

# CRISTALIZACIÓN

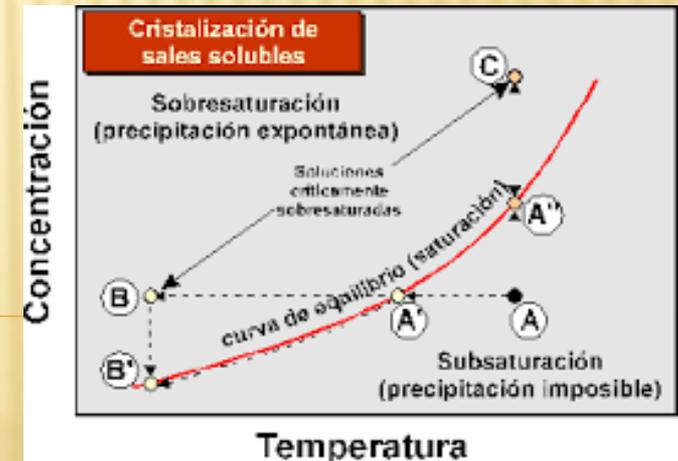


## Bibliografía

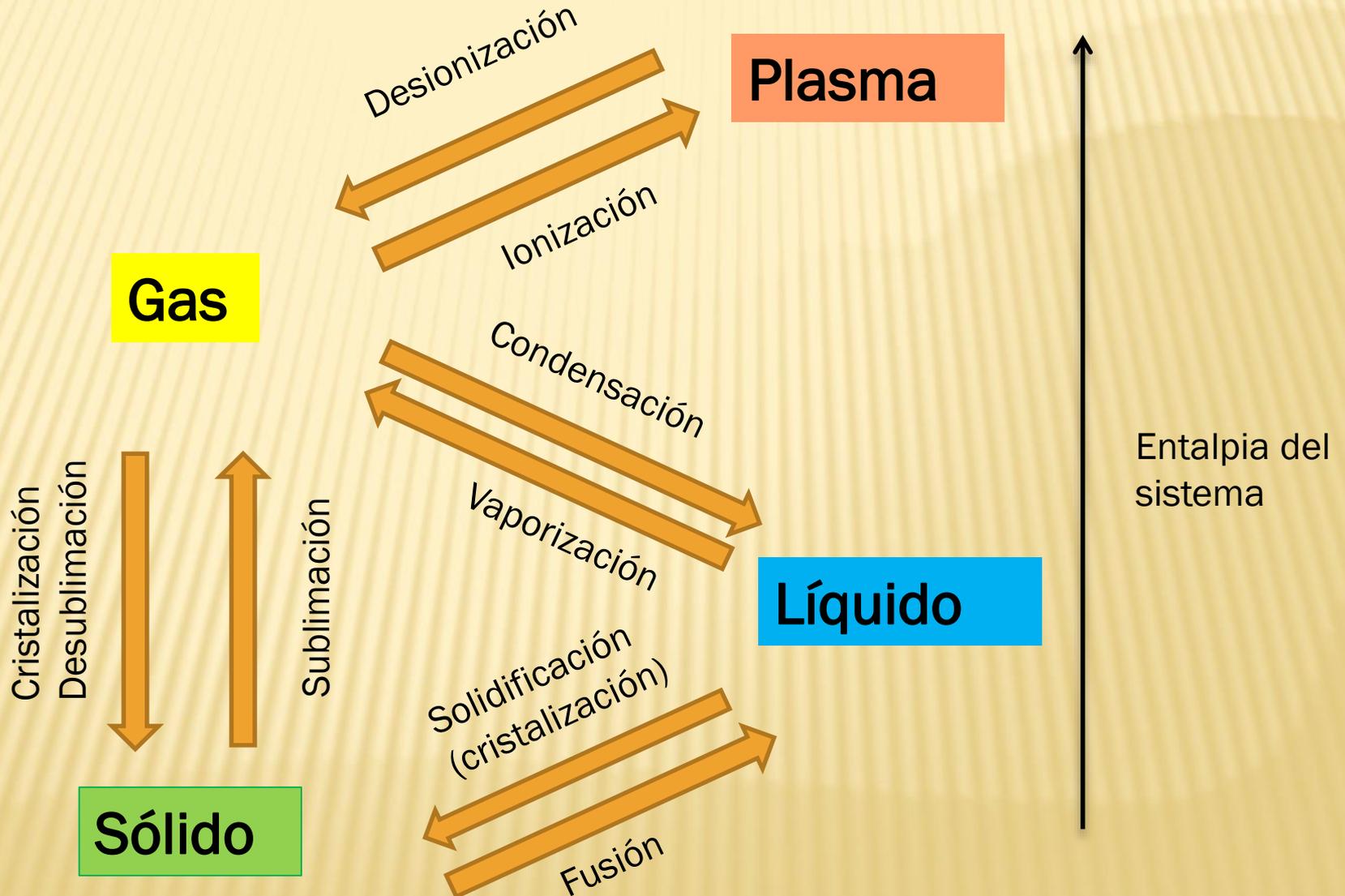
Martínez de la Cuesta: Operaciones de Separación en Ing. Química

Mc Cabe Thiele: Operaciones Unitarias en Ing. Química

Apunte de Cátedra Operaciones Unitarias



# Estados de la materia



**Cristalización:** se obtienen sólidos cristalinos a partir de una solución madre saturada por dos grupos de métodos:

- **Enfriamiento lento de la solución saturada caliente.**
- **Evaporación libre del disolvente a temperatura constante, en general temperatura ambiente**

**Además**

- **Cristalización a partir de la fundición o de un gas**

**Usos**

- **Obtención de cristales de sales**
- **Cristalización de azúcar a partir de melazas**

## Ventajas

- Se puede obtener en una sola etapa un producto con una pureza de hasta 99 %
- Se puede controlar la cristalización tal manera que se produzcan cristales uniformes
- La cristalización mejora la apariencia del producto y ayuda a su conservación
- Es una operación que se puede llevar a temperaturas moderadas

## Desventajas

- No se puede purificar más de un componente ni recuperar todo el producto
- Implica el manejo de sólidos, lo que lleva usar además del cristizador equipos de separación sólido líquido y de secado

## Componentes

- Solución madre
- Cristales
- Magma



## Características del producto

- Pureza

Un cristal sólido, bien formado por sí solo es casi puro, pero retiene líquido madre cuando se ha eliminado a partir del magma final

- Tamaño y distribución

El tamaño depende de la aplicación



**Distribución de tamaños de cristal:** se mide con un conjunto de tamices específicos y se mide a través del Coeficiente de Variación ( $C_V$ )

$$C_V = \frac{d_{16} - d_{84}}{2d_{50}} * 100$$

$d_{16}$  = apertura del tamiz a partir del cual pasa el 16 % del material

$d_{84}$  = apertura del tamiz a partir del cual pasa el 84 % del material

$d_{50}$  = apertura del tamiz a partir del cual pasa el 50 % del material

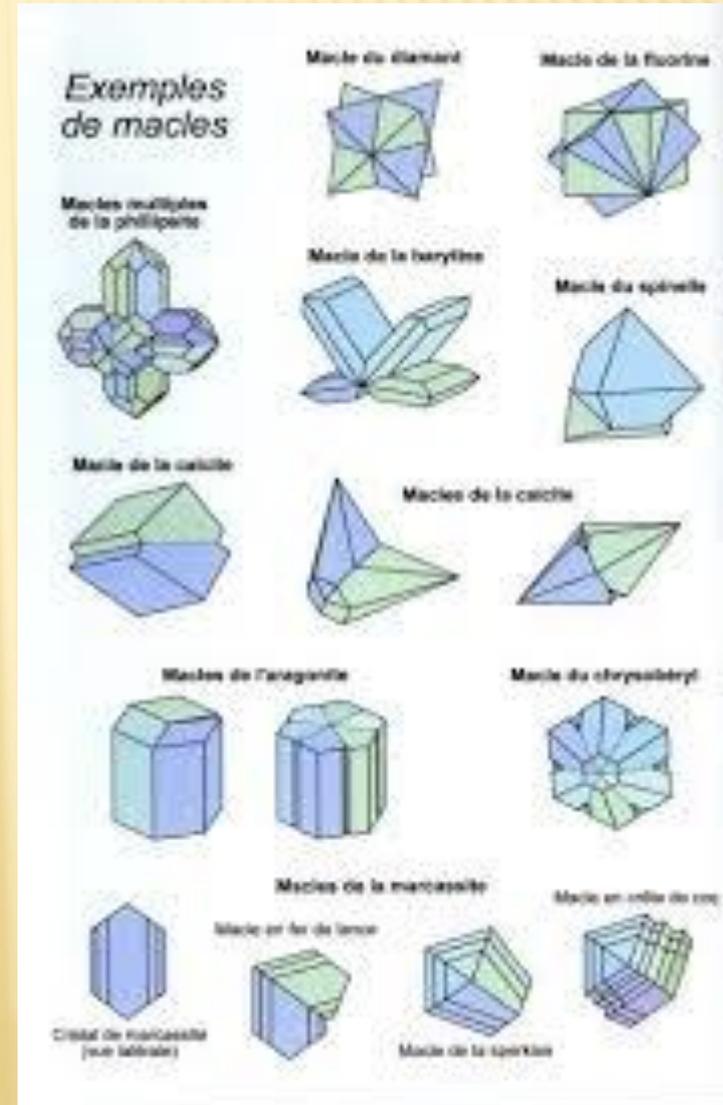
Menor  $C_V$  mayor uniformidad de los cristales

# Geometría de los cristales

El cristal es el elemento **NO VIVO** más complejo de la naturaleza

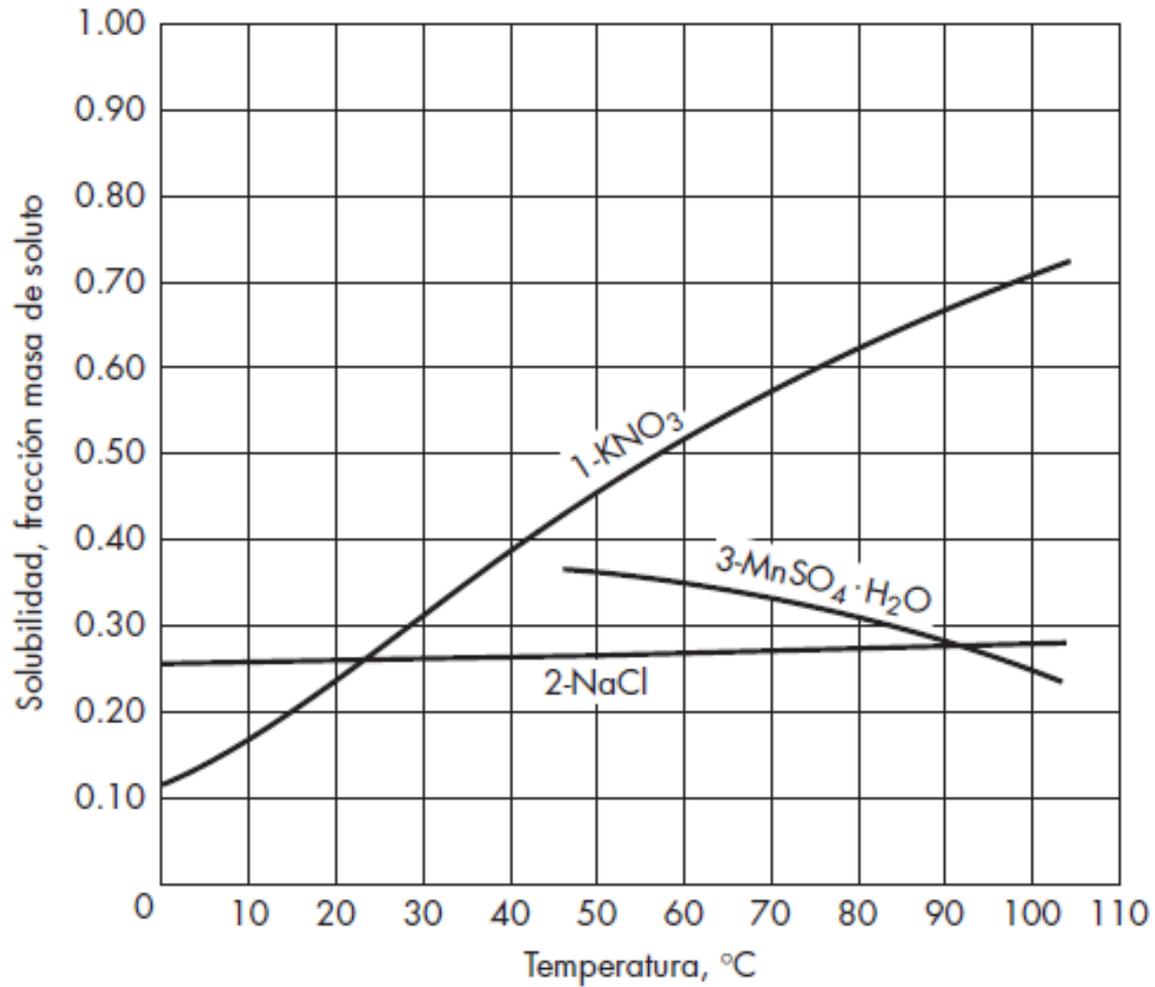
|            |   |             |
|------------|---|-------------|
| Cúbico     |  | Rómbico     |
| Tetragonal |  | Monoclínico |
| Hexagonal  |  | Triclínico  |
| Trigonal   |  |             |

## Sistemas cristalográficos

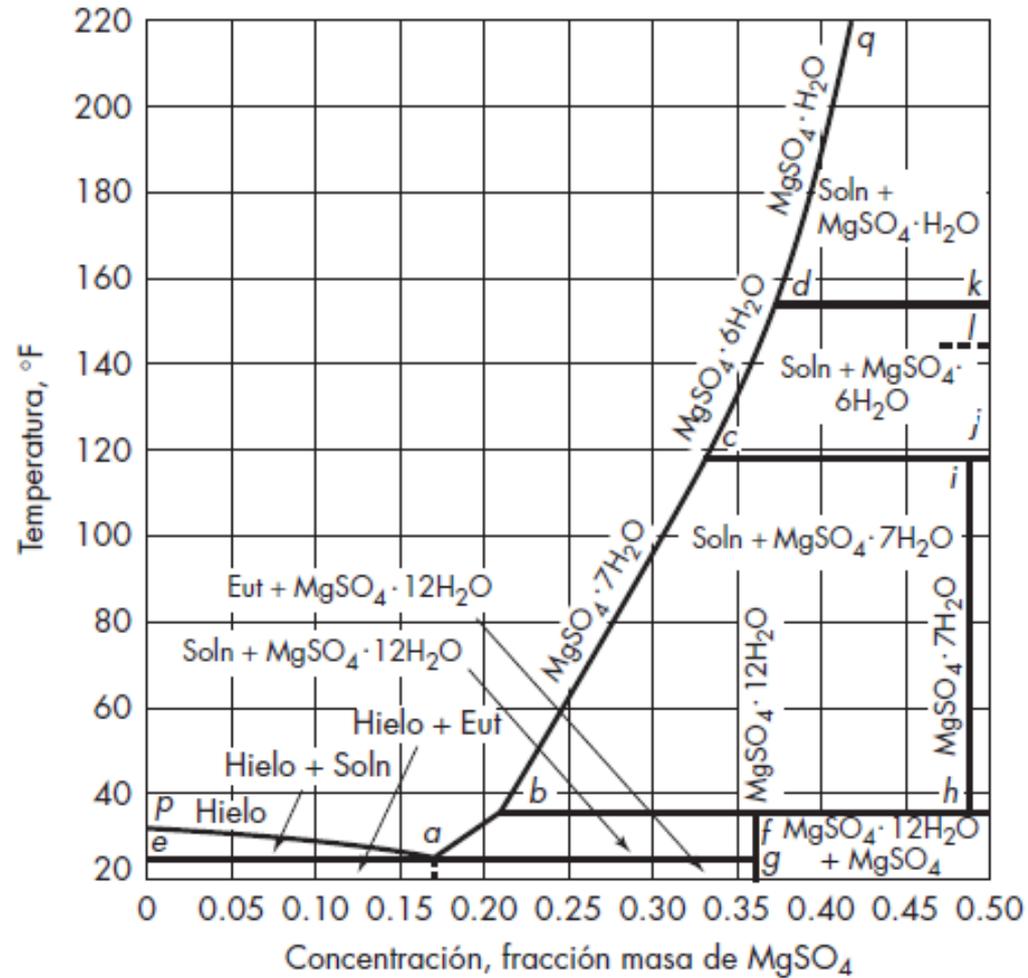


**Maclas: agrupación de cristales similares**

## Comportamiento de la solución con la temperatura: diferentes soluciones

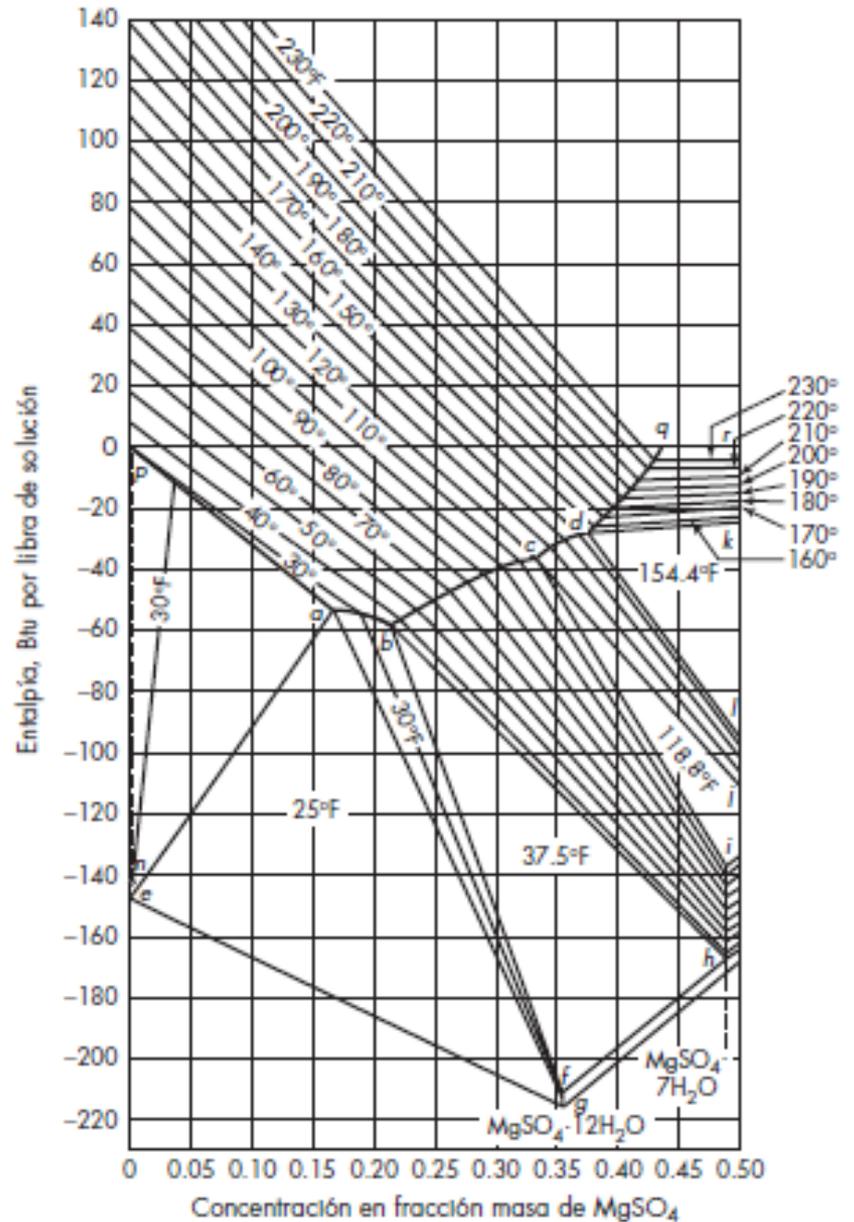


# Variación de la solubilidad con la concentración y especiación

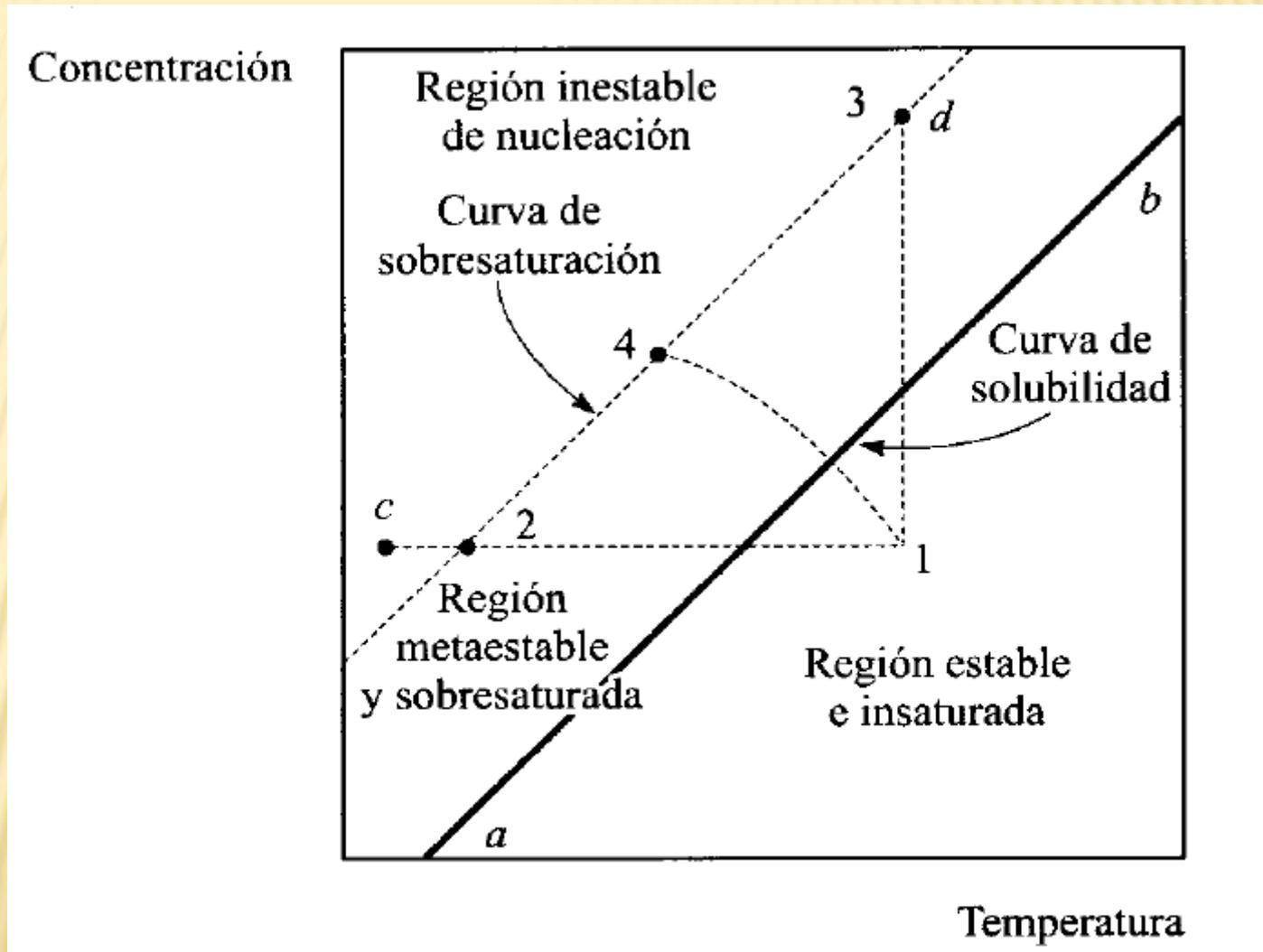


Energía intercambiada: la variación de entalpia debe tenerse en cuenta ya que el proceso es exotérmico y libera el calor latente de fusión

Diagrama entalpia concentración (experimental)



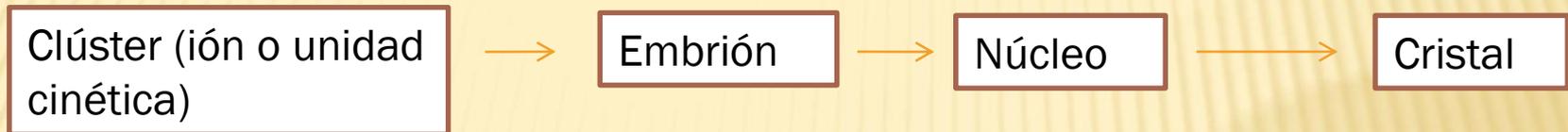
## Comportamiento de la solución con la temperatura: proceso de cristalización



Estos datos de equilibrio se obtienen experimentalmente

# Nucleación

## Origen del cristal: nucleación primaria

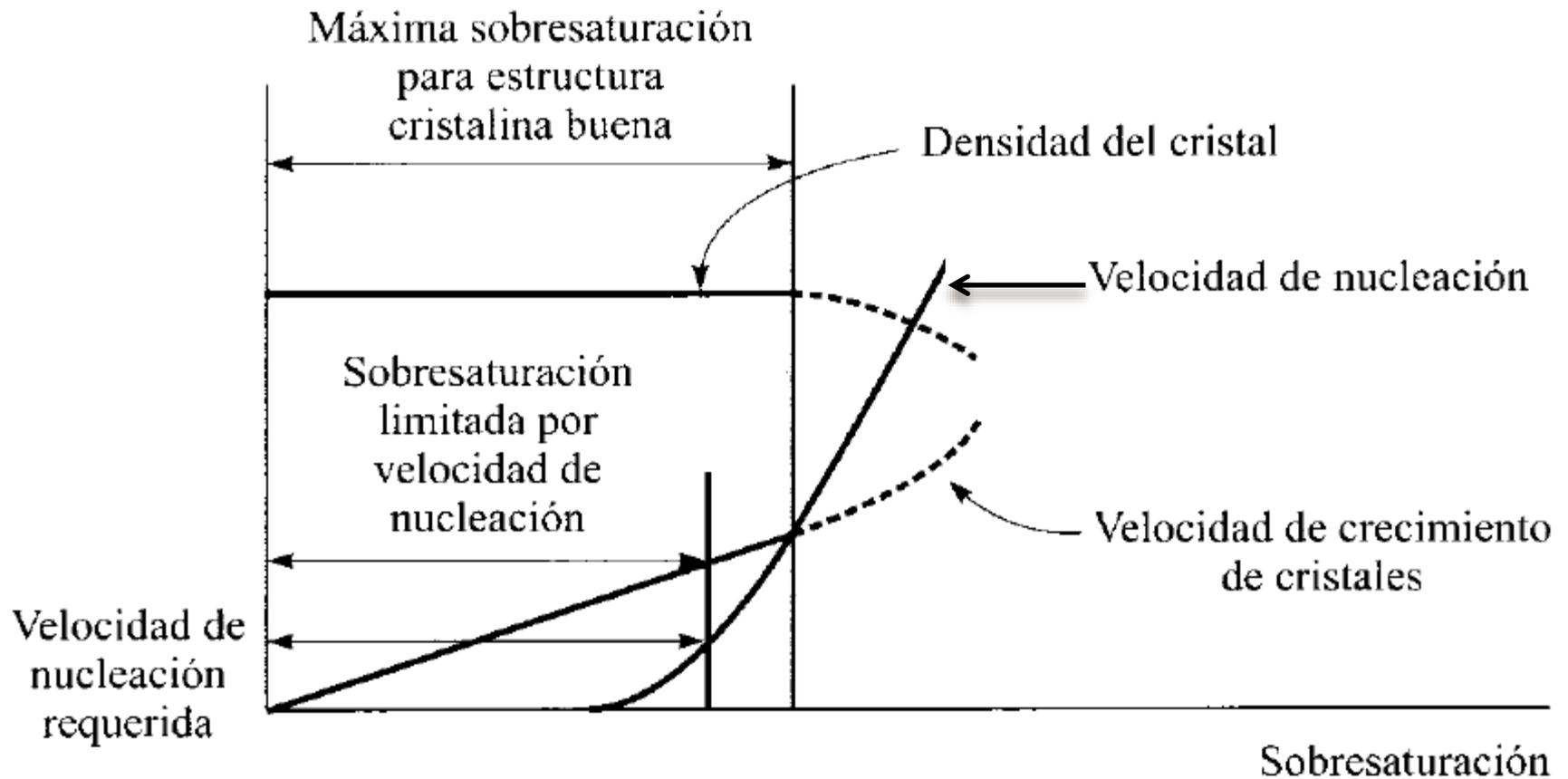


**Nucleación homogénea :** espontánea en el seno de disoluciones sobresaturadas en la región metastable o lábil, sin influencia de factor externo

**Nucleación heterogénea:** en este caso se produce la catálisis de la cristalización a partir de presencia de partículas extrañas o las paredes del cristizador

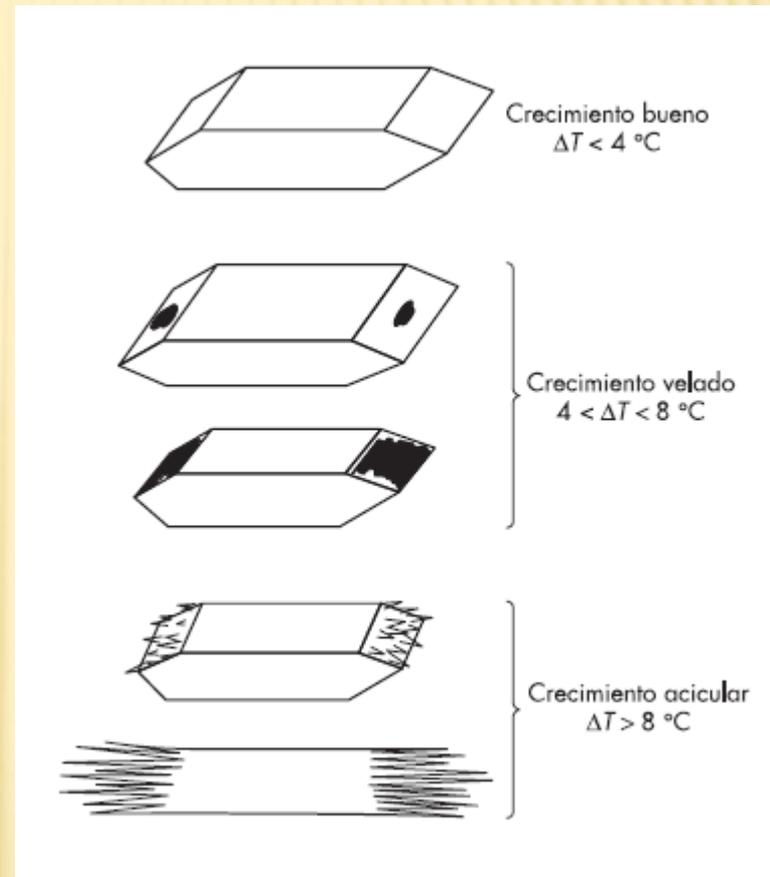
**Nucleación secundaria:** inducida en el seno de disoluciones sobresaturadas en presencia de cristales macroscópicos del propio soluto por siembra, rozamiento o contacto con las paredes del cristizador

## Efecto de la sobresaturación sobre la cristalización requerida

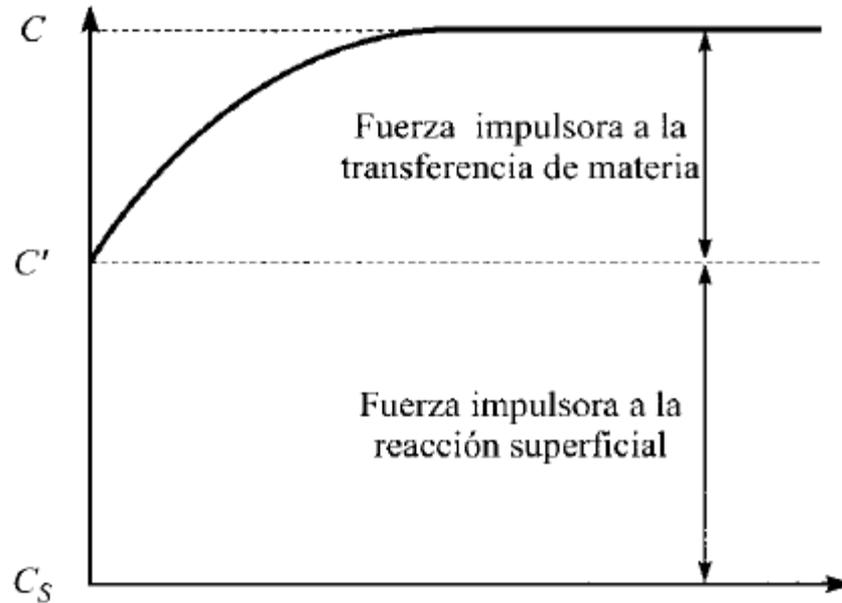


# Velocidad de crecimiento del cristal

| TEMPERATURA,<br>°C<br>Saturación, $T_s$ | CRECIMIENTO                               | NUCLEACIÓN                                |   |
|---|---|---|---|
|   |   | Ausencia de<br>contacto<br>cristal-sólido | Presencia de<br>contacto<br>cristal-sólido          |
| $T_s - 1$                               | CRECIMIENTO BUENO                         | NO NUCLEACIÓN                             | Región de mejor operación                           |
| $T_s - 4$                               | CRECIMIENTO VELADO                        |   | NUCLEACIÓN DE CONTACTO                              |
| $T_s - 8$                               | CRECIMIENTO DENDRÍTICO ACICULAR EN ESCOBA | ASTILLADO Y TRITURACIÓN DE FRAGMENTOS     | ASTILLADO Y TRITURACIÓN DE CRISTALES QUE COLISIONAN |
| $T_s - 16$                              |   | NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA                    |   |



## Crecimiento de cristales Fuerzas impulsoras



$C$ : Concentración de la disolución sobresaturada.

$C'$ : Concentración en la interfase.

$C_S$ : Límite inferior de concentración para la fuerza impulsora que vence la etapa de reacción superficial (supuesta reacción de primer orden).

## Velocidad de crecimiento de cristales

$$\frac{dm}{dt} = klA(C - C') = ksA(C' - C_s)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{(C - C')}{1/klA} = \frac{C' - C_s}{1/ksA} = \frac{A(C - C_s)}{\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_s}} = kA (C - C_s)$$

$k_l$  = coeficiente de transferencia de materia del lado del líquido

$k_s$  = coeficiente de transferencia de materia de la fuerza impulsora que venza a la reacción superficial

$k$  = coeficiente global de transferencia de materia para la superficie sobre la que se deposita la materia transportada

Depende de la temperatura si la etapa controlante es la reacción superficial y de la agitación si la etapa controlante es la transferencia del soluto

## Ley del $\Delta l$

$$\Delta l / \Delta t = G$$

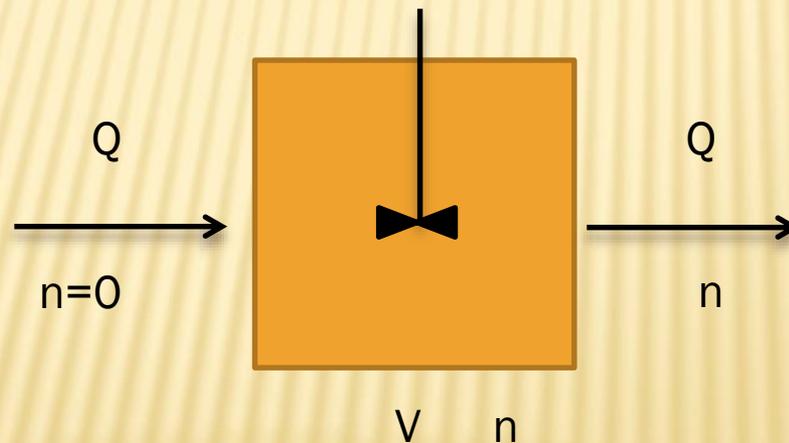
$G$  velocidad de crecimiento constante mm/h

$\Delta l$  variación de la longitud del cristal en mm

$\Delta t$  tiempo en horas

Esta ley funciona bien para cristales menores a 0,3 mm

## Cristalizador tipo tanque agitado ideal



## Balance de materia para el soluto

Soluto entrante = soluto caliente en cristales producidos + soluto en disolución saturada

$$W_0 S_0 = \frac{W_1^c}{R} + \left[ (W_0 - W_0 f_1) - \left( W_1^c - \frac{W_1^c}{R} \right) \right] * S_1$$

$$W_1^c = \frac{W_0 R * [S_0 - S_1 * (1 - f_1)]}{[1 - (R - 1) * S_1]}$$

$W_0$  = Caudal de disolvente entrante [kg/h].

$S_0$  = Concentración de la disolución entrante [kg de sal anhidra/kg disolvente]

$W_1^v$  = Caudal de disolvente evaporado [kg/h].

$f_1$  = Fracción de disolvente evaporado

$W_1^c$  = Caudal de cristales producidos [kg/h]

$S_1$  = Concentración de disolución saliente [kg sal anhidra/kg disolvente]

$M_1$  = Peso molecular de sal anhidra o no solvatada.

$M_h$  = Peso molecular de sal hidratada o solvatada.

$R$  = Relación de pesos moleculares del componente hidratado a la sal anhidra  $M_h/M_a$ .

$Q$  = Caudal de calor intercambiado con el exterior.

## Balance Entálpico

Soluto entrante = soluto caliente en cristales producidos + soluto en disolución saturada

$$Fh_A = M_1 h_{M1} + W_1^v H_1^v + Q$$

$$Fh_A = (F - W_1^c - W_1^v)h_s + W_1^c h_1^c + W_1^v H_1^v + Q$$

$$Q = F(h_a - h_s) + W_1^c(h_s - h_1^c) + W_1^c + W_1^v(H_1^v - h_s)$$

$M_1$  = Caudal de magma constituido por la disolución y los cristales producidos [kg/h].

$h_{M1}$  = Entalpía específica de la corriente M

$h_s$  = Entalpía específica de la disolución saturada.

$h_1^c$  = Entalpía específica de la corriente de cristales.

F = Caudal de alimentación

Q = Caudal volumétrico

$V_c$  = Volumen retenido en el cristalizador

n = número de cristales/unidad de longitud/ unidad de volumen

L = longitud del cristal

G = velocidad de crecimiento del cristal (lineal)

t = tiempo

$t' = V_c/Q$  = tiempo medio de residencia

x =  $L/Gt$  = tiempo reducido o adimensional

$\Phi_m$  = Distribución másica acumulada

$n^0$  = Concentración de núcleos de lado cero o población de núcleos tamaño 0

$B^0$  = velocidad de nucleación

av = factor de forma del cristal = volumen del cristal/longitud<sup>3</sup>

**Caudal de cristales entrante + caudal de cristales generados = caudal de cristales salientes**

$$Q_n = V_c \frac{dn}{dt}$$

$$G = \frac{dl}{dt}$$

$$x = l/(t'G)$$

$$dx = dl/(t'G)$$

$$\frac{dn}{n} = Q \frac{dt}{V_c} = Q * \frac{\frac{dl}{G}}{V_c} = \frac{dl}{\frac{V_c}{Q} * G} = dl/(t'G) = dx$$

$$\frac{dn}{n} = \frac{1}{Gt'} dl$$

$$\int_0^n \frac{dn}{n} = \frac{1}{Gt'} \int_0^l dl \quad n = n^\circ e^{(-\frac{1}{Gt'})} = n^\circ e^{(-x)}$$

**Numero de cristales por unidad de volumen**

$$n_c = \int_0^x n^\circ e^{(-\frac{1}{Gt'})} dl = Gt'$$

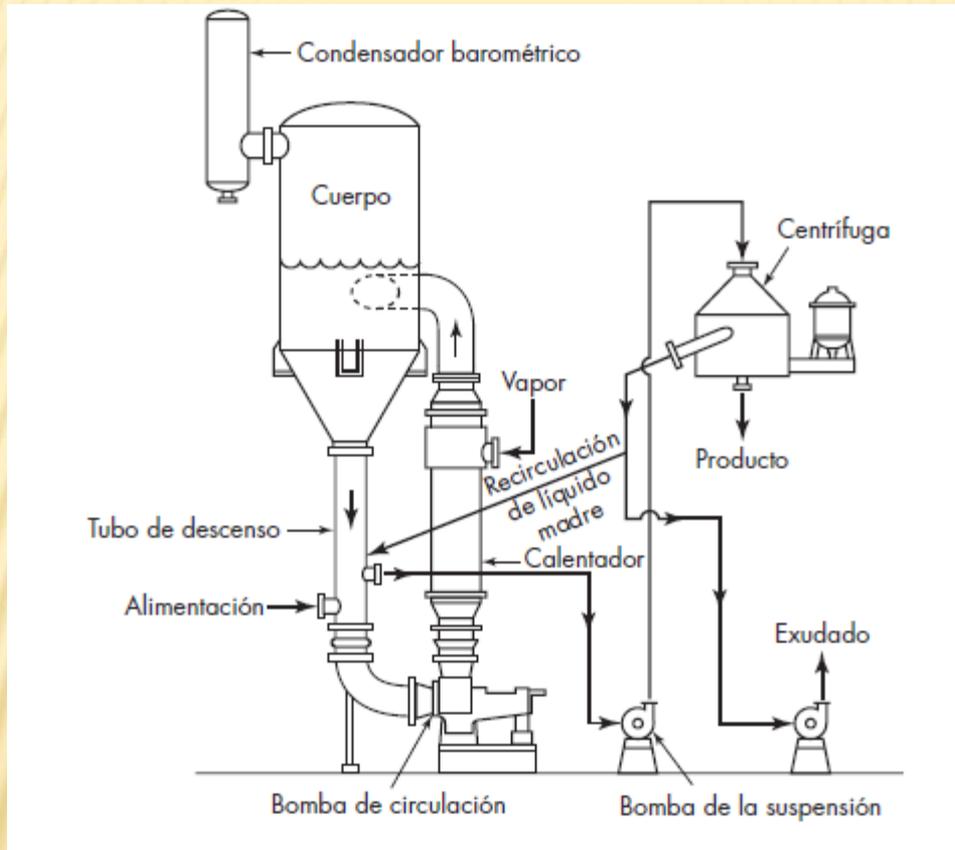
**Masa total de cristales por unidad de volumen**

$$m_c = \int_0^\infty mn dl = \int_0^\infty (av \rho cl^3) * (e^{(-\frac{1}{Gt'})}) dl = 6ac\rho cn^\circ (Gt')^4$$

**Número de cristales por unidad de masa**

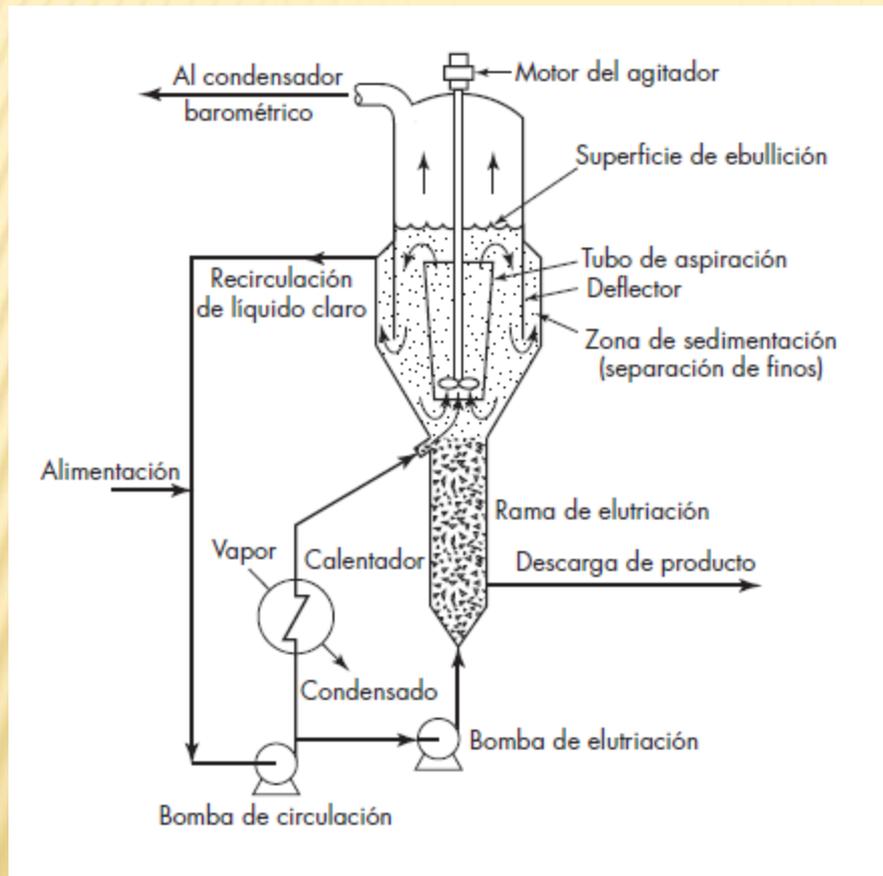
$$\frac{n_c}{m_c} = n^\circ Gt' / (6ac\rho cn^\circ (Gt')^4) = 1 / (6ac\rho c (Gt')^3)$$

# Equipo de cristalización



Cristalizador de vacío

## Equipo de cristalización



Cristalizador por deflector