλλων καθορίζει σημαντικές ιδιότητες των προϊόντων, όπως το μέγεθος των κρυστάλλων των προϊόντων και η κατανομή μεγέθους. Ο σχηματισμός πυρήνων επίσης συσχετίζεται και με το εύρος της μετασταθούς ζώνης (MSZW).

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει τη μετασταθή ζώνη είναι η περίοδος επαγωγής, T_j . Στην αρχή της διαδικασίας κρυστάλλωσης η συγκέντρωση του διαλύματος πρέπει να είναι σταθερή για κάποιο χρόνο (περίοδος επαγωγής κρυστάλλωσης). Αντιστοιχεί στο χρόνο κατά τη διάρκεια του οποίου το σύστημα μπορεί να παραμείνει χωρίς αυθόρμητο σχηματισμό πυρήνων σε σταθερό υπερκορεσμό μέσα στη μετασταθή ζώνη.

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ψύξης στις παραμέτρους της κρυστάλλωσης και εκτίμηση της κινητικής της πυρηνογένεσης (nucleation kinetics).

Εφόσον ολοκληρωθεί το πρώτο στάδιο και διατηρώντας την ανάδευση του δοχείου κρυστάλλωσης στις 200rpm εκτελούμε τα παρακάτω βήματα:

1. Θέτουμε τη θερμοκρασία λειτουργίας του θερμοσίφωνα ξανά στους 48°C και περιμένουμε να σταθεροποιηθεί το σύστημα (πλήρης διάλυση των κρυστάλλων).
2. Ορίζουμε τη ροή του νερού στα 1 lt/min και τη θερμοκρασία από τους 48°C στους 35°C.
3. Θέτουμε (ρύθμιση σχετικής βάνας) γρήγορο ρυθμό ψύξης (ροή ψυκτικού 1 lt/min)
4. Ενεργοποιούμε στο σχετικό λογισμικό τη διαδικασία καταγραφής (μία ένδειξη ανά 5 sec).
5. Μόλις η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει τους 35°C, σταματάμε την καταγραφή και επαναλαμβάνουμε τα βήματα 1-5 ορίζοντας αυτή τη φορά ως ρυθμό ψύξης ροή 0,3 lt/min.

Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία θα πρέπει να φτάσει στους 48°C και όλοι οι κρύσταλλοι να εξαφανισθούν από το διάλυμα.

Επιπλέον λαμβάνονται υπόψη και τα αποτελέσματα του Σταδίου 1 όπου υπάρχει ροή ψύξης 0,5 lt/min.

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_{cry}) υπολογίζεται από το διάγραμμα συγκέντρωση vs. θερμοκρασίας διαλύματος ως το σημείο που η συγκέντρωση παρουσιάζει ραγδαία μείωση.

Ζητούμενα

Να υπολογιστούν τα παρακάτω και για τους τρεις ρυθμούς ψύξης:

1. Σχεδιάστε το διάγραμμα συγκέντρωση vs. θερμοκρασία για όλους τους ρυθμούς ψύξης στο ίδιο διάγραμμα (από 45°C μέχρι 35°C). Η συγκέντρωση πρέπει να μειώνεται νωρίτερα στους χαμηλότερους ρυθμούς ψύξης.
2. Συγκρίνεται τα εύρη των ζωνών μεταστάθειας ($MSZW = \Delta T_{max} = T_{sat} - T_{cry}$) για τους τρεις ρυθμούς ψύξης όπου: T_{sat} = προκαθορισμένη θερμοκρασία κορεσμού (45°C) και T_{cry} = θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

3. Σχεδιάστε το διάγραμμα του ρυθμού ψύξης b ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) vs. της αντίστοιχης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Το b υπολογίζεται από το λογισμικό με βάση τον απαραίτητο χρόνο για την πτώση της θερμοκρασίας από τους 45°C στους 40°C για κάθε ρυθμό ψύξης.
4. Σχεδιάστε το διάγραμμα $C(\text{w}/\text{w}\%)$ vs. Χρόνος (s). Χρησιμοποιήστε τις στήλες “Time since Limit” και τους αντίστοιχους χρόνους. Υπολογίστε και συγκρίνετε τους τρεις χρόνους επαγωγής που προκύπτουν.
5. Για την εκτίμηση της κινητικής του σχηματισμού των πυρήνων σχεδιάστε το διάγραμμα $\log b$ (cooling rate) vs. $\log \Delta T_{\max}$. Από τις τρεις αυτές τιμές θα προκύψει μια εκτίμηση για το ρυθμό δημιουργίας πυρήνων J . Σύμφωνα με την τελευταία σχέση του Παραρτήματος Γ, η γραφική παράσταση που θα προκύψει πρέπει να είναι ευθεία γραμμή (χρησιμοποιήστε trendline). Από την κλίση της προκύπτει η τάξη της πυρηνογένεσης (m) και από την αποτέμνουσα η αντίστοιχη σταθερά (k_n). Για τον υπολογισμό χρησιμοποιήστε τα παρακάτω:

dC^*/dT = η κλίση της ευθείας του διαγράμματος ισορροπίας του Παραρτήματος Β.

$$J = k_n \Delta C_{\max}^m$$

$$\Delta C_{\max} = C^{sat} - C_{cry}^*$$

C_{sat} = η συγκέντρωση του διαλύματος που αντιστοιχεί στην προκαθορισμένη θερμοκρασία κορεσμού (45°C).

C_{cry}^* = η συγκέντρωση ισορροπίας σε θερμοκρασία T_{cry} .

Στάδιο 3. Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στο εύρος της μετασταθούς ζώνης (MSZW)

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την κρυστάλλωση είναι ο ρυθμός ανάδευσης. Επηρεάζει τόσο το μέγεθος των κρυστάλλων όσο και την πυρηνογένεση:

- Μεγαλύτεροι ρυθμοί ανάδευσης έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων πυρήνων και άρα μικρότερων κρυστάλλων ενώ ταυτόχρονα συμβάλουν στη διάσπασή τους.
- Με μεγάλους ρυθμούς ανάδευσης επιτυγχάνεται η πυρηνογένεση να λάβει χώρα νωρίτερα. Αυτό σημαίνει μικρότερο εύρος μετασταθούς ζώνης.

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται μελέτη της επίδρασης του ρυθμού ανάδευσης στις παραμέτρους κρυστάλλωσης.

Εφόσον ολοκληρωθεί και το δεύτερο στάδιο εκτελούμε τα παρακάτω βήματα:

1. Θέτουμε τη θερμοκρασία λειτουργίας του θερμοσίφωνα ξανά στους 48°C και περιμένουμε να σταθεροποιηθεί το σύστημα (πλήρης διάλυση των κρυστάλλων).
2. Ορίζουμε τη ροή του νερού στα $0,5 \text{ lt}/\text{min}$, το ρυθμό ανάδευσης στα 100 rpm και τη θερμοκρασία από τους 48°C στους 35°C .
3. Ενεργοποιούμε στο σχετικό λογισμικό τη διαδικασία καταγραφής (μία ένδειξη ανά 5 sec).
4. Μόλις η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει τους 35°C , ολοκληρώνουμε την καταγραφή και επαναλαμβάνουμε τα βήματα 1-5 ορίζοντας αυτή τη φορά νέο ρυθμό ανάδευσης στα 300 rpm .

Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία θα πρέπει να φτάσει στους 48°C και όλοι οι κρύσταλλοι να εξαφανισθούν από το διάλυμα.

Επιπλέον λαμβάνονται υπόψη και τα αποτελέσματα του Σταδίου 1 όπου υπάρχει ρυθμός ανάδευσης στα 200 rpm .

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_{cry}) υπολογίζεται από το διάγραμμα αγωγιμότητας vs. θερμοκρασίας ως το σημείο που η αγωγιμότητα παρουσιάζει ραγδαία μείωση.

Ζητούμενα

Να υπολογιστούν τα παρακάτω και για τους τρεις ρυθμούς ανάδευσης :

1. Σχεδιάστε το διάγραμμα συγκέντρωση (%wt) vs. θερμοκρασία για όλους τους ρυθμούς ανάδευσης στο ίδιο διάγραμμα (από 45°C μέχρι 35°C).
2. Συγκρίνεται τα εύρη των ζωνών μεταστάθειας (MSZW) για τους τρεις ρυθμούς ανάδευσης.
3. Σχεδιάστε σε διάγραμμα τις τιμές των ρυθμών ανάδευσης vs. του αντίστοιχου εύρους ζώνης μεταστάθειας (MSZW). Για μικρότερους ρυθμούς ανάδευσης πρέπει τα εύρη να είναι μεγαλύτερα.

Βιβλιογραφία

1. McCabe W.L., Smith J.C. and Harriott P., *Βασικές Φυσικές Διεργασίες Μηχανικής*, 6^η έκδοση, εκδόσεις Τζιόλα, 2003.
2. Perry R.H. and Green D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, 1997.
3. Ζουμπούλη Α.Ι., Καραπάντσιου Θ., Μάτη Κ.Α., και Μαύρου Π., *Στοιχεία Φυσικών Διεργασιών*, έκδοση ΑΠΘ, 2003.
4. Schweitzer Ph.A., *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, 3rd ed., McGraw-Hill, 1997.
5. Σαραβάκος Γ.Δ., *Τεχνική σωματιδίων - Μηχανικοί διαχωρισμοί*, έκδοση ΕΜΠ, 1978.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Χαρακτηριστικά Πειραματικής Διάταξης Κρυστάλλωσης

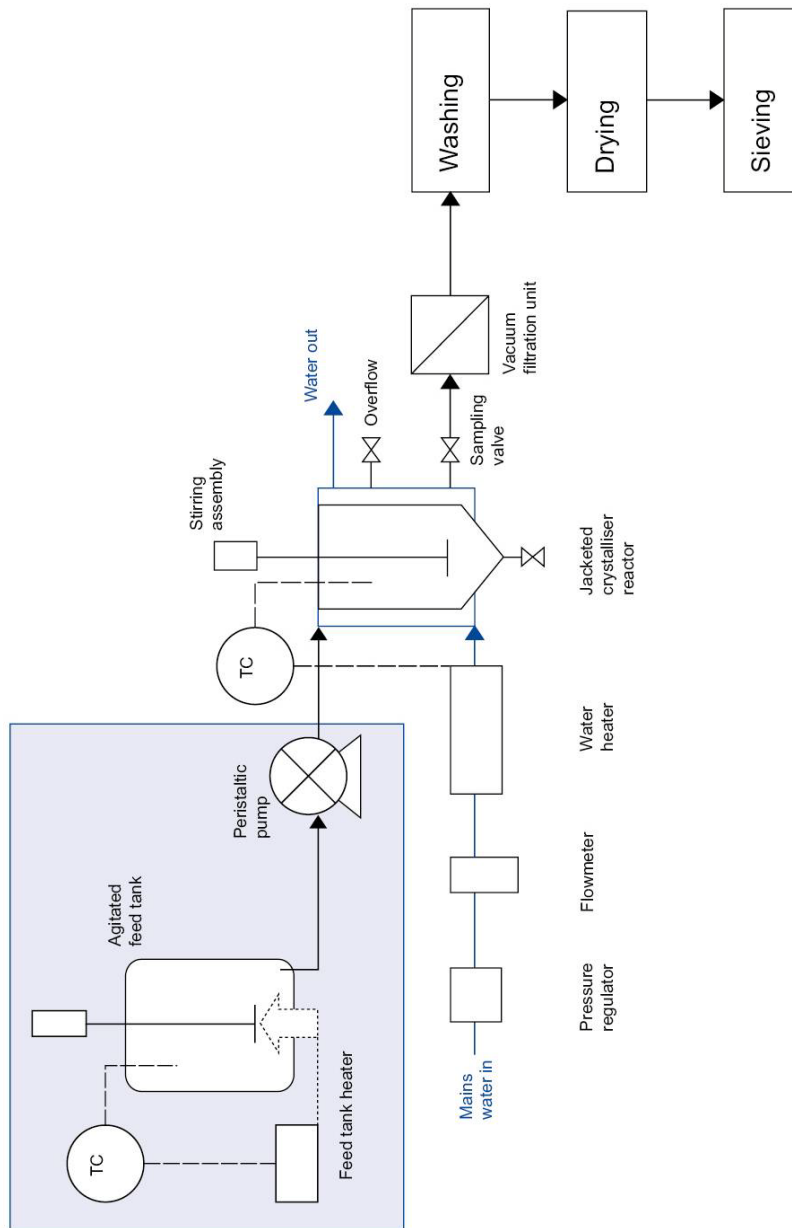
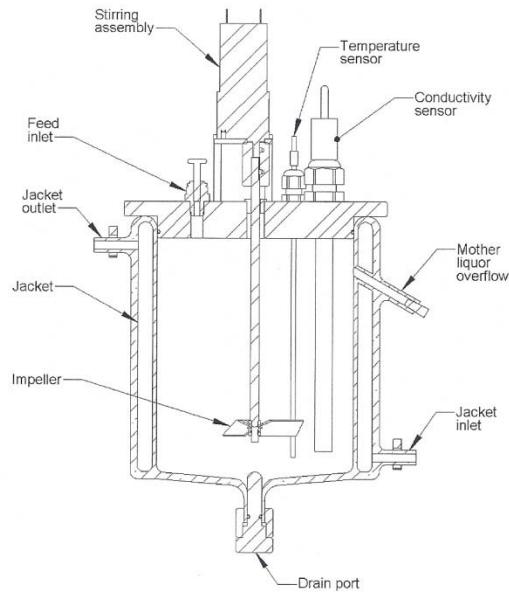
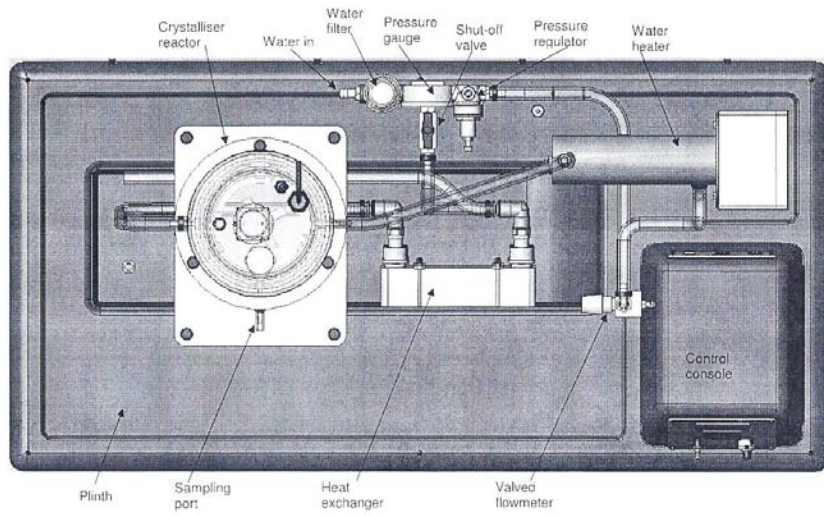
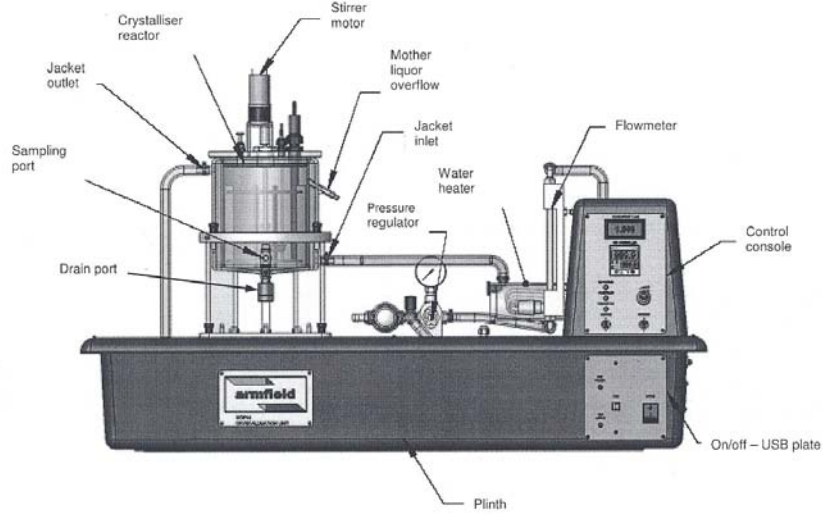


Fig.1 Schematic diagram of batch operation
Continuous feed unit accessory is highlighted.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Στοιχεία Κρυστάλλωσης KCl

A. Σχέση αγωγιμότητας / συγκέντρωσης υδατικού δ/τος KCl

Με τη χρήση πειραματικών δεδομένων προέκυψε η παρακάτω σχέση:

$$C = a \gamma^3 + b \gamma^2 + c \gamma$$

Όπου:

$$a = -6.5314 \cdot 10^{-10} T + 5.3524 \cdot 10^{-8}$$

$$b = 4.6099 \cdot 10^{-8} T - 0.00000682$$

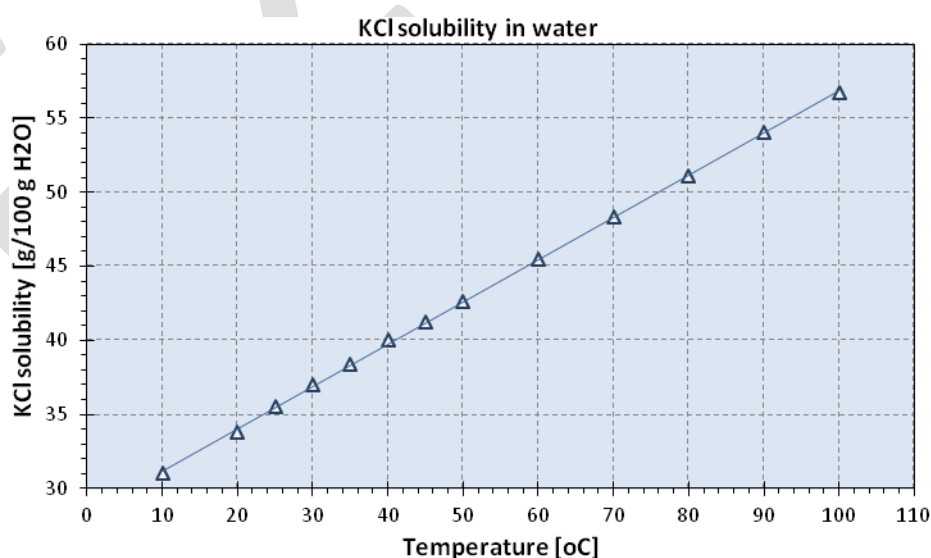
$$c = -0.00009359 T + 0.0114278$$

C = gr KCl ανά 1 kg νερού, T = °C, γ = αγωγιμότητα = mS/cm.

B. Διαλυτότητα KCl

Οι σχέσεις ισορροπίας για την κρυστάλλωση εκφράζονται από τα δεδομένα διαλυτότητας, που σχεδιάζονται ως διάγραμμα φάσεων ή ως καμπύλη διαλυτότητας (x vs. T) αφού η διαλυτότητα μιας ουσίας συνήθως μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα

Θερμοκρασία (°C)	0	10	20	25	30	35	40
Διαλυτότητα (gr/100gr H ₂ O)	27,6	31	33,8	35,53	37	38,35	40
Θερμοκρασία (°C)	45	50	60	70	80	90	100
Διαλυτότητα (gr/100gr H ₂ O)	41,2	42,6	45,5	48,3	51,1	54	56,7



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ: Κινητική της πυρηνογένεσης (από το εγχειρίδιο της Armfield)

Supersaturation rate S corresponds to the rate of supersaturation increase in the case when there would be no desupersaturation due to crystal growth. For batch cooling holds

$$\frac{d\Delta C}{dt} = -\frac{dT}{dt} \cdot \frac{dC^*}{dT} = -b \cdot \frac{dC^*}{dT} \quad \text{where } b = -\frac{dT}{dt} \text{ is the cooling rate}$$

and $\frac{dC^*}{dT}$ is the temperature coefficient of solubility, i.e. mass precipitated at cooling of unit amount of solution by 1K.

Kinetics of nucleation can be sufficiently described by a simple power law:

$$J = k_n \cdot \Delta C_{\max}^m$$

k_n : nucleation rate constant

m : order nucleation

The nucleation parameters – k_n and nucleation order – can be evaluated, e.g., from measurements of the metastable zone width: at a constant rate of supersaturation rise, we can suppose that spontaneous nucleation starts on the metastable zone limit

The measurement is based on the determination of the temperature T_{cry} , where first crystals appear when cooling the solution with a constant rate, b .

The maximum super cooling

$$\Delta T_{\max} = T^* - T_{\text{cry}}$$

corresponds to a maximum supersaturation

$$\Delta C_{\max} = \Delta T_{\max} \cdot \frac{dC^*}{dT}$$

When cooling a solution, the supersaturation is produced with the rate

$$\frac{d\Delta C}{dt} = -\frac{dT}{dt} \cdot \frac{dC^*}{dT} = -b \cdot \frac{dC^*}{dT}$$

It is assumed that, when nucleation starts, the production rate of supersaturation is absorbed by formed nuclei so that

$$\frac{d\Delta C}{dt} \text{ at } t \text{ nucleation} = 0$$

and therefore the mass nucleation rate at this moment is equal to the production rate of supersaturation

$$J = k_n \cdot \Delta C_{\max}^m = -b \cdot \frac{dC^*}{dT}$$

$$\Delta C = \Delta T_{\max} \cdot \frac{dC^*}{dT}$$

$$\left(\Delta T_{\max} \cdot \frac{dC^*}{dT} \right)^m = \Delta C_{\max}^m = -b \cdot \frac{dC^*}{dT} \cdot \frac{1}{k_n}$$

$$\Delta T_{\max} = -b^{1/m} \cdot \left(\frac{1}{k_n} \right)^{1/m} \cdot \left[\frac{dC^*}{dT} \right]^{\frac{1-m}{m}}$$

$$m \log \Delta T_{\max} = \log b - \log k_n + (1-m) \cdot \log \frac{dC^*}{dT}$$

$$\log b = (1-m) \cdot \log \frac{dC^*}{dT} + \log k_n + m \log \Delta T_{\max}$$