

회분식 냉각 결정화기에서 NTO의 결정화 메카니즘

김 광 주[†] · 김 민 준 · 염 충 균 · 이 정 민 · 최 호 석* · 김 현 수** · 박 방 삼**

한국화학연구소 화학공정 연구센터, *충남대학교 화학공학과, **국방과학연구소 1-3-5 연구실
(1998년 4월 16일 접수, 1998년 9월 17일 채택)

Crystallization Kinetics of NTO in a Batch Cooling Crystallizer

K. J. Kim[†], M. J. Kim, C. K. Yeom, J. M. Lee, H. S. Cho^{*}, H. S. Kim^{**}, and B. S. Park^{**}

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

^{**}1-3-5, Agency of Defense Development, P.O. Box 35, Taejon, Korea

(Received April 16, 1998; accepted September 17, 1998)

요 약: 회분식 통풍관형(DTB) 냉각 결정화기에서 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO)의 결정화 메카니즘에 관한 연구가 수행되었다. 결정성장속도 및 핵 생성속도에 대한 과포화 의존성이 조사되었다. 핵생성 메카니즘 판별을 위한 Mersmann 이론을 이용하여 NTO의 핵생성 거동에 대한 메카니즘이 파악되었다. DTB 결정화기에서 NTO의 핵생성 거동은 불균일핵생성과 표면핵생성이 동시에 기여함을 알 수 있었다. 핵생성속도는 과포화에 4.2승에 비례하였고 결정성장속도는 과포화의 2.9승에 비례하였다. 회분식 DTB 냉각 결정화에서 얻은 NTO 결정의 크기는 결정화 메카니즘으로부터 얻어진 상관식으로부터 검증되었다.

Abstract: The kinetics of crystal growth and nucleation in dependence on the supersaturation of an aqueous solution of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO) were evaluated on the draft tube-baffle(DTB) crystallizer operated batchwise. The crystal growth rate is proportional to the supersaturation to the 2.9 power, and the nucleation rate to the 4.2 power. The nucleation behavior for NTO-water system in DTB crystallizer was grasped according to Mersmann's criteria. The nucleation in this crystallizer was found to act with heterogeneous nucleation and surface nucleation simultaneously. Simplified relation was derived for calculation of mean crystal size of product crystals from the batch cooling crystallizer. The obtained relation was verified by a set of experiments.

Key words: Nucleation, Crystallization, NTO, Crystal Size, Cooling Crystallizer

1. 서 론

NTO(3-nitro-1,2,4-triazol-5-one)는 TNT(2,4,6-trinitrotoluene), RDX(hexahydro-1,3,5-tetranitro-1,3,5-triazine), HMX(octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)에 비해 충격에 둔감하고 열적으로 안정된 폭발물질이다[1]. 그러나 NTO 합성공정에서 얻어지는 결정은 침상형태로써 결정의 표면은 매우 거칠고 입도분포가 매우 넓다. 이 상태의 NTO 결정은 응집이 되기 쉽고 충전밀도가 낮고 불안정하다. 또한 수송 및 저장중에 폭발 가능성이 매우 크고 폭발물질로써의 특성 및 성능이 저하된다. NTO의 안정성은 이 물질의 민감성을 감소시킴으로써 향상될 수 있다. 폭발물질의 민감성은 평균결정크기, 결정의 입도분포, 결정의 형상, 결정표면의 거칠기, 결정의 강도 등에 의하여 영향을 받는다[1,2]. 따라서 폭발물질의 안정성을 높이고 민감성을 줄이기 위하여 폭발물질 생산공정에는 반응공정에서 얻어진 침상결정을 민감성이 작은 결정으로 제어하기 위하여 결정화 공정이 필수적으로 동반되어야 한다. 따라서 결정화 공정은 화학산업에서 제품의 특성, 결정의 크기 및 형상을 조절하는 핵심공정이다.

결정의 크기 및 입도분포는 결정화과정의 핵생성 속도 및 결정성장 속도에 의해 결정되며 이들은 공정변수들 즉, 교반속도, 결정화기 형태, 주입조성, 결정화기의 동특성, 결정화기내의 결정분율 등에 복합적인 영향을 받는다[3]. 이들 중 대부분은 과포화도에 의존하는 파라미터이다. 화학산업에서 공업결정화에 의하여 결정의 크기를 조절하는 방법은 흔히 종(seed)를 이용하는 방법이 이용되고 있다[3,4]. 반면 화학산업에서 폭발물질의 결정화는 종을 사용하지 않는 방법에 의하여 이루어진다. 그 이유는 폭발물질의 종을 만드는 과정에서 폭발이 발생되기 매우 쉽기 때문이다. 따라서 종을 사용하지 않는 결정화에서 결정화과정에 다양한 핵생성 메카니즘이 작용하므로 핵생성 메카니즘의 파악이 없이는 폭발물질의 결정 크기 조절이 어렵다.

폭발물질의 결정화는 제품의 형상과 최종 성능의 조절을 위한 조업조건 설정에 초점이 맞추어져 왔으나 이들을 파악하기 위하여 필수적으로 요구되는 결정화 메카니즘 연구가 되지 않고 있다.

본 연구에서는 화학물질의 입도조절을 위하여 기존의 증발결정화의 대안으로서 최적조업조건을 가진 냉각 결정화 방법이 제안된다. 냉각 결정화 기술을 결정크기 제어에 사용하기 위해서 용매에서 NTO의 결정화 메카니즘에 관한 기초연구가 먼저 수행되어야 한다. 본 연구에서 핵생성과 결정성장에 대한 과포화 의존성에 의하여 NTO의 결정화 메카니즘에 대한 정보를 제공한다. 결정성장

[†] 주 저자 (e-mail: kjoookim@pado.kRICT.re.kr)

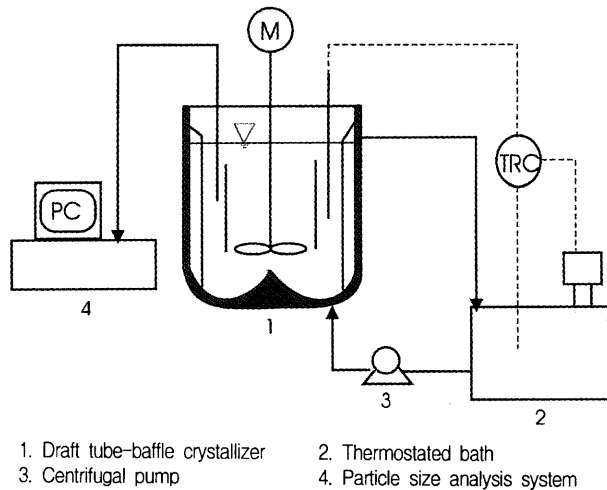


Figure 1. Experimental setup.

속도는 종(seed)을 사용하지 않는 회분식 냉각 결정화에서 입도의 직접 측정방식에 의하여 측정되었다. 핵생성 거동은 Mersmann의 핵생성 판별기준 모델에 의하여 파악되었다.

따라서 본 연구는 물을 용매로 하여 NTO의 결정화에서 결정화 메커니즘을 조사하고 이로부터 결정크기를 예측할 수 있는 모델식을 제안하기 위하여 수행되었다.

2. 실험

2.1. 장치

본 실험은 통풍관식 베플(draft tube baffle)이 설치된 결정화기(DTB crystallizer)에서 수행되었다. Figure 1은 결정화 실험장치의 개략도이다. 결정화기는 내부직경 120 mm 및 높이 180 mm이며 자켓이 설치되어 있다. 결정화기내에 통풍관과 베플이 장착되어져 있다. 교반기는 터빈형(직경 40 mm, 날개 각 45°)이며 교반기 속도 조절기(MS280D, MS)에 의하여 조절되었다. 교반기는 통풍관의 하부에 설치되었다. 반응기와 항온조의 온도는 K형 열전대를 연결한 디지털 온도측정기(180L, Yokogawa)로 기록되었다 항온조의 온도는 PID제어기가 장착된 냉동 항온조절기(RAUDA, K-4/R)를 사용하여 ±0.05 K 오차범위에서 제어되었다. 냉매로는 ethylene glycol과 물을 혼합하여 사용되었다. 생성된 결정은 진공여과를 이용하여 모액으로부터 분리되었다. 결정화기의 온도는 자켓속으로 흐르는 냉매를 사용하여 조절되었다. 결정화기의 냉각속도는 ± 0.05 K/min 오차범위에서 0.05 K/min~10 K/min로 제어되었다. 교반속도는 400 rpm에서 700 rpm 사이에서 운전되었다.

생성된 결정들의 결정크기분포, 형상 그리고 평균결정크기는 광학 현미경이 설치된 image analyzer(VIDAS, Karl Zeiss)와 SEM(JEOL JSM-840A)으로 측정되었다.

2.2. 절차

본 연구에서 사용된 NTO는 99.5 mol %의 순도를 가졌으며 (주)한화에서 합성된 것을 사용하였다. 용매는 물(3차 증류수)을 사용하였다. 회분식 냉각 결정화의 조업순서는 다음과 같다. 원하는 조성의 NTO-물 혼합물이 결정화기에 주입된 후 이 용액을 포화온도보다 10 °C 높은 온도에서 30분 동안 유지된다. 원하는 냉각속도가 온도조절기에 설정되고 냉각에 의한 결정화 조작이 설정된 최종 온도까지 수행된다. 일정한 냉각속도로 냉각되는 동안 결정이 생성되는 온도를 polythermal method[7-9]에 의하여 측정하였다.

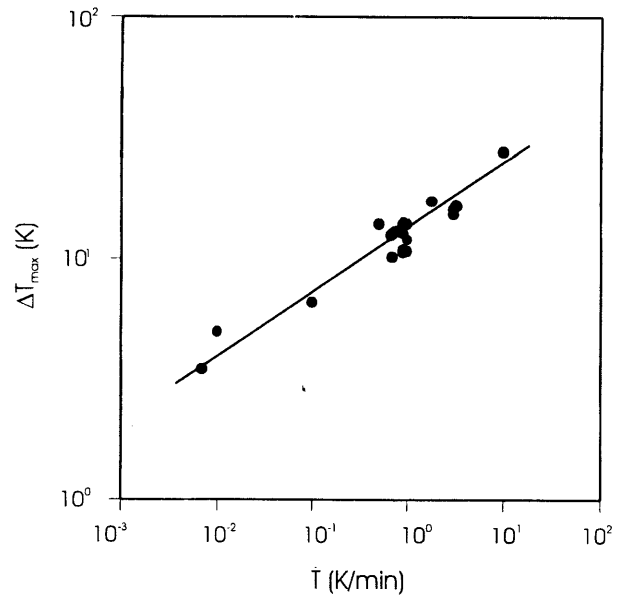


Figure 2. Dependence of maximum subcooling ΔT_{max} on cooling rate.

결과적으로 준안정영역(metastable zone width)이 냉각속도와 원료 조성에 따라 측정되었다. 생성된 NTO 결정은 5 °C 간격으로 결정화기로부터 채취되었다. 채취된 결정은 대기온도에서 12시간 건조 후 SEM 및 image analyzer 등으로 평균크기, 입도분포, 입자형상 등이 관찰되었다. 결정성장속도 및 과포화는 입자크기 및 결정화기 내의 농도를 시간에 따라 각각 분석하여 결정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Nucleation

핵생성 속도는 단위시간당 용매의 단위질량당 생성된 핵의 질량으로서 다음 식과 같이 과포화에 의존하는 power 함수로 표현될 수 있다[6-8].

$$N_m = k'_n \Delta w^n \quad (1)$$

여기서 k'_n 은 $k_n / \alpha \rho_c L_n^3$ 이다. n 은 핵생성 속도의 차수이며 k_n 은 핵생성 상수로서 핵생성의 특성을 결정하는 주요변수이다. 이 파라미터는 Nyvlt에 의해 제시된 준안정영역(metastable zone width)의 측정에 의하여 실험적으로 결정될 수 있다[7-9]. 일정한 속도로 냉각되는 용액에서 냉각속도 \dot{T} 에 대한 최대 허용과냉각 정도 ΔT_{max} 의 의존성은 다음과 같은 관계식으로 나타난다[9-11].

$$\log \Delta T_{max} = a + b \log(-\dot{T}) \quad (2)$$

여기서 $a = \frac{(1-n)}{n} \log\left(\frac{dw^*}{dT}\right) - \frac{\log k'_n}{n}$ (3)

$$b = \frac{1}{n} \quad (4)$$

여기서 ΔT_{max} 는 polythermal method에서 실험적으로 얻어진다 [7-11]. ΔT_{max} 는 일정한 속도로 혼합물이 냉각될 때 핵이 출현하는 온도와 혼합물의 포화온도와의 차이로 정의된다. 혼합물 조성에 대한 포화온도는 용해도 자료로부터 결정되고 핵이 출현하는 온도

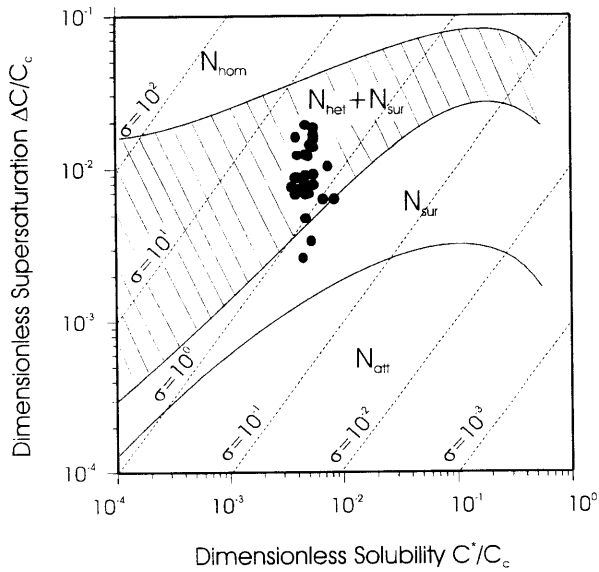


Figure 3. Dimensionless metastable supersaturation against the dimensionless solubility for various nucleation processes (experimental points obtained in our crystallizer).

는 시각에 의해서든지 결정화 용액의 열적특성 변화의 분석에 의하여 측정된다. Figure 2는 결정화 조업중에 얻어진 최대 허용과냉각을 냉각속도에 대하여 대수좌표로 나타낸 것이다. 실험에 사용된 혼합물의 조성은 7~12 wt %였으며 혼합물의 포화온도는 65~92 °C 범위에 있다. Figure 2에서 보듯이 결정화 과정에서 얻어진 최대 허용과냉각은 냉각속도에 따라서 다소 분산되어 있지만 대수좌표상에서 선형적으로 상승하는 경향을 보임을 알 수 있다. 일반적으로 최대 허용과냉각 정도는 혼합물 조성에 의해 결정되는 포화온도와 냉각속도에 의존한다고 보고되었다[10,11]. 따라서 실험자료의 분산은 포화온도에 대한 영향에 기인한다고 볼 수 있다. 결과적으로 Figure 2의 직선으로부터 핵생성 차수 n은 4.2이고 k'n은 2500임을 알 수 있었다. Δw*/dT는 이미 보고된 용해도 자료[12]로부터 얻어졌으며 그 값은 0.00248 kg/kg K이었다.

또한 종(seed)를 사용하지 않는 결정화에서 핵생성은 일차 핵생성(primary nucleation)에 의해 주도되지만 결정생성 후 결정표면에서 활성화되는 핵생성 및 결정의 충돌이나 깨짐현상에 의한 핵생성으로 나타나는 이차 핵생성(secondary nucleation)이 고려되어야 한다. 따라서 총괄 핵생성속도는 균일핵생성(homogeneous nucleation) N_{hom}과 불균일핵생성(heterogeneous nucleation) N_{het}로 나타나는 일차핵생성 및 표면핵생성(surface nucleation) N_{sur}과 깨짐핵생성(attrition nucleation) N_{att}로 표현되는 이차핵생성의 합으로 다음과 같이 나타낸다.

$$N = N_{hom} + N_{het} + N_{sur} + N_{att} \quad (5)$$

결정화에서 이들 핵생성 메카니즘의 기여도는 결정의 크기를 결정하는 중요한 변수로서 파악되어야 한다. Mersmann의 핵생성 메카니즘 판단기준에 따르면 결정화에서 작용하는 핵생성 메카니즘은 과포화, 상대과포화도 및 용해도에 의하여 판별될 수 있음을 보였다[13]. Figure 3은 Mersmann 이론에 의하여 정의된 무차원 과포화 ΔC/C_c와 무차원 용해도 C*/C_c의 도시에 의하여 핵생성 메카니즘의 한계범위를 나타낸 것이다. 이 그림에 사용된 네 가지 핵생성속도의 관련식은 이미 발표된 보고에서 상세히 제시되어 있다

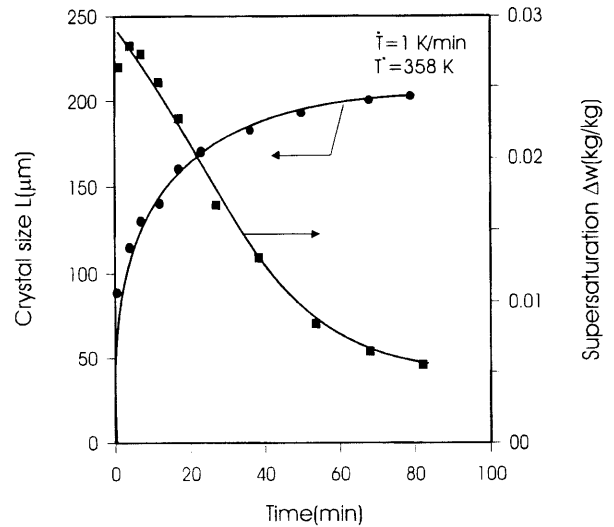


Figure 4. Typical variation of crystal size and supersaturation at cooling rate of 1 K/min and saturation temperature of 358 K.

[5,13,14].

본 연구에서 얻어진 무차원 과포화 ΔC/C_c의 실험자료가 무차원 용해도 C*/C_c에 대하여 Figure 3에 도시되었다. 이 그림에서 보듯이 본 결정화기에서 측정된 NTO-물계에 대한 용해도에 대한 과포화 자료는 불균일핵생성 + 표면핵생성 영역에 모여 있다. 따라서 본 연구에서 핵생성은 불균일핵생성과 표면핵생성이 혼합된 형태로 나타남을 암시한다. 이는 본 연구에서 사용된 결정화가 종을 사용하지 않는 DTB형 결정화기임을 고려하면 매우 합리적인 결과로써 보여진다. 즉 종을 사용하지 않는 DTB형 결정화에서 핵은 자발적인 핵생성 메카니즘에 의해서 발생하지만 균일핵생성에 의해서가 아니라 용액에 존재하는 이물질, 결정화기의 벽, 교반기 및 통풍관 배플등의 제 3의 표면(foreign surface)에 의하여 초기에 야기되고 그 후에 생성된 결정의 표면에서 야기되는 이차 핵생성(즉 표면 핵생성)에 의하여 다시 활성화됨을 제시한다. 공업 결정화에서 이차 핵생성을 방지하기 위하여 고체 함유율은 보통 2 wt % 이하에서 조업하는 것을 감안하면 본 결정화기의 고체함유율 10 wt %는 결정과 결정의 충돌과 결정표면의 활성화에 의한 이차 핵생성을 야기하기가 쉬울 것으로 예상된다. 본 실험에서 얻어진 결정은 균일한 정육각형 형태를 가지고 있었다. 결과적으로 깨짐현상에 의한 핵생성은 무시될 수 있음을 알 수 있다.

3.3. 결정성장속도

종을 사용하지 않는 회분식 냉각 결정화기에서 결정성장속도는 핵생성 후 급격한 과포화의 감소와 함께 이루어진다. Figure 4는 조업 시간에 따른 결정크기 및 과포화의 변화에 대한 전형적인 형태를 나타낸 것이다. Figure 4로부터 어떤 시간 t에서 결정성장속도 G_t는 다음과 같이 결정의 크기변화로부터 직접 측정될 수 있다[15].

$$G_t = \frac{L_{t+1} - L_{t-1}}{\Delta t} \quad (6)$$

결정성장속도는 과포화의 power함수로서 다음과 같이 일반화되어 있다.

$$G = k_G \Delta w^\alpha \quad (7)$$

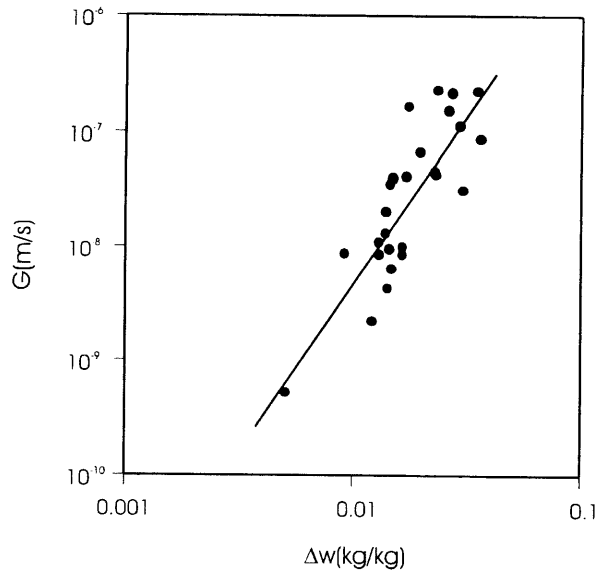


Figure 5. Plot of crystal growth rate G versus supersaturation Δw .

여기서 k_G 는 총괄 결정성장 계수로 정의되며 g 는 결정성장 차수이다.

과포화도 Δw 는 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta w = w - w^* \tag{8}$$

여기서 w 와 w^* 는 각각 시간 t 에서 용액의 농도 및 포화농도를 의미한다. Figure 5는 과포화의 함수로서 선형 결정성장속도를 도시한 것이다. Figure 5의 직선으로부터 결정성장속도는 과포화의 2.9승에 비례하고 총괄 결정성장계수 k_G 는 5.6×10^{-3} m/s이었다. 과포화의 지수항의 차수는 결정성장 메카니즘과 관련된다. Two-step model[13]에 따르면 과포화의 1차 의존성은 결정성장이 확산에 의해 조절됨을 나타내지만 1이상의 의존성은 표면반응(integration)에 의한 율속단계를 가짐을 설명할 수 있다. 따라서 2.9승의 과포화 의존성은 결정성장이 확산과 표면반응이 복합된 형태로 거동함을 제시한다. 총괄 결정성장속도 k_G 의 값은 이전의 회분식 냉각 결정화 연구에서 유기물의 결정화에서 얻어진 자료와 유사하다[16,17]. 그러나 k_G 값의 정확한 비교는 결정크기, 온도, 교반정도 등의 특성이 동일하지 않기 때문에 가능하지 않다.

3.4. 결정크기의 예측

결정화기에서 얻어진 결정의 평균크기는 핵생성과 결정성장의 복잡한 함수들에 의해 결정된다. 결정크기는 교반속도, 원료의 조건, 핵생성속도, 결정성장속도와 같은 공정변수들에 영향을 받는다. 또한 이들 함수들은 과포화에 큰 의존성을 가지고 있기 때문에 결정크기는 우선적으로 과포화도의 조절을 고려해야 한다. Figure 6은 과포화에 따른 평균 결정크기 변화를 도시한 것이다. 결정의 크기는 과포화가 증가함에 따라 약간 감소하는 일반적인 경향은 보이고 있지만 이 실험결과로부터 상관관계를 얻기가 어렵다. 분산된 실험자료는 고체 함유량, 교반속도, 초기농도와 같은 조업조건 차이로 나타난 결과로 보여진다. 공업결정화에서 결정의 크기예측은 이론적으로 매우 불가능하다. Mersmann 등은 결정성장속도와 핵생성이론을 조합하여 과포화도의 함수로 이론적으로 결정크기를 예측할 수 있는 모델을 제시하였지만 결정화기내의 동특성이 고려

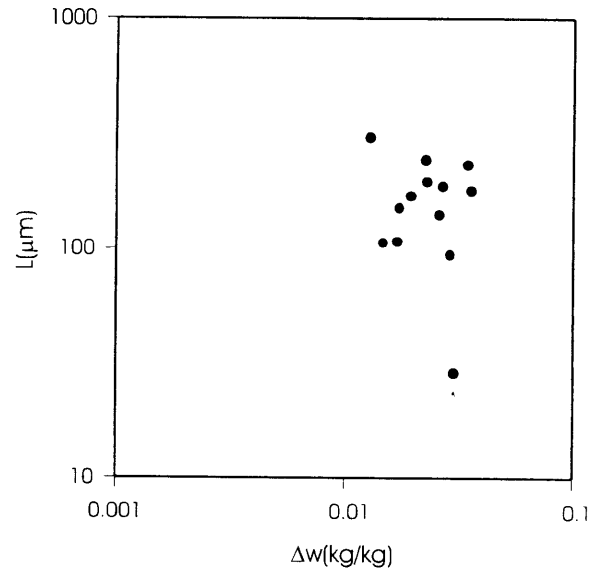


Figure 6. Dependence of crystal size L on supersaturation Δw .

되지 않음으로써 많은 편차를 가짐을 알 수 있다[18].

본 연구에서는 결정화 메카니즘과 조업조건을 조합하여 단순화된 결정크기 모델을 연구하였다. 일반적으로 공업결정화에서 결정크기는 핵생성속도 N_m , 결정성장속도 G 와 결정화기내의 고체함량 φ_s 에 의존하므로 다음과 같은 함수관계에 의하여 표현되어 질 수 있다.

$$L = f\left(\frac{G\varphi_s}{N_m}\right) \tag{9}$$

결정의 크기는 핵생성속도에 반비례하고, 결정성장속도와 수율에 비례한다. 식 (9)에서 G 와 N_m 은 결정화 kinetic으로써 $G \sim \Delta w^g$ 및 $N_m \sim \Delta w^n$ 에 따라서 g 와 n 의 지수항으로 나타난다. 반면 φ_s 는 결정화 조업변수의 함수로서 결정의 생산성과 관련된 항이다. 이 식의 N_m 과 G 를 식 (1)와 (7)로 바꾸면 다음과 같은 상관식으로 제시된다.

$$L = K_N \varphi_s \Delta w^{g-n} \tag{10}$$

여기서

$$K_N = \frac{k k_G}{k'_n} \tag{11}$$

K_N 은 결정성장 파라미터 k_G , 핵생성속도의 상수 k'_n , 비례상수 k 로 구성되는 시스템 변수이다. 식 (11)에서 k_G 와 k'_n 는 비례관계에 있고 온도와 다른 파라미터의 영향에 대한 변화가 유사하기 때문에 K_N 의 값은 온도와 결정화기의 동특성, 다른 조업변수에 아주 민감하지는 않다. 따라서 K_N 은 결정화공정의 상수로 간주되는 시스템 변수로써 간주될 수 있다. 식 (10)의 g 와 n 은 각각 2.9와 4.2임이 앞에서 밝혀졌다. 식 (10)을 이용하여 실험결과로부터 얻어진 K_N 값은 1.13×10^{-5} 이었으며 다음과 같은 상관식으로 결정크기의 상관식이 나타난다.

$$L = 1.13 \times 10^{-5} \varphi_s \Delta w^{-1.3} \tag{12}$$

Figure 7은 식 (12)에 의하여 계산한 평균 결정크기와 실험적으

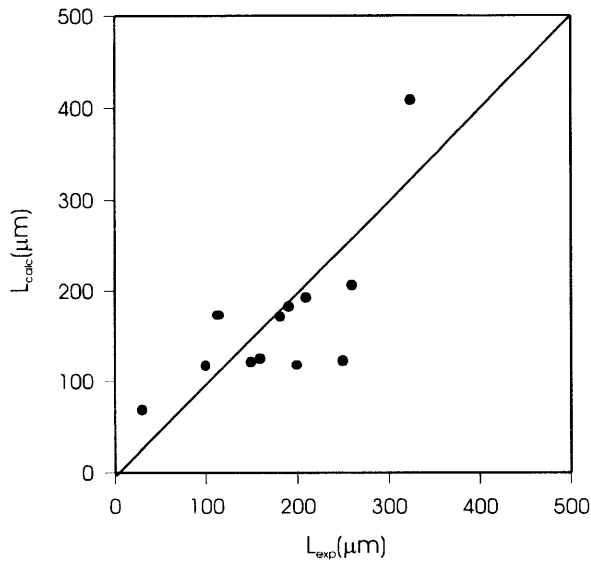


Figure 7. Comparison between the calculated and the experimental mean crystal size.

로 얻은 평균 결정크기 값을 비교한 것이다. 실험의 결과와 식(12)에 의하여 계산되어진 값이 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 결정화 메카니즘과 결정의 슬러리 밀도의 향으로 보정된 식(12)의 단순 상관식은 결정크기의 예측이 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 회분식 냉각 결정화기를 사용하여 NTO의 결정화 메카니즘 및 결정크기의 예측에 대한 조사가 수행되었다. 핵생성속도 및 결정성장속도는 과포화에 4.2승 및 2.9승에 각각 의존하였다. 결정크기는 결정화 메카니즘과 조업변수를 고려한 다음의 상관식으로 성공적으로 예측할 수 있다.

$$L = 1.13 \times 10^{-5} \varphi_s \Delta w^{-1.3}$$

사 용 기 호

- a : constant of equation 2
- b : constant of equation 2
- Δc : supersaturation [kmol/m³]
- C_c : molar density of crystal [kmol/m³]
- G : crystal growth rate (m/s)
- k_n : nucleation coefficient [1/m³ s]
- k'_n : nucleation coefficient [kg/kg s]
- k_G : crystal growth coefficient [m/s]
- K_N : system constant [m]
- L : crystal size [m]

- L_n : nucleus size [m]
- n : order of nucleation rate
- N_m : nucleation rate [kg/kg s]
- T : temperature [K]
- \dot{T} : cooling rate [K/min]
- ΔT_{max} : maximum allowable supercooling, i.e. metastable zone width [K]
- t : time [s]
- w : concentration [kg/kg]
- w* : saturated concentration [kg/kg]
- Δw : supersaturation [kg/kg]
- a : shape factor
- ρ_c : crystal density [kg/m³]
- φ_s : hold-up of crystal [kg/kg]

참 고 문 헌

1. K. Y. Lee and M. D. Coburn, Los Alamos National Laboratory Report No.LA-10302 MS, February, (1985).
2. A. Becuwe. and A. Delclos, Propellants, Explosives, Pyrotech, 18, 1(1993).
3. A. Mersmann, Crystallization Technology Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, (1995).
4. M. Bohlin and A. C. Rasmuson, *The Can. J. Chem. Eng.*, 70, 120(1992).
5. H. W. Dimond and A. S. Hester, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 672 (1965).
6. J. Nyvlt and M. Broul, *Int. Chem. Eng.*, 22, 543(1982).
7. J. Nyvlt, Design of Crystallizer, CRC Press, Ann Arbor, (1992).
8. J. Nyvlt, O. Sohnle, M. Matuchova, M. Broul, The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier, Amsterdam, (1985).
9. J. Nyvlt, *Journal of Crystal Growth*, 3/4, 377(1968).
10. K. J. Kim and S. K. Ryu, *Chem. Eng. Comm.*, 159, 51(1997).
11. J. Nyvlt and M. Broul, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 44, 3549(1979).
12. K. J. Kim, M. J. Kim, J. M. Lee, S. H. Kim, H. S. Kim and B. S. Park, *Proc. CGOM, Bremen*, 169(1997).
13. A. Mersmann, *Chem. Eng. Res. Des.*, 74, 812(1996).
14. H. Schubert and A. Mersmann, *Chem. Eng. Res. Des.*, 74, 821(1996).
15. J. Garside, A. Mersmann and J. Nyvlt, Measurement of Crystal Growth Rate, European Fed. of Chem. Eng., Druckhaus Deutsch, Muenchen, (1990).
16. Y. Murata and T. Honda, *J. Crystal Growth*, 39, 315(1977).
17. P. J. Jansens, Suspension Crystallization of Organic Compounds, Thesis, Technical University Delft, (1994).
18. A. Mersmann, M. Angerhofer, T. Gutwald, R. Sangl and S. Wang, *Sep. Technol.*, 2, 85(1992).