

## **Cristalización**

### **Bibliografía**

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

Mc Cabe Thiele: Operaciones Unitarias en Ing. Química

### **Definición**

La cristalización es la operación de separación de uno o varios componentes de una disolución líquida o fundida por contacto con la fase sólida generada a partir de aquella por tres grupos de métodos:

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

La cristalización de soluciones es importante en la industria debido a la gran variedad de materiales que se comercializan en forma cristalina. Su amplia utilidad se debe a dos razones: un cristal formado a partir de una solución impura es esencialmente puro (excepto que se formen cristales mixtos), y la cristalización proporciona un método práctico para la obtención de sustancias químicas puras en una condición adecuada para su envasado y su almacenamiento.

### **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

Como en cualquier operación de separación controlada tanto por la velocidad de transporte de materia como de calor, para el diseño de los aparatos donde se llevan a cabo las operaciones de cristalización hemos de hacer uso de los datos de equilibrio, entálpicos y cinéticos, que debemos

conocer mediante determinación experimental, necesariamente, ya que hasta la fecha se hace prácticamente imposible encontrar correlaciones teóricas que permitan reproducir los datos experimentales para estos sistemas sólido-fluido.

### **Componentes:**

- Solución madre: solución concentrada o sobresaturada
- Cristal: elemento a separar, es el sólido que se recupera
- Magma: En la cristalización industrial de una solución, la mezcla bifásica formada por los líquidos madres y los cristales de todos los tamaños, contenida en un cristalizador y que se saca como producto, recibe el nombre de *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, y si la cosecha contiene agregados cristalinos, es posible ocluir cantidades considerables de líquido madre dentro la masa del sólido.

Cuando el líquido madre de baja pureza retenido se seca sobre el producto, existe contaminación, cuya intensidad depende de la cantidad y el grado de impureza del líquido madre retenido por los cristales.

En la práctica, la mayor parte del líquido madre es separado de los cristales por filtración o centrifugación, y el balance se elimina por lavado con solvente fresco. Las efectividades de estos pasos de purificación dependen del tamaño y uniformidad de los cristales

- **Tamaño y distribución**

Si los cristales se comercializan como un producto acabado, la aceptación por los consumidores exige cristales individuales resistentes de tamaño uniforme, que no formen agregados y que no se aglomeren en el envase. Por estas razones es preciso controlar la *distribución del tamaño de los cristales* (CSD, *crystal size distribution*); éste es uno de los principales objetivos que se tiene en cuenta en el diseño y operación de cristalizadores.

**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**

Un cristal es el tipo de materia no viva más altamente organizada. Se caracteriza por el hecho de que sus partículas constituyentes, que pueden ser átomos, moléculas o iones, están dispuestas en formaciones ordenadas de forma tridimensional llamadas redes espaciales. Como consecuencia de esta disposición de partículas, cuando los cristales se forman sin la interferencia de otros cristales o cuerpos extraños, se presentan como poliedros con vértices agudos y caras planas

Hemos de recordar que los cristales se agrupan según su naturaleza en tipos, como se indica a continuación:

- a) Cristales metálicos.
- b) Cristales iónicos. Redes iónicas.
- c) Cristales covalentes o de valencia.
- d) Cristales moleculares.
- e) Cristales semiconductores.

Con respecto a los sistemas cristalinos estos pueden ser:

- a) Cúbico, regular, octaédrico o isométrico: cubo.
- b) Tetragonal, cuadrático o piramidal: prisma recto de base cuadrada.
- c) Rómbico, ortorómbico, prismático, isoclínico o trimétrico: prisma recto de base rómbica.
- d) Monoclínico, clinorrómbico o monosimétrico : prisma oblicuo de base rómbica.
- e) Triclínico, amórtico o asimétrico: poliedros con tres aristas que forman ángulos desiguales entre sí de 30°, 60" y 90".
- f) Romboédrico o trigonal: poliedro de caras rómbicas. Tres ejes iguales formando ángulos

iguales entre sí de 120".

g) Hexagonal: prisma recto de base hexagonal.

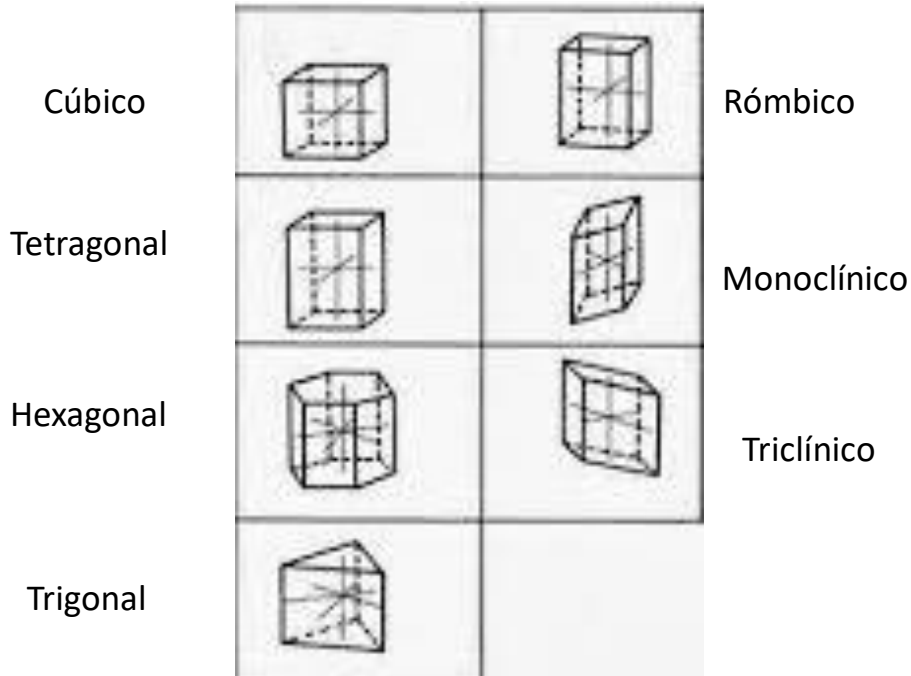


Figura 1. Sistemas cristalinos

### Crecimiento de los cristales

#### Cristales invariantes

En condiciones ideales, un cristal en crecimiento, mantiene la semejanza geométrica durante el crecimiento. Tal cristal recibe el nombre de *invariante*.

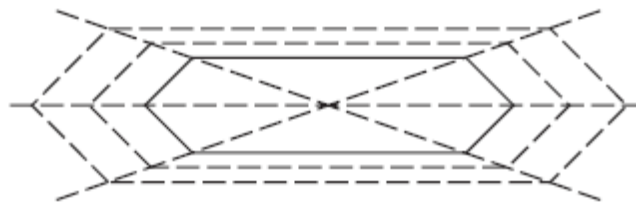


Figura 2. Crecimiento invariante

La velocidad de crecimiento de una cara cualquiera se mide por su velocidad de traslación de la cara desde una posición dada, siguiendo la dirección de la recta que parte del centro del cristal, y es perpendicular a la superficie de la cara. Excepto que el cristal sea un poliedro regular, las velocidades de crecimiento de las distintas caras de un cristal invariante no son iguales.

El tamaño del cristal puede ser especificado por esta longitud característica  $L$ , definida como

$$L = \frac{6v_p}{s_p}$$

donde  $v_p$  y  $s_p$  son el volumen y el área de la superficie total del cristal, respectivamente. En la práctica,  $L$  por lo general se toma como igual al tamaño determinado por tamizado.

El concepto de crecimiento invariante es útil en el análisis del proceso de cristalización, aunque por supuesto en la mayor parte de los cristalizadores las condiciones no son ideales, y el crecimiento se aparta del invariante. En casos extremos una de las caras puede crecer mucho más rápido que cualquiera de las otras, dando lugar a cristales alargados en forma de agujas. El lento crecimiento de una cara da lugar a cristales de un plato delgado o en forma de disco, típico de hielo formado a partir de una solución acuosa.

### **Saturación y sobresaturación**

En el equilibrio la concentración de la disolución se dice que es de saturación; no obstante a esta concentración no podrían producirse cristales, haciéndose necesaria una concentración superior, de sobresaturación, para que empiecen a generarse los cristales, ya que se necesita una fuerza impulsora para la transferencia de materia que permita construir el cristal en un tiempo finito. Se define como grado de sobresaturación a la siguiente expresión:

$$\text{Grado de sobresaturación: } \frac{[\text{g de soluto}/100 \text{ g de disolvente}]}{[\text{g de soluto en equilibrio}/100 \text{ g de disolvente}]} \quad \therefore S \geq 1$$

### Influencia de la temperatura en la cristalización

Cada solución se comporta de modo diferente. Hay sustancias que aumentan la solubilidad con la temperatura, otras varían muy poco y otras (las menos) disminuyen con la solubilidad. También varía con la especiación. (figuras 3 y 4)

### Energía liberada

Es un proceso exotérmico, la energía que se libera es el calor latente de solidificación. Varía con la sustancia y la especiación de la misma. Se obtiene en forma experimental. (Figura 4)

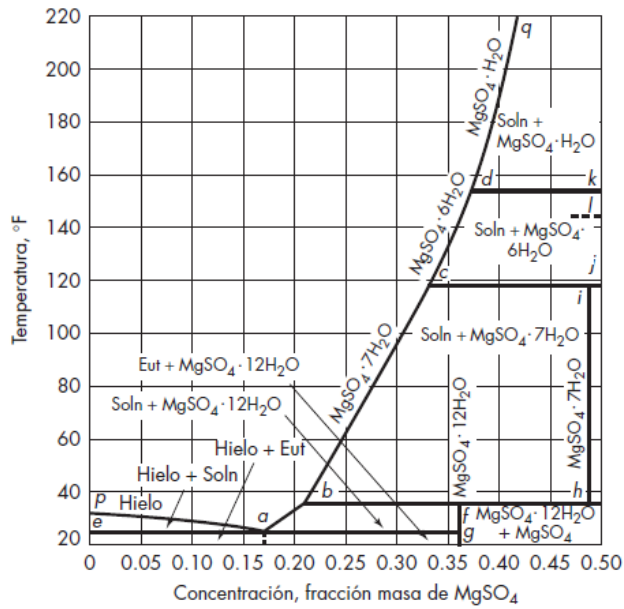
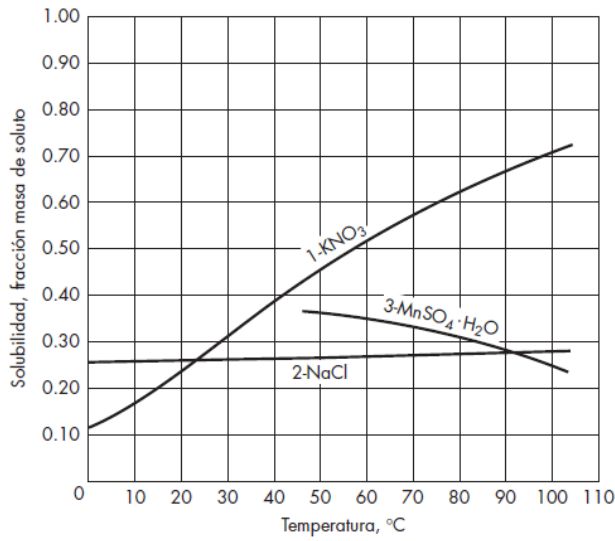


Fig .3. Influencia de la temperatura con la solubilidad

Fig 4. Influencia de la temperatura y la especiación en la solubilidad

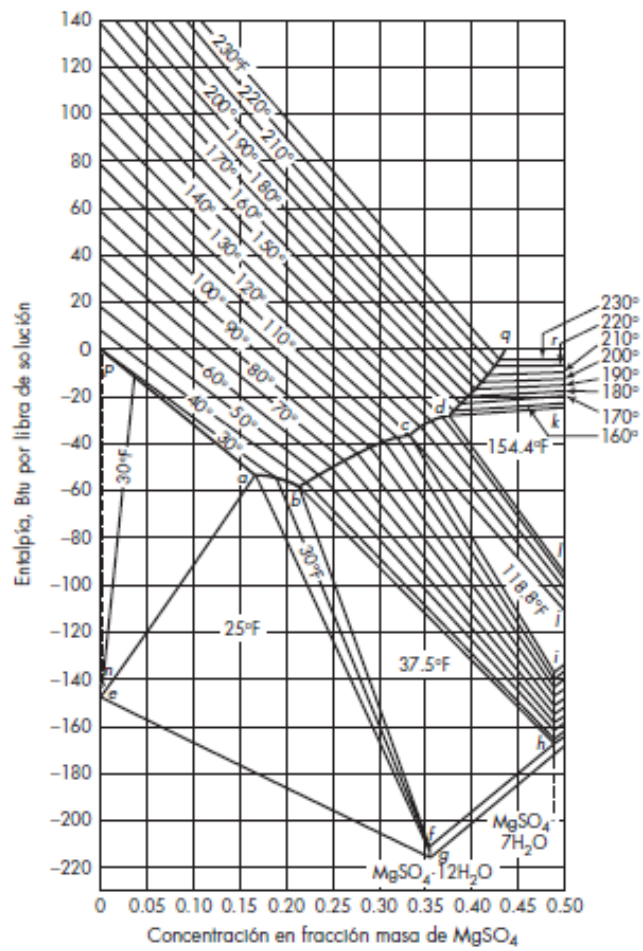
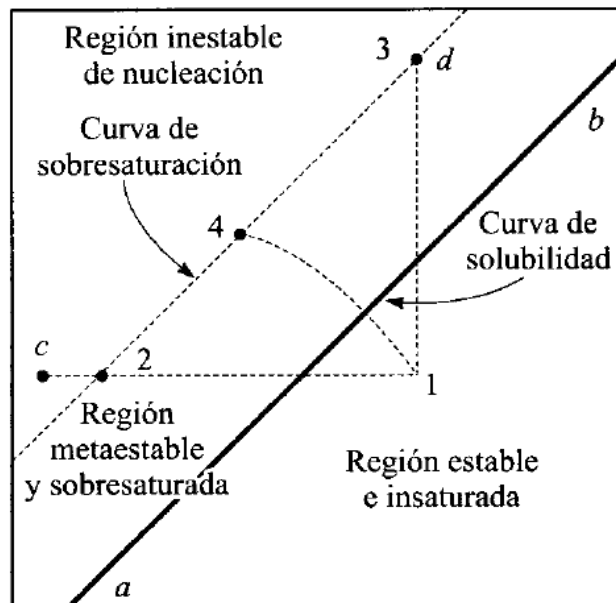


Figura 5. Entalpía en función de la concentración y de la especiación

**Proceso de concentración**

Concentración



Temperatura

Figura 6. Proceso de cristalización

Se pueden realizar los siguientes tránsitos:

- 1 + 2 + : Enfriamiento de la disolución hasta el punto deseado.
- 1 → 3 → : Eliminación isotérmica de disolvente hasta alcanzar el punto deseado.
- 1 + 4 + : Eliminación adiabática de disolvente hasta alcanzar el punto deseado.

El grado de sobresaturación es el factor más importante en el proceso de cristalización. De este factor va a depender la velocidad de crecimiento del cristal y las características físicas del cristal, tales como forma, estructura y calidad.

## NUCLEACIÓN

### Origen del cristal: nucleación primaria

Orígenes de los cristales en cristalizadores

Si todas las fuentes de partículas están incluidas en el término nucleación, pueden ocurrir diferentes tipos de nucleación. Muchos de ellos sólo son importantes en tanto que hay que evitarlos. Pueden clasificarse en tres grupos: nucleación espúrea, nucleación primaria y nucleación secundaria.

Uno de los orígenes de los cristales es la fracción macroscópica, que es más afín a la trituración que a la nucleación real. Los cristalizadores con magma circulante están provistos de agitadores



interiores o bombas externas rotatorias de circulación. En el impacto con estas partes móviles, los cristales blandos o débiles pueden romperse en fragmentos, formar esquinas y bordes redondeados y dar lugar así a nuevos cristales grandes o pequeños. Tales efectos también degradan la calidad del producto. La trituración es la única fuente de nuevos cristales que es independiente de la sobresaturación.

En ocasiones, sobre todo en trabajos experimentales, se añaden a los sistemas de cristalización cristales de siembra obtenidos en cristalizaciones previas. Los cristales de siembra por lo general llevan sobre sus superficies muchos cristales pequeños que se han formado durante el secado y almacenamiento de los mismos. Con frecuencia los cristales pequeños se desprenden y después crecen en la solución sobresaturada. Este fenómeno recibe el nombre de *crianza inicial*.<sup>28</sup> Se evita sometiendo los cristales a un tratamiento antes de utilizarlos, ya sea por contacto con solvente o solución no saturada, o mediante un crecimiento preliminar en una solución sobresaturada estancada.

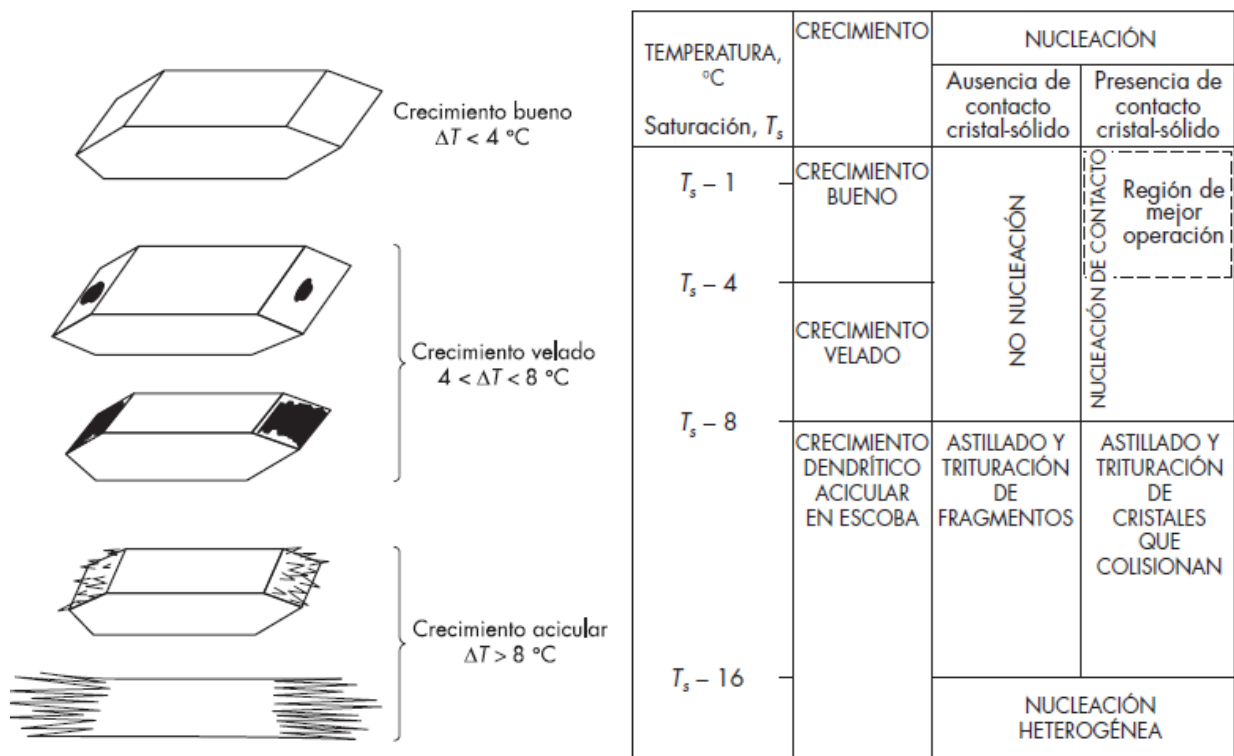
El crecimiento relacionado con la nucleación espúrea ocurre para grandes sobresaturaciones o cuando la circulación del magma es deficiente. Se caracteriza por crecimientos anormales en forma de agujas o escobillas desde los extremos de los cristales que, en estas condiciones, pueden crecer mucho más rápido que las caras o lados. Las espigas son cristales imperfectos que están unidos al cristal principal por fuerzas débiles y que se separan para dar cristales de mala calidad. Este fenómeno recibe el nombre de *crianza acicular (formación de aguja)*.

Otra imperfección relacionada con el crecimiento, no relacionada con la nucleación, es el llamado *crecimiento velado*, que ocurre para sobresaturaciones moderadas.

Es el resultado de la oclusión de líquido madre en el interior de las caras cristalinas dando lugar a una superficie lechosa y a un producto impuro. La causa de crecimiento velado es un crecimiento demasiado rápido del cristal, que atrapa en sus caras líquido madre.

Las figuras que se muestran a continuación que corresponden al  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , muestran la apariencia de cristales de buena e inferior calidad y la variación en calidad del producto para diferentes sobresaturaciones.

Es posible evitar todas las formas de nucleación espúrea haciendo que los cristales crezcan con sobresaturaciones bajas y utilizando sólo bombas y agitadores bien diseñados y operados.



Figuras 7 y 8. Características de los cristales a partir de la solución madre

### Nucleación primaria

En la terminología científica la nucleación se refiere al nacimiento de cuerpos muy pequeños en el interior de una fase homogénea sobresaturada. Básicamente, el fenómeno de la nucleación es el mismo que el de la cristalización a partir de una solución, cristalización a partir de una fase fundida, condensación de gotas de niebla en un vapor subenfriado y generación de burbujas en un líquido sobrecalentado. En todos los casos la nucleación es una consecuencia de rápidas fluctuaciones locales a escala molecular en una fase homogénea que se encuentra en estado de equilibrio metaestable. El fenómeno básico recibe el nombre de *nucleación homogénea*, que está restringida a la formación de nuevas partículas dentro de una fase no influenciada en absoluto por ningún tipo de sólidos, incluyendo las paredes del recipiente y también las partículas submicroscópicas de sustancias extrañas.

Una variante de la nucleación homogénea tiene lugar cuando partículas sólidas de sustancias extrañas influyen sobre el proceso de nucleación catalizando un aumento de la velocidad de nucleación para una sobresaturación determinada o dando una velocidad finita en una

sobresaturación donde la nucleación homogénea sólo ocurrirá después de un tiempo dilatado. Recibe el nombre de *nucleación heterogénea*.

### Nucleación homogénea

Espontánea en el seno de disoluciones sobresaturadas cuyas concentraciones de soluto corresponden a la region metastable o lábil, sin influencia de factor extraño alguno.

En la cristalización a partir de soluciones casi nunca tiene lugar la nucleación homogénea, excepto quizás en algunas reacciones de precipitación. Sin embargo, los fundamentos del fenómeno son importantes para comprender los fundamentos de los tipos más útiles de nucleación.

Los núcleos cristalinos se forman a partir de los diferentes tipos de partículas: moléculas, átomos o iones. En soluciones acuosas pueden estar hidratados. Debido a su movimiento al azar, en un pequeño volumen, varias de estas partículas se asocian para formar lo que se llama un *racimo* (*cluster*) —una agregación bastante desunida que en general desaparece más rápido—. Sin embargo, de forma ocasional las partículas se asocian en número suficiente para formar un *embrión*, en el que existen los comienzos de una disposición reticular, así como la formación de una fase nueva y separada. La mayor parte de los embriones tienen una vida muy corta y se revierten a clusters o partículas individuales, pero si la sobresaturación es suficientemente grande, un embrión puede crecer hasta un tamaño tal que esté en equilibrio termodinámico con la solución. Entonces recibe el nombre de *núcleo*, que es la menor agrupación de partículas que no se redissuelve y que, por lo tanto, crece para formar un cristal. El número de partículas que se requieren para formar un núcleo estable varía entre unas pocas y varios centenares.

Para el agua líquida es del orden de 80.

Los núcleos están en un estado de equilibrio inestable: si un núcleo pierde unidades se disuelve, mientras que si gana unidades crece y se transforma en un cristal. Por lo tanto, la secuencia de etapas en la evolución de un cristal es,



Figura 9, Etapas de la formación de un cristal

**Nucleación Heterogénea:** Inducida en el seno de disoluciones sobresaturadas cuyas concentraciones de soluto corresponden a las regiones inestables o lábiles, catalizada por la presencia de partículas extrañas o las propias paredes del cristizador.

El efecto catalítico de partículas sólidas sobre la velocidad de nucleación consiste en la reducción de la energía que se requiere para la nucleación. Una teoría de este efecto considera que si el núcleo “moja” a la superficie del catalizador, el trabajo de formación de un núcleo se reduce por un factor que es función del ángulo de mojado formado entre el núcleo y el catalizador

Nucleación Secundaria: Inducida en el seno de disoluciones sobresaturadas cuyas concentraciones de soluto corresponden a las regiones metastables o lábiles, en presencia de cristales macroscópicos del propio soluto.

La velocidad de nucleación es el número de nuevas partículas formadas por unidad de tiempo y unidad de volumen de magma o de líquidos madres exentos de sólidos. Esta magnitud es el primer parámetro cinético que controla la CSD.

La Figura 10, nos da muestra de un número importante de características del cristal con la sobresaturación.

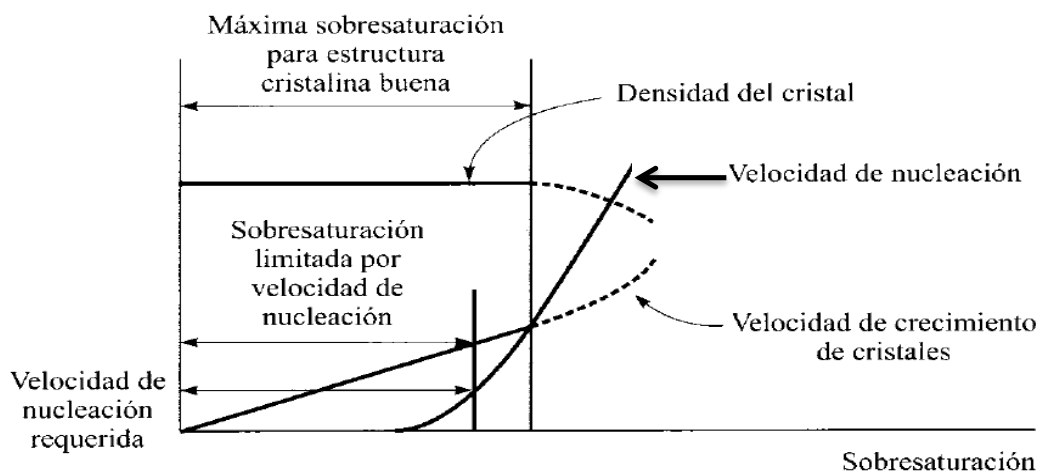


Figura 10. Velocidad de nucleación

Aproximadamente se puede decir que:

- La velocidad de crecimiento del cristal es directamente proporcional a la sobresaturación, en el intervalo correspondiente para máxima sobresaturación y estructura cristalina buena.
- La velocidad de nucleación es proporcional a una potencia mayor que la unidad de la sobresaturación.
- La velocidad de nucleación aumenta mucho más rápidamente que la velocidad de crecimiento de cristales, llegando a hacerse mayor.

Consecuentemente, a baja sobresaturación hay crecimiento de cristales pero no se produce nucleación.

Si se desean cristales de propiedades físicas adecuadas (pureza, tamaño uniforme, etc.) es preciso que la velocidad de crecimiento sea baja, lo que requiere baja saturación.

Una cristalización controlada debe realizarse a bajas sobresaturaciones.

### Crecimiento de cristales

El crecimiento de cristales es un proceso de superposición de capas, y puesto que el crecimiento solo puede verificarse en la superficie exterior de la cara cristalina, el soluto debe ser transportado desde la disolución hasta dicha superficie. Se aplica entonces el coeficiente de transferencia de materia  $k$ ,

En la superficie cristalina debe considerarse la resistencia a la integración de las moléculas, átomos o iones en el retículo espacial. Esta reacción superficial se verifica a velocidad finita y la totalidad del proceso consiste en dos resistencias en serie, de difusión y reacción superficial.

En la Figura 11 se representa de forma esquematizada las fuerzas impulsoras tanto para la transferencia de materia ( $C - C'$ ) como para la reacción superficial ( $C' - C_s$ ). Normalmente  $C_s$  se toma como la concentración de equilibrio o de saturación.

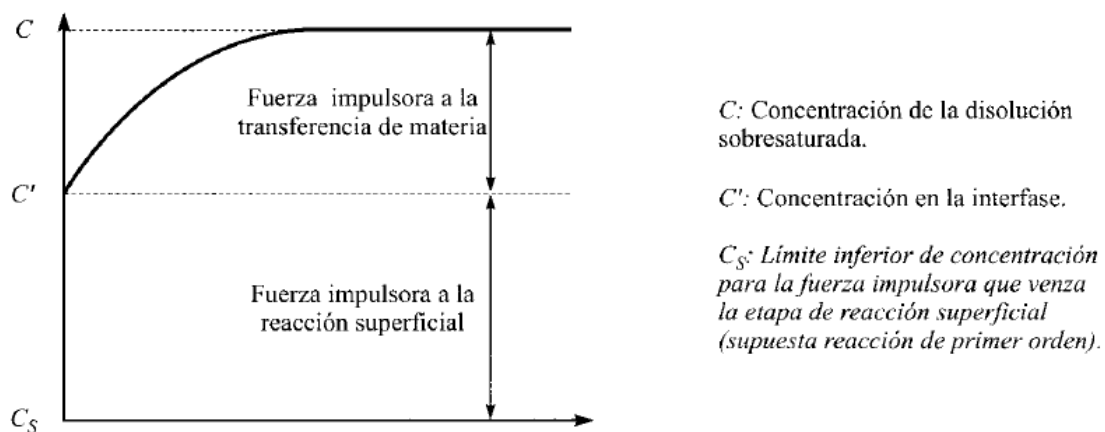


Figura 11. Fuerzas impulsoras de crecimiento

### Velocidad de crecimiento de cristales

Si  $m$ , es la masa de soluto cristalizada en el tiempo  $t$ , el caudal de materia transferido para la formación del cristal podrá expresarse como sigue:

$$\frac{dm}{dt} = k_l A (C - C') = k_s A (C' - C_s)$$

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

donde:

$k_l$  = Coeficiente de transferencia de materia del lado del líquido.

$k_s$  = Coeficiente de transferencia de materia para la fuerza impulsora que vence la resistencia a la reacción superficial (supuesta de primer orden).

$K$  = Coeficiente global de transferencia de materia para la superficie sobre la que se deposita la materia transportada.

En general, la velocidad de crecimiento depende principalmente de la temperatura si controla la reacción superficial y del grado de agitación si la etapa controlante es la de transferencia de soluto. Solo en este último caso podna predecirse teóricamente la velocidad de crecimiento de cristales, por disponerse de correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia  $kL$ .

Si controla la reacción superficial, son tanto los factores en juego que no será posible predicción teórica alguna, debiendo recurrirse a la experimentación en las condiciones deseadas para obtener los datos de diseño necesarios.

### **Cristalizador tipo tanque agitado ideal**

En la Figura 12, se representa de forma esquematizada un cristalizador tipo tanque agitado ideal de mezcla completa. La disolución o fundido con caudal volumétrico  $Q$ , con número de cristales por unidad de volumen,  $n_0$ , penetra en el cristalizador de volumen  $V$ , donde se produce la cristalización. La corriente saliente del cristalizador o magma, tiene un caudal volumétrico  $Q$ , y porta un número de cristales por unidad de volumen,  $n$ .

En primer lugar se plantean los balances:

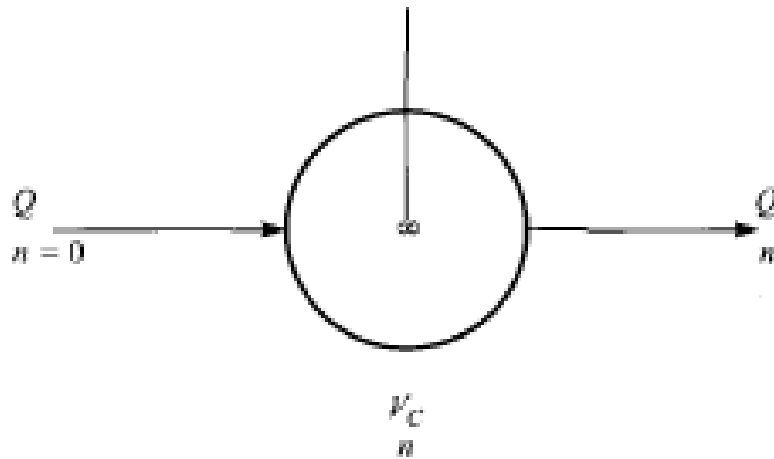


Figura 12. Tanque agitado ideal

### Balance de materia para el soluto

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

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

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

De esta última expresión se saca el caudal de cristales producido, donde

$W_0$  = 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

Entalpia Soluta entrante = entalpia soluto caliente en cristales producidos + entalpia soluto en disolución saturada

$$Fh_A = M_1h_{M1} + W_{1v}H_{1v} + Q$$

$$Fh_A = (F - W_{1c} - W_{1v})h_s + W_{1c}h_{1c} + W_{1v}H_{1v} + Q$$

$$Q = F(h_a - h_s) + W_{1c}(h_s - h_{1c}) + W_{1c} + W_{1v}(H_{1v} - h_s)$$

$M_1$  = 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.

$h_{1c}$  = Entalpía específica de la corriente de cristales.

F = Caudal de alimentación

Para calcular el número de cristales se utilizan el siguiente procedimiento.

**La nomenclatura a utilizar será la siguiente:**

$Q$  = Caudal volumétrico.

$V_c$  = Volumen retenido en el cristalizador.

$n$  = Número de cristales/(1 volumen)(1 longitud).

$L$  = Longitud del cristal.

$G$  = Velocidad de crecimiento del cristal (lineal).

$t$  = Tiempo.

$\bar{t} = V_c/Q$  = Tiempo medio de residencia.

$x = L/G\bar{t}$  = Tiempo reducido o adimensional =  $t/\bar{t}$ .

$\phi_m$  = Distribución másica acumulada.

$n^o$  = Concentración de núcleos de lado cero, también llamado densidad de población de tamaño cero.

$B^o$  = Velocidad de nucleación.

$a_v$  = Factor de forma de volumen = Volumen del cristal/(longitud)<sup>3</sup> =  $\pi/6$  para esferas = 1 para cubos.



Como

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

$$\frac{dn}{n} = Q \frac{dt}{V_C} = Q \frac{dl/G}{V_C} = \frac{dl}{\frac{V_C}{Q} G} = \frac{dl}{\bar{l}G} = dx$$

Téngase en cuenta que:

$$x = \frac{l}{\bar{l}G} \Rightarrow dx = \frac{dl}{\bar{l}G}$$

Por lo que se tendrá:

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dn}{n} &= \frac{1}{\bar{l}G} dl \rightarrow \int_0^n \frac{dn}{n} = \frac{1}{\bar{l}G} \int_0^l dl \quad \therefore \\ \therefore n &= n^0 e^{(-l/\bar{l}G)} = n^0 e^{(-x)} \end{aligned}$$

donde:  $n^0 = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{dn}{dl}$ , es la concentración de cristales de longitud cero ( $n^0$  de cristales/(1 volumen)(longitud cero)), o lo que es lo mismo, la concentración de núcleos, o también la densidad de población de tamaño cero.

La velocidad de nucleación,  $B^0$  se puede expresar como sigue:

$$B^0 = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{dn}{dt} = \lim_{l \rightarrow 0} \left[ \left( \frac{dl}{dt} \right) \left( \frac{dn}{dl} \right) \right] = G \lim_{l \rightarrow 0} \frac{dn}{dl} = G n^0$$

El número de cristales por unidad de volumen,  $n_C$ , vendrá dado por la siguiente expresión:

$$n_C = \int_p^\infty n dl = \int_0^\infty n^0 e^{(-l/\bar{l}G)} dl = n^0 = G \bar{l} \quad [23.28]$$

La masa total de cristales por unidad de volumen, será:

$$m_C = \int_0^\infty mn dl = \int_0^\infty (a_c \rho_C l^3) (n^0 e^{(-l/\bar{l}G)}) dl = 6 a_c \rho_C n^0 (\bar{l}G)^4 \quad [23.29]$$

donde:

$m$  = Masa del cristal por unidad de volumen, para un factor de forma  $a_v$ .

$a_v$  = Factor de forma volumétrico.

$\rho_C$  = Densidad del cristal.

El número de cristales por unidad de masa,  $n_C/m_C$ , tomará la forma siguiente:

$$\frac{n_C}{m_C} = \frac{n^o G \bar{t}}{6 a_v \rho_C n^o (G \bar{t})^4} = \frac{1}{6 a_v \rho_C (G \bar{t})^3}$$

La masa de cristales por unidad de volumen,  $m_l$ , con longitud menor que  $l$ , o con tiempo de residencia menor que  $x$ , podrá expresarse de la forma siguiente:

$$m_l = \int_0^l mn \, dl = \int_0^l (a_v \rho_C l^3) (n^o e^{-l/G\bar{t}}) \, dl = a_v \rho_C n^o (G \bar{t})^4 \int_0^x x^3 e^{-x} \, dx \quad [23.31]$$

El valor de la integral puede darse como sigue:

$$\int_0^x x^3 e^{-x} \, dx \cong 6 \left[ 1 - e^{-x} \left( 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} \right) \right] \quad [23.32]$$

Expresión que tiene un valor máximo para  $x = 3$ , y la correspondiente longitud, se denomina «longitud predominante»,  $l_{pr}$ :

$$l_{pr} = 3G\bar{t} \quad [23.33]$$

La distribución másica acumulada será:

$$\begin{aligned} \Phi_m = \frac{m_l}{m_C} &= \frac{a_v \rho_C (G \bar{t})^4 n^o \left\{ 6 \left[ 1 - e^{-x} \left( 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} \right) \right] \right\}}{6 a_v \rho_C n^o (G \bar{t})^4} = \\ &= 1 - e^{-x} \left( 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} \right) \end{aligned} \quad [23.34]$$

y la distribución másica diferencial será:

$$\frac{d\Phi_m}{dx} = \frac{x^3 e^{-x}}{6} \quad [23.35]$$

que tiene el valor máximo de 0,224 para  $x = 3$ .

La velocidad de nucleación debe ser tal que pueda generar un núcleo para cada cristal presente en el producto.

Si  $M'$ , es el caudal másico total de producción de cristales, la velocidad de nucleación puede ser expresada como sigue:

$$B^o = \frac{M'}{\frac{n_C}{m_C}} = \frac{M'}{6 a_v \rho_C (G \bar{t})^3} = \frac{1,5M'}{a_v \rho_C l_{pr}^3} \quad [23.36]$$

### **Equipo de cristalización**

Los cristalizadores comerciales pueden operar de forma continua o por cargas. Excepto para aplicaciones especiales, se prefiere la operación continua. El primer requerimiento de un cristalizador es generar una solución sobresaturada, ya que la cristalización no puede ocurrir sin sobresaturación. Existen tres métodos para producir sobresaturación, dependiendo de la naturaleza de la curva de solubilidad del soluto.

- 1) Solutos como el nitrato de potasio y el sulfito de sodio son mucho menos solubles a temperaturas bajas que a temperaturas elevadas, de forma que la sobresaturación se puede conseguir simplemente por enfriamiento.
- 2) Cuando la solubilidad es casi independiente de la temperatura, como ocurre en el caso común, o bien cuando disminuye al aumentar la temperatura, la sobresaturación se consigue por evaporación.
- 3) En los casos intermedios resulta eficaz una combinación de evaporación y enfriamiento. Por ejemplo, el nitrato de sodio puede cristalizarse con satisfacción enfriando sin evaporar, evaporando sin enfriar o bien mediante una combinación de enfriamiento y evaporación.

### Variantes en cristalizadores

Los cristalizadores comerciales pueden diferir en distintos aspectos. Una diferencia importante reside en la manera en que los cristales se ponen en contacto con el líquido sobresaturado. La primera técnica, denominada *método de líquido circulante*, se hace pasar una corriente de solución sobresaturada a través de un lecho fluidizado de los cristales en crecimiento, sin la cual la sobresaturación se elimina por nucleación y crecimiento. El líquido saturado se bombea después a través de una zona de enfriamiento o de evaporación, donde se genera la sobresaturación y finalmente la solución sobresaturada se recircula a través de la zona de cristalización. La segunda técnica, llamada *método del magma circulante*, todo el magma circula a través de las etapas de cristalización y sobresaturación sin separar el líquido del sólido. Tanto la sobresaturación como la cristalización tienen lugar en presencia de los cristales. En ambos métodos la solución de alimentación se añade a la corriente circulante entre las zonas de cristalización y sobresaturación. Un tipo de cristalizador utiliza dispositivos de clasificación de tamaño con el fin de retener los pequeños cristales en la zona de crecimiento y permitir que sólo los cristales de un tamaño mínimo especificado salgan de la unidad como producto. De manera ideal, tales cristalizadores darán lugar a un producto clasificado de un tamaño uniforme único.

Otros cristalizadores se diseñan para mantener una suspensión globalmente mezclada en la zona de cristalización en la que están uniformemente distribuidos en el magma cristales de todos los tamaños, desde núcleos hasta cristales grandes. De manera ideal, la distribución de tamaños en el producto de una unidad de suspensión mezclada es idéntica a la del magma de cristalización.

Además, para hacer el tamaño promedio del cristal más grande que para una unidad de suspensión mezclada, algunos cristalizadores están equipados con dispositivos para segregar los cristales finos lo más pronto posible después de la nucleación y retirarlos de la zona de cristalización. Los cristales pequeños se redisuelven y se regresan al cristalizador.

Otros cristalizadores tienen dos líneas de salida, una para cristales grandes y otra para cristales pequeños. Las dos corrientes de producto, las cuales pueden diferir considerablemente en volumen, se combinan y se envían a un filtro u otra unidad de separación.

La mayor parte de los cristalizadores utilizan alguna forma de agitación para mejorar la velocidad de crecimiento, para prevenir la segregación de la solución sobresaturada que da lugar a una nucleación excesiva y para mantener los cristales en suspensión en la zona de cristalización. Es posible utilizar agitadores internos, con frecuencia provistos de tubos de aspiración y placas deflectoras; también es frecuente el empleo de bombas externas para la circulación del líquido o el magma a través de las zonas de sobresaturación o de cristalización. Este último método recibe el nombre de *circulación forzada*. Una ventaja de las unidades de circulación forzada con calentadores externos consiste en que es factible conectar varias unidades idénticas formando un múltiple efecto, utilizando el vapor procedente de una unidad para calentar la siguiente unidad. Sistemas de este tipo son los *evaporadores-cristalizadores*.

### Cristalizadores de vacío

Los cristalizadores más modernos corresponden a las unidades de vacío que utilizan el enfriamiento por evaporación adiabática para generar la sobresaturación. En su forma original y más sencilla, un cristalizador de este tipo es un recipiente cerrado en el que se mantiene el vacío por medio de un condensador, por lo general con la ayuda de una bomba de vacío tipo eyector de vapor, o acelerador, colocado entre el cristalizador y el condensador. Una solución saturada caliente a una temperatura superior al punto de ebullición a la presión del cristalizador se alimenta en el tanque. Se mantiene un volumen de magma controlando el nivel del líquido y del sólido que cristaliza en el tanque, mientras que el espacio situado por encima del magma se utiliza para retirar el vapor y eliminar el arrastre. La solución de alimentación se enfría espontáneamente hasta la

temperatura de equilibrio; puesto que tanto la entalpía de enfriamiento como la de cristalización aparecen como calor latente de vaporización, se evapora una parte del solvente. La sobresaturación generada por enfriamiento y evaporación da lugar a nucleación y crecimiento.

El magma producido se retira del fondo del cristizador. El rendimiento teórico de los cristales es proporcional a la diferencia entre la concentración de la alimentación y la solubilidad del soluto a la temperatura de equilibrio.

La figura 13 muestra un cristizador continuo de vacío con las convencionales unidades para la alimentación y procesado del magma producido. La acción esencial de la unidad de un solo cuerpo es muy parecida a la de un evaporador de simple efecto y de hecho estas unidades pueden operar en múltiple efecto. El magma circula desde el fondo cónico del cuerpo del cristizador, a través de un tubo descendente, hasta una bomba de circulación de baja velocidad y baja carga, asciende a través de un calentador tubular vertical, con un vapor de agua que condensa en la carcasa, y después retorna al cuerpo del cristizador. La corriente caliente penetra a través de una entrada tangencial justo debajo del nivel de la superficie del magma. Esto imparte un movimiento rotativo al magma, de un destello adiabático. La sobresaturación que así se genera proporciona el potencial impulsor para la nucleación y el crecimiento. El cociente entre el volumen del magma y la velocidad de flujo volumétrico del magma a través de la bomba de lodos corresponde al tiempo de retención promedio.

La solución de alimentación entra en el tubo descendente antes de la succión de la bomba de circulación. El líquido madre y los cristales se retiran a través del tubo de descarga situado por encima de la entrada de la alimentación en el tubo descendente.

El líquido madre se separa de los cristales en una centrífuga continua; los cristales se retiran como producto y el líquido madre se recircula al tubo descendente. Parte del líquido madre se retira del sistema mediante una bomba con el fin de prevenir la acumulación de impurezas.

La forma sencilla de un cristizador de vacío tiene también serias limitaciones desde el punto de vista de la cristalización. Para la baja presión existente en la unidad, el efecto de la carga estática sobre la temperatura de ebullición es importante; por ejemplo, el agua a 7 °C tiene una presión de vapor de 7.6 mm de Hg, una presión que se obtiene con facilidad mediante un eyector de vapor. Una carga estática de 300 mm aumenta la presión hasta 30 mm de Hg, para la cual la temperatura de ebullición del agua es de 29 °C.

La alimentación a esta temperatura no producirá destello (flasheo) cuando se introduzca para cualquier nivel superior a 300 mm por debajo de la superficie del magma. Como se muestra en la

figura la introducción de la alimentación en un punto donde no se produzca destello resulta ventajosa para controlar la nucleación.

Debido al efecto de la carga estática, la evaporación y el enfriamiento sólo ocurren en la capa líquida próxima a la superficie del magma, de forma que los gradientes de concentración y temperatura se forman cerca de la superficie. Por otra parte, los cristales tienden a sedimentar hasta el fondo del cristalizador donde puede existir poca o ninguna sobresaturación. El cristalizador no operará en forma satisfactoria si el magma no está bien agitado con el fin de que se igualen los gradientes de concentración y temperatura, así como también, la suspensión de cristales. El cristalizador de vacío sencillo no representa un buen método para el control de la nucleación, de la clasificación, ni para la separación del exceso de núcleos y cristales muy pequeños.

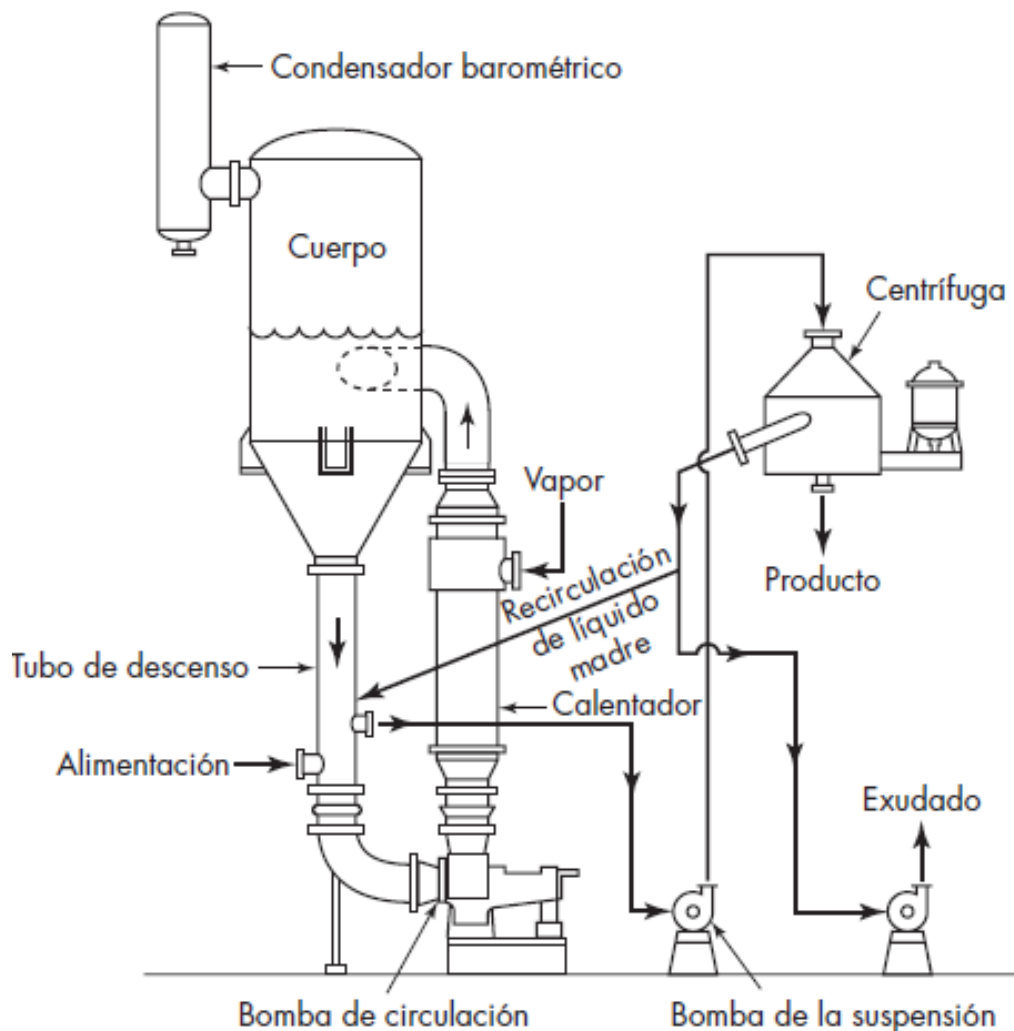


Figura 13. Cristalizador de vacío

### **Cristalizador de tubo de aspiración-deflector**

Un equipo más versátil y eficaz es el cristalizador de tubo de aspiración-deflector (DTB). El cuerpo del cristalizador está equipado con un tubo de aspiración, que también actúa como una placa deflectora para controlar la circulación del magma y un agitador de turbina dirigido hacia abajo para proporcionar una circulación controlable dentro del cristalizador. Un sistema adicional de circulación, exterior al cuerpo del cristalizador y accionado por medio de una bomba de circulación, contiene el calentador y la entrada de la alimentación. La suspensión de producto se retira a través de una salida situada cerca del fondo de la sección cónica inferior del cuerpo del cristalizador. Para una determinada velocidad de alimentación ambas circulaciones, interna y externa, se pueden variar independientemente y proporcionan variables controlables para obtener el valor de CSD deseado.

Los cristalizadores de tubo de aspiración-deflector están equipados con una pierna de elutriación por debajo del cuerpo del cristalizador para clasificar los cristales por tamaños; también incluye una zona de sedimentación con placas deflectoras para la retirada de finos.

En la figura 14 se presenta una muestra de una unidad de este tipo. Parte del líquido circulante se bombea hasta el fondo de la pierna de elutriación que se utiliza como una salida hidráulica para devolver los cristales pequeños a la zona de cristalización para su crecimiento posterior. La acción en este caso es la de una clasificación por sedimentación impedida descrita en separación de fases por mecánica de los fluidos. La suspensión de descarga se retira por la parte inferior de la pierna de elutriación y se envía a un filtro rotativo o a una centrífuga, mientras que el líquido madre retorna al proceso.

Los núcleos que no son necesarios se retiran por medio de un espacio anular, o encamisado, o bien alargando el fondo cónico y utilizando la pared inferior del cuerpo del cristalizador como una placa deflectora. El espacio anular proporciona una zona de sedimentación en la cual la clasificación hidráulica separa los cristales finos de los grandes por flotación, arrastrándolos en una corriente ascendente de líquido madre que se retira por la parte superior de la zona de sedimentación. Los cristales finos que así se retiran tienen un tamaño de 60 mallas o inferior, y aunque su número es enorme, su masa es pequeña, de forma que la corriente procedente del encamisado está casi exenta de sólidos. Cuando esta corriente, llamada *recirculación de licor claro*, se mezcla con la alimentación fresca y se bombea a través del calentador de vapor, la solución se vuelve insaturada y la mayoría de los cristales pequeños se disuelven. El licor, ahora esencialmente puro, se mezcla muy rápido con la suspensión circulante en el cuerpo principal del cristalizador.



Al retirar de esta forma una gran fracción de líquido madre en el encamisado, la densidad del magma aumenta bruscamente. Se alcanzan densidades del magma de 30 a 50%, basadas en la relación entre el volumen de cristales sedimentados y el de magma total.

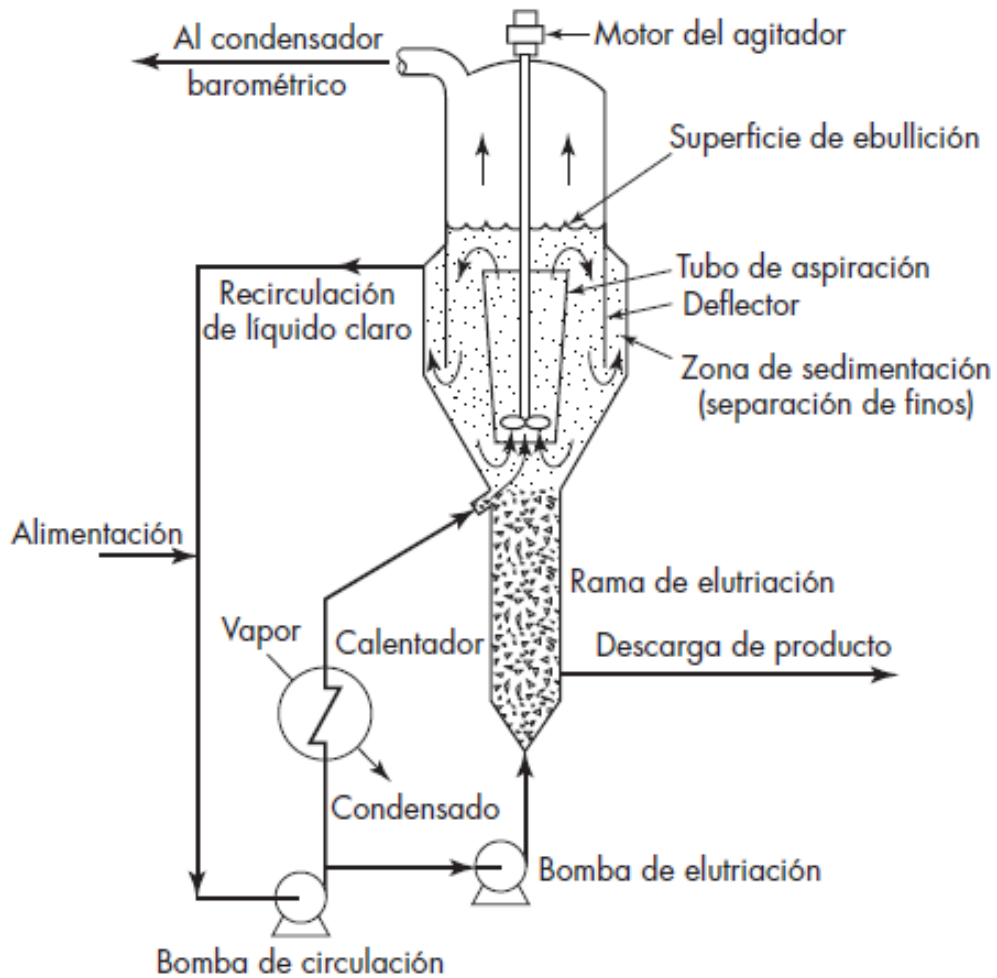


Figura 14. Cristalizador de tubo