

CRISTALIZACIÓN

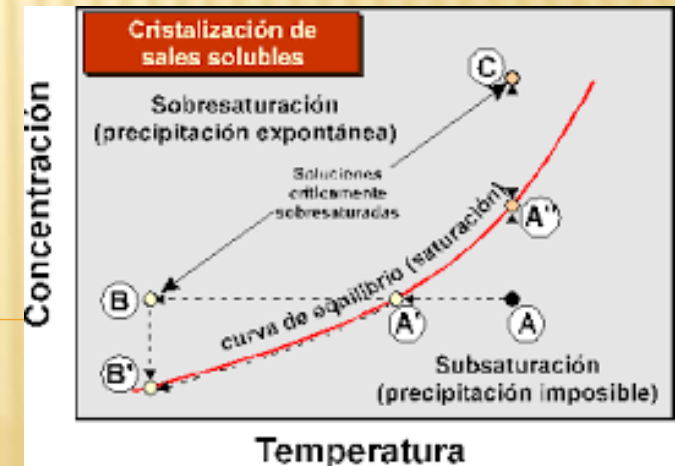


Bibliografía

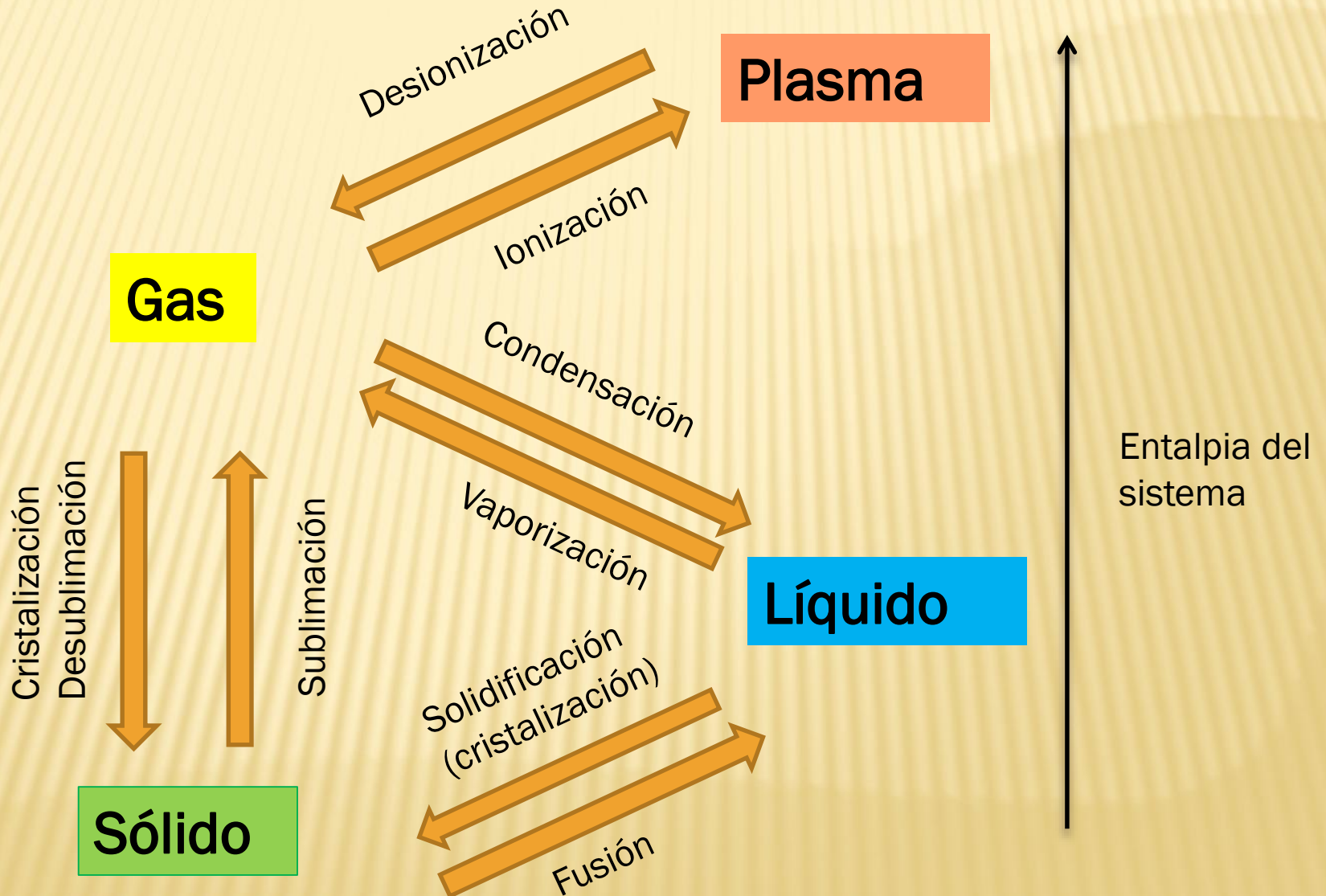
Martínez de la Cuesta: Operaciones de Separación en Ing. Química

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

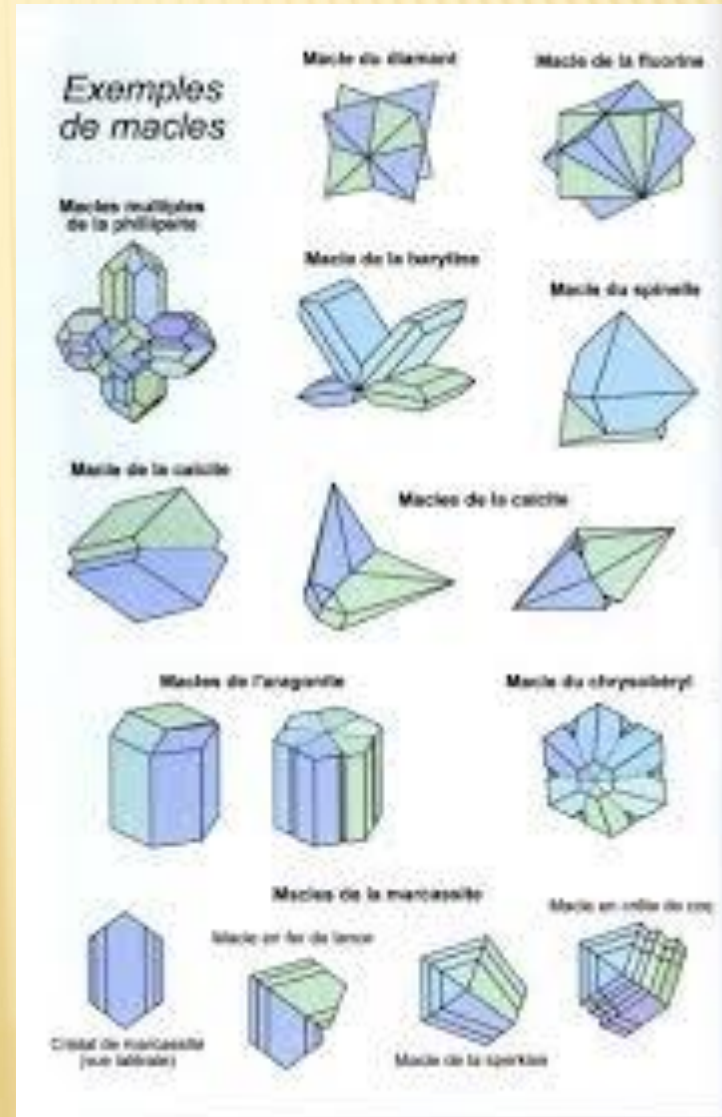
Menor C_V mayor uniformidad de los cristales

Geometría de los cristales

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

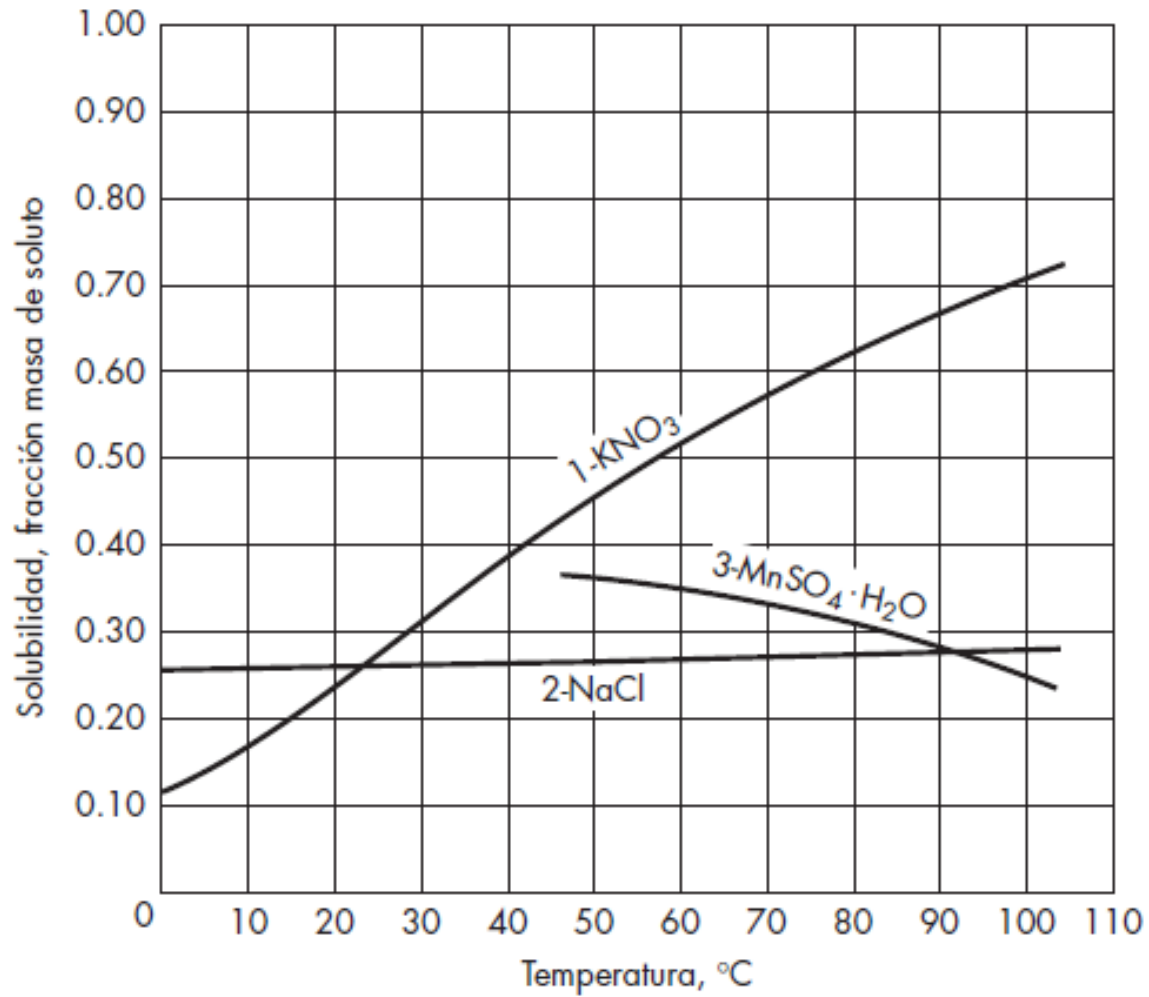
Cúbico		Rómbico	
Tetragonal		Monoclínico	
Hexagonal		Triclínico	
Trigonal			

Sistemas cristalográficos

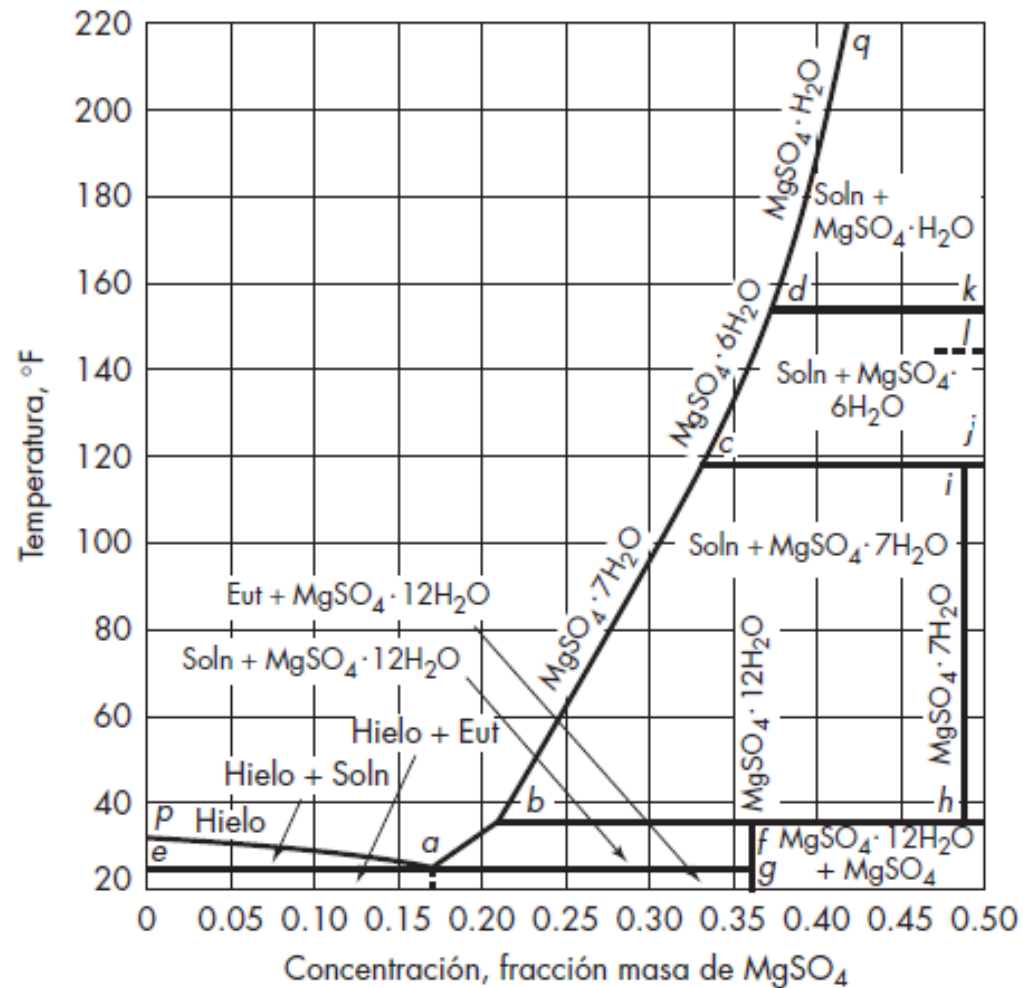


Macas: agrupación de cristales similares

Comportamiento de la solución con la temperatura: diferentes soluciones

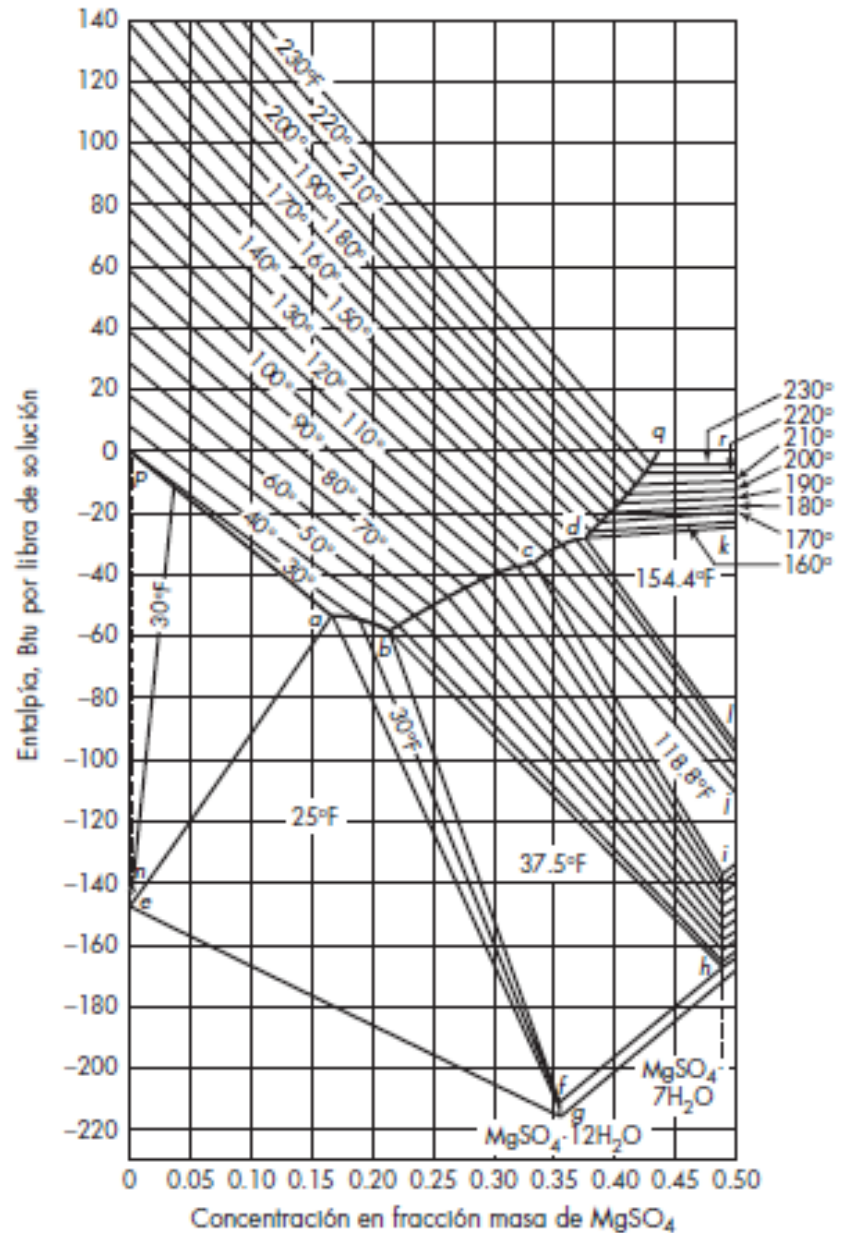


Variación de la solubilidad con la concentración y especiación

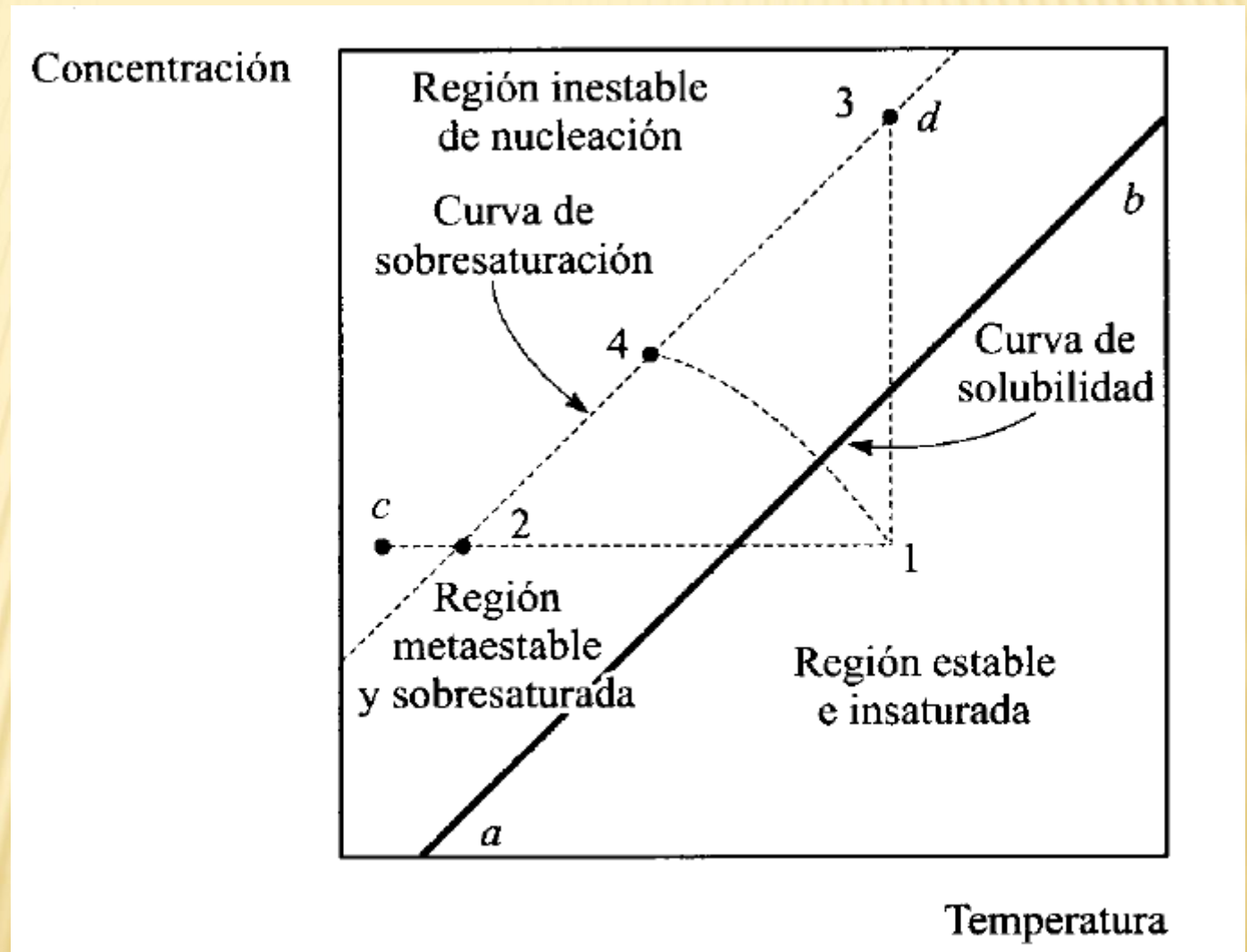


Energía intercambiada: la variación de entalpia debe tenerse en cuenta ya que el proceso es exotérmico y libera el calor latente de fusión

Diagrama entalpia concentración (experimental)



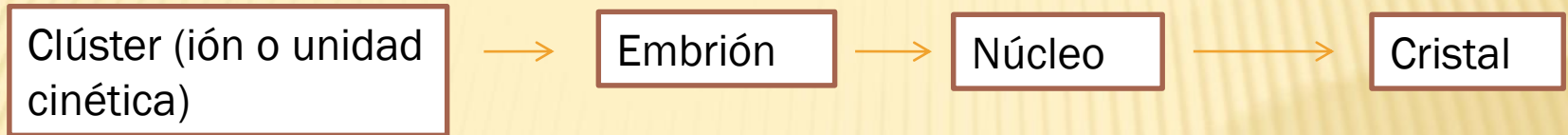
Comportamiento de la solución con la temperatura: proceso de cristalización



Estos datos de equilibrio se obtienen experimentalmente

Nucleación

Origen del cristal: nucleación primaria

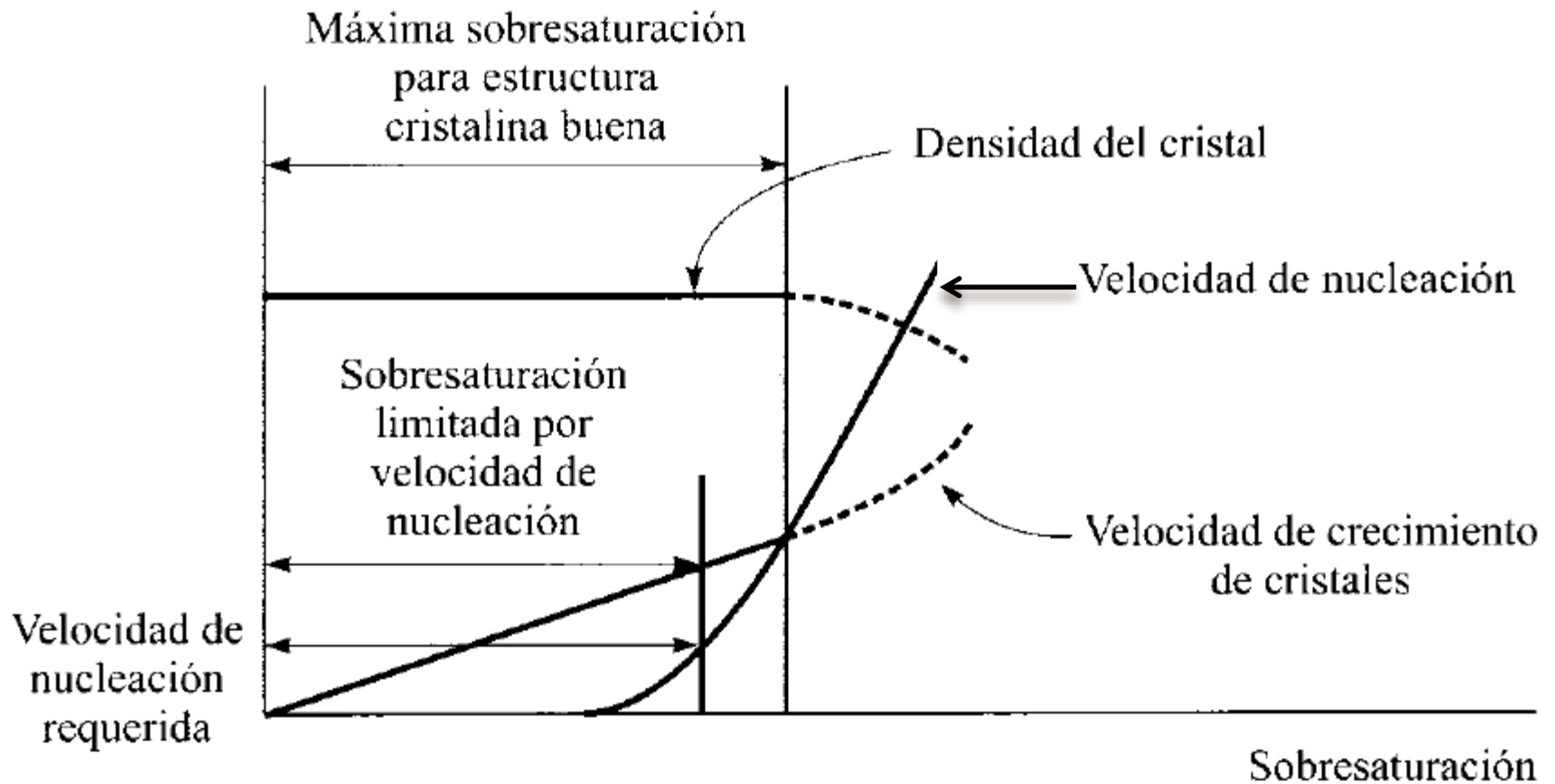


Nucleación homogénea : espontánea en el seno de disoluciones sobresaturadas en la región metastable o lábil, sin influencia de factor externo

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

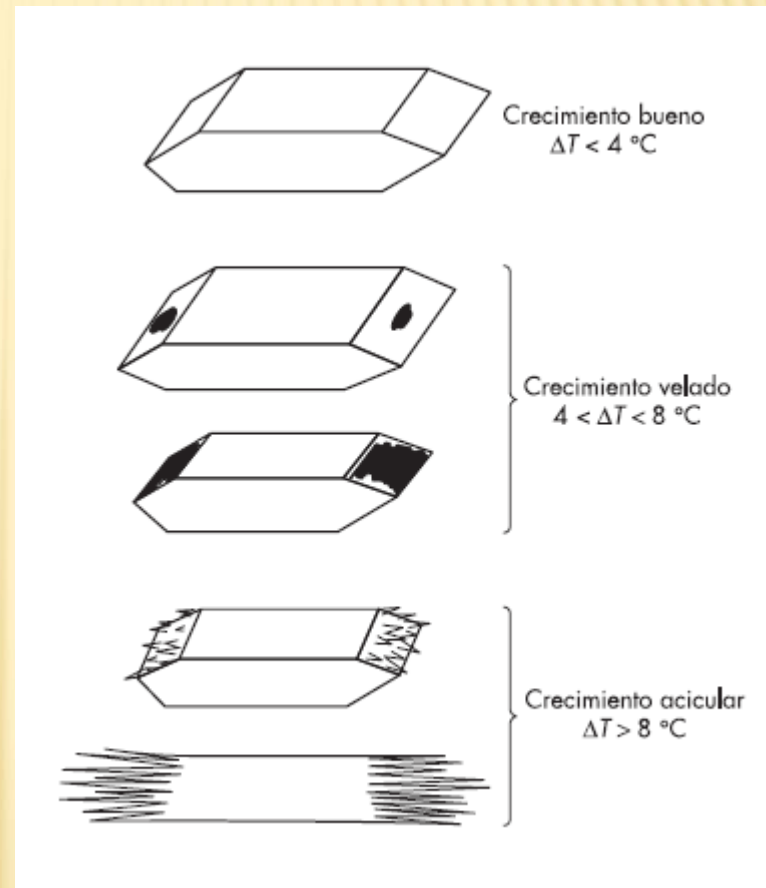
Nucleación secundaria: inducida en el seno de disoluciones sobresaturadas en presencia de cristales macroscópicos del propio soluto por siembra, rozamiento o contacto con las paredes del cristizador

Efecto de la sobresaturación sobre la cristalización requerida

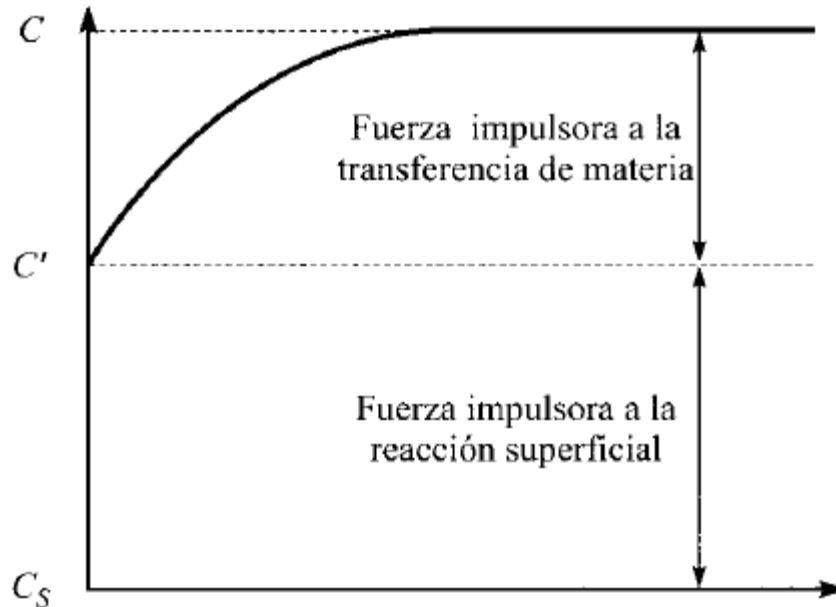


Velocidad de crecimiento del cristal

TEMPERATURA, °C Saturación, T_s	CRECIMIENTO	NUCLEACIÓN	
		Ausencia de contacto cristal-sólido	Presencia de contacto 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 Δl

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

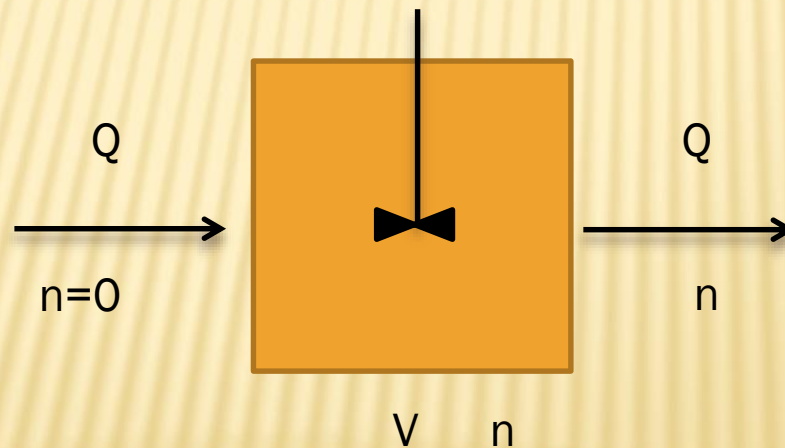
G velocidad de crecimiento constante mm/h

Δl variación de la longitud del cristal en mm

Δt 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

Φ_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/longitud³

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

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

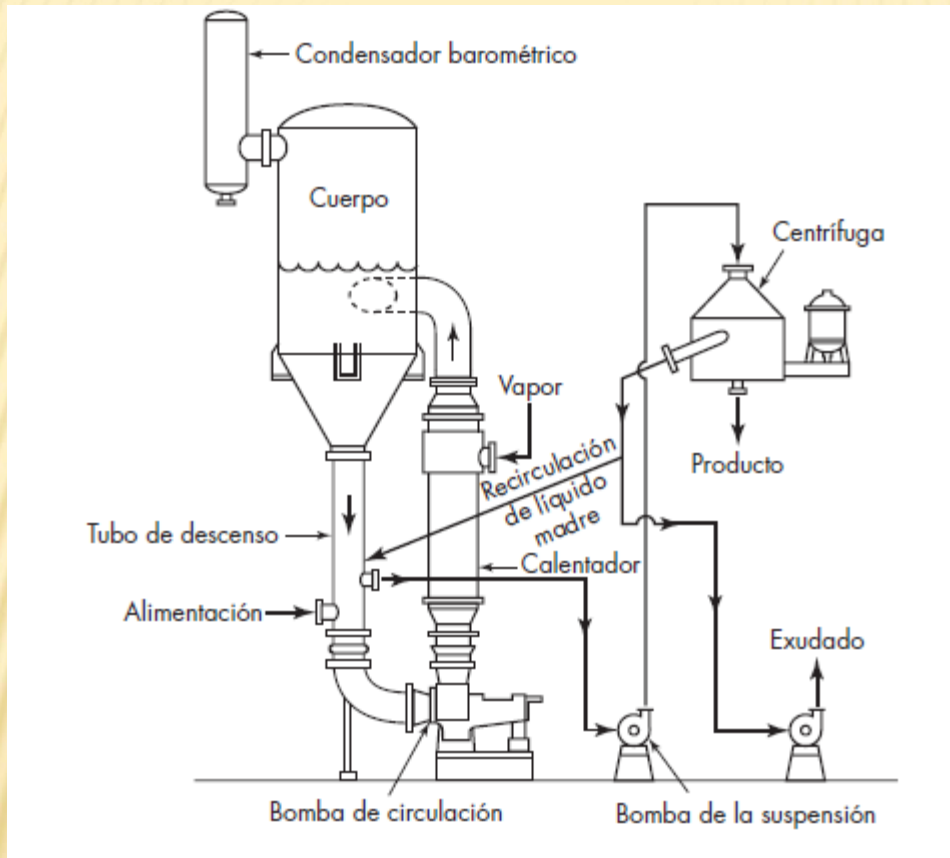
Masa total de cristales por unidad de volumen

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

Número de cristales por unidad de masa

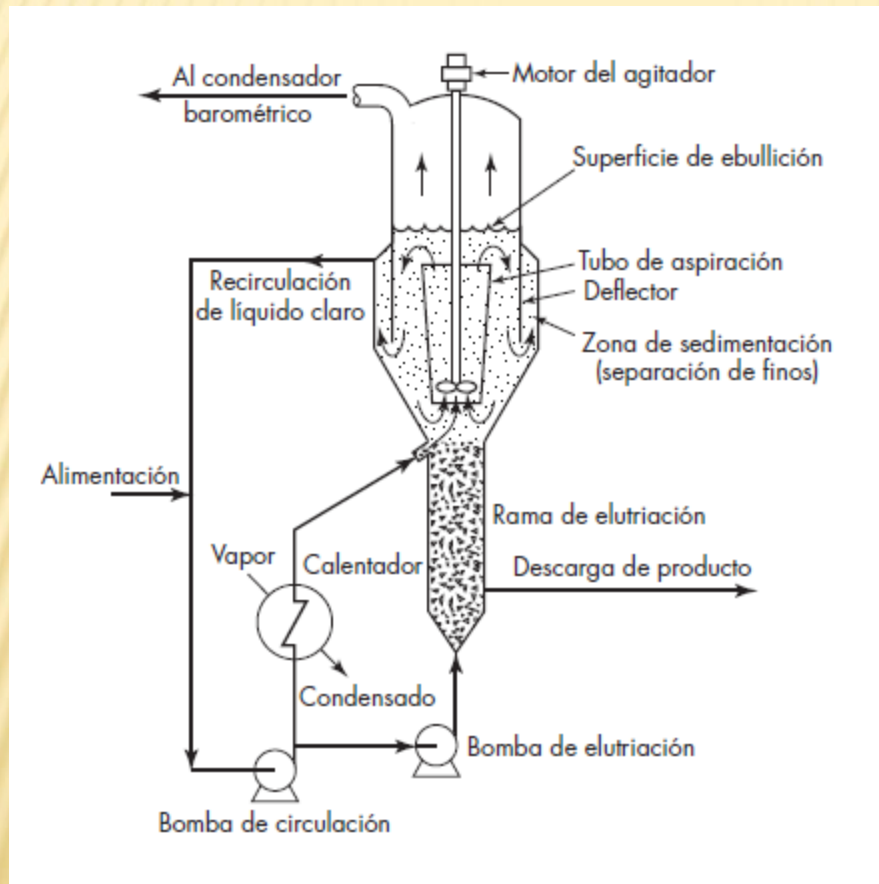
$$\frac{n_c}{m_c} = n^{\circ}Gt' / (6ac\rho cn^{\circ}(Gt')^4) = 1/(6ac\rho c (Gt')^3)$$

Equipo de cristalización



Cristalizador de vacío

Equipo de cristalización



Cristalizador por deflector