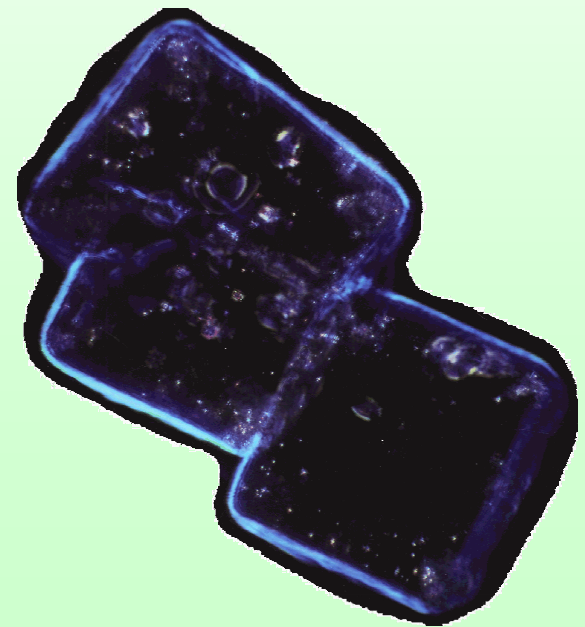
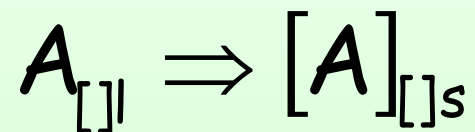
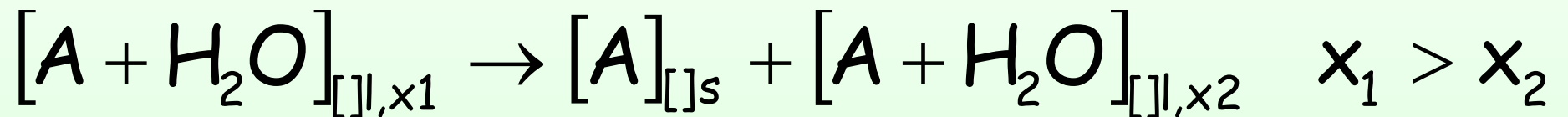


CRISTALIZAREA



CRISTALIZAREA

- o Operatia prin care dintr-un sistem omogen (solutie sau topitura) se separa, sub forma de cristale, unul sau mai multi componenti.



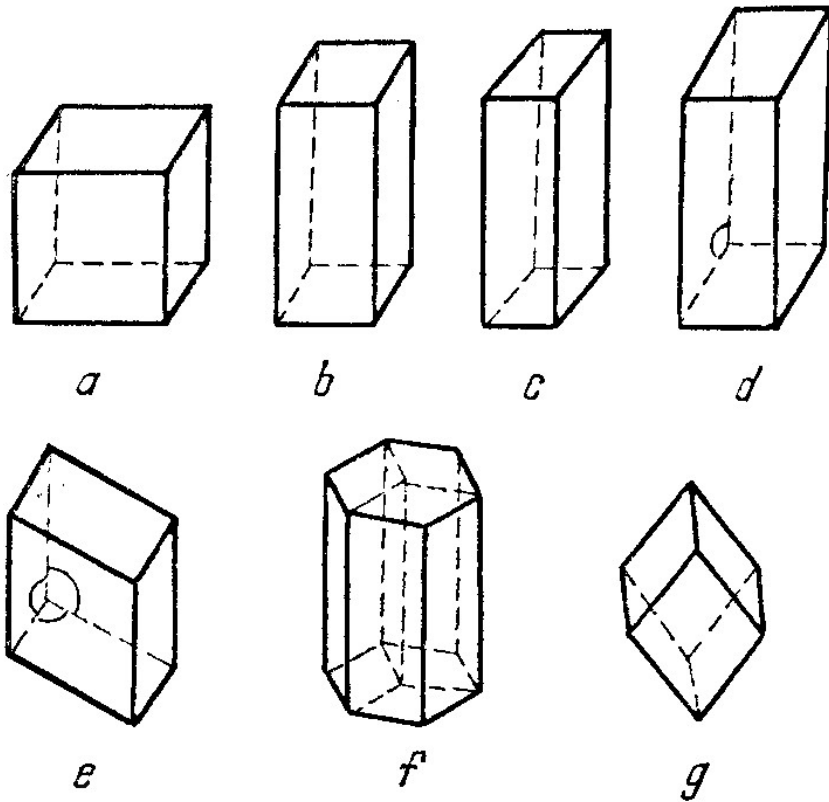
Scopul cristalizarii

1. **PURIFICAREA** unei substante prin dizolvare si cristalizari repetate;
2. **RECUPERAREA** unui component dintr-o solutie;
3. **OBTINEREA** unui produs intr-o forma comercializabila (indeplinind conditiile impuse asupra formei, aspectului si marimii cristalelor).

Cristalul

- o Solid poliedric, rezultat din dispunerea ordonata a particulelor constituyente (atomi, molecule, ioni) in nodurile unei retele spatiale bine definite si specifice fiecărei substante;
- o Retelele spatiale sunt definite prin cele 3 directii ale planelor care genereaza reteaia si prin distanta dintre ele;
- o Efectul organizarii interne a structurii cristaline: caracterul **ANIZOTROP** al proprietatilor mecanice, electrice, magnetice, optice etc.

Sisteme de cristalizare

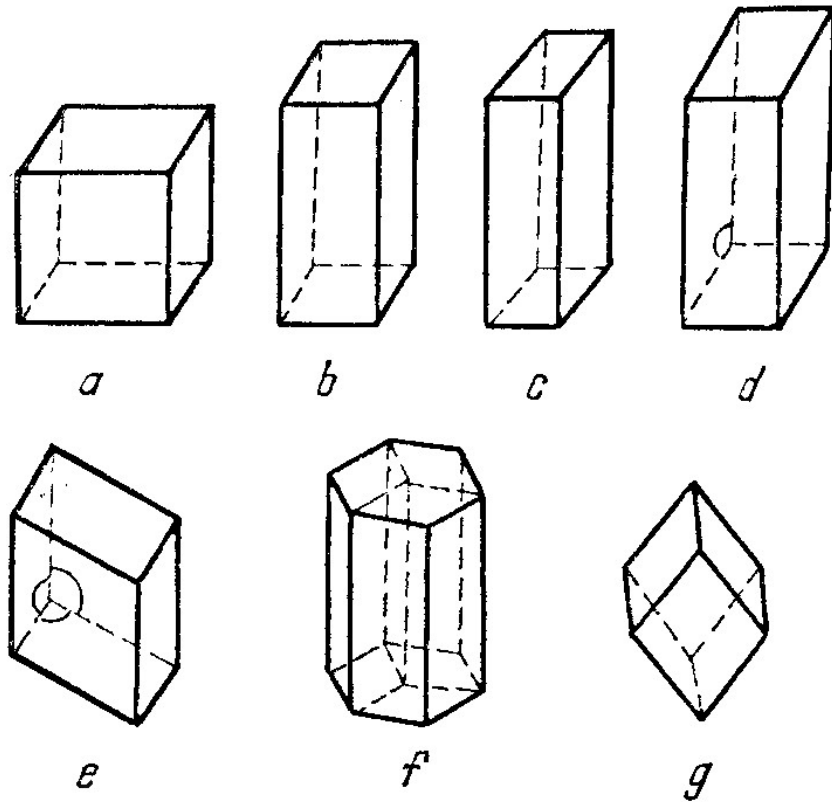


Sisteme cristalografice:

a — sistemul cubic; *b* — sistemul tetragonal;
c — sistemul rombic; *d* — sistemul monoclinic;
e — sistemul triclinic; *f* — sistemul hexagonal;
g — sistemul trigonal.

- a. CUBIC: 3 axe de simetrie egale si perpendiculare intre ele;
- b. TETRAGONAL: 3 axe de simetrie perpendiculare, dintre care doua egale;
- c. ROMBIC: 3 axe de simetrie perpendiculare, inegale;
- d. MONOCLINIC: 3 axe de simetrie de lungimi diferite, 2 axe fiind perpendiculare intre ele;

Sisteme de cristalizare



Sisteme cristalografice:

a — sistemul cubic; *b* — sistemul tetragonal;
c — sistemul rombic; *d* — sistemul monoclinic;
e — sistemul triclinic; *f* — sistemul hexagonal;
g — sistemul trigonal.

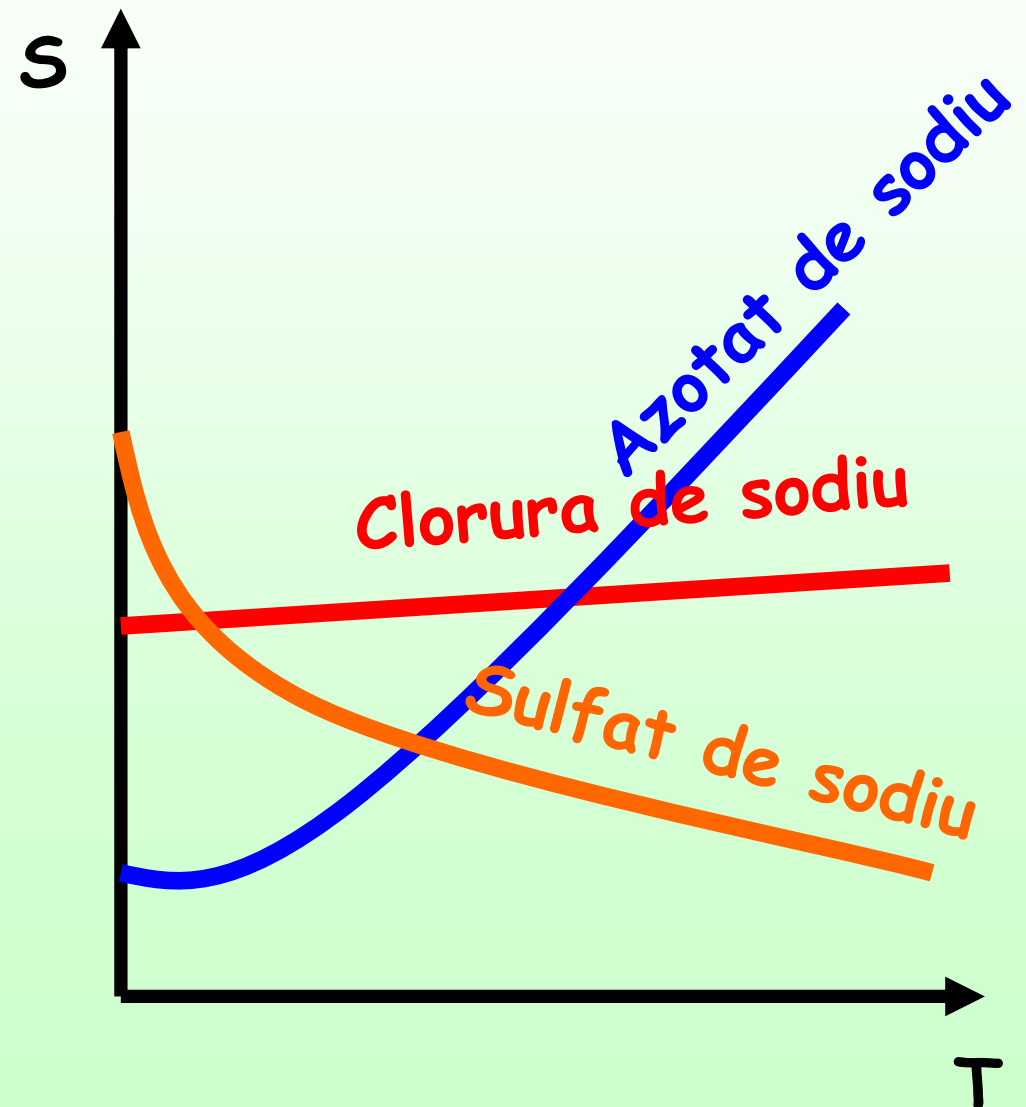
- e. TRICLINIC: 3 axe de simetrie neegale si cu inclinatii oarecare intre ele;
- f. HEXAGONAL: 3 axe de simetrie dispuse la 60° intre ele si o a 4-a axa perpendiculara pe planul celorlalte 3; primele 3 axe au lungimi egale; a 4-a poate fi egala sau diferita de celelalte;
- g. TRIGONAL: 3 axe de simetrie egale intre ele, cu inclinatii oarecare.

Proprietatile cristalelor

- o **IZOMORFISM**: proprietatea a 2 sau mai multe substante de a prezenta retele spatiale identice (sau cu mici diferente intre ele). Substantele izomorfe dau cristale mixte (solutii solide);
- o **POLIMORFISM**: proprietatea unor substante de a cristaliza, functie de conditiile de cristalizare, in sisteme de cristalizare diferite;
- o **ALOTROPIE**: polimorfismul elementelor chimice (S, P, Sn etc.).

Echilibrul fazelor

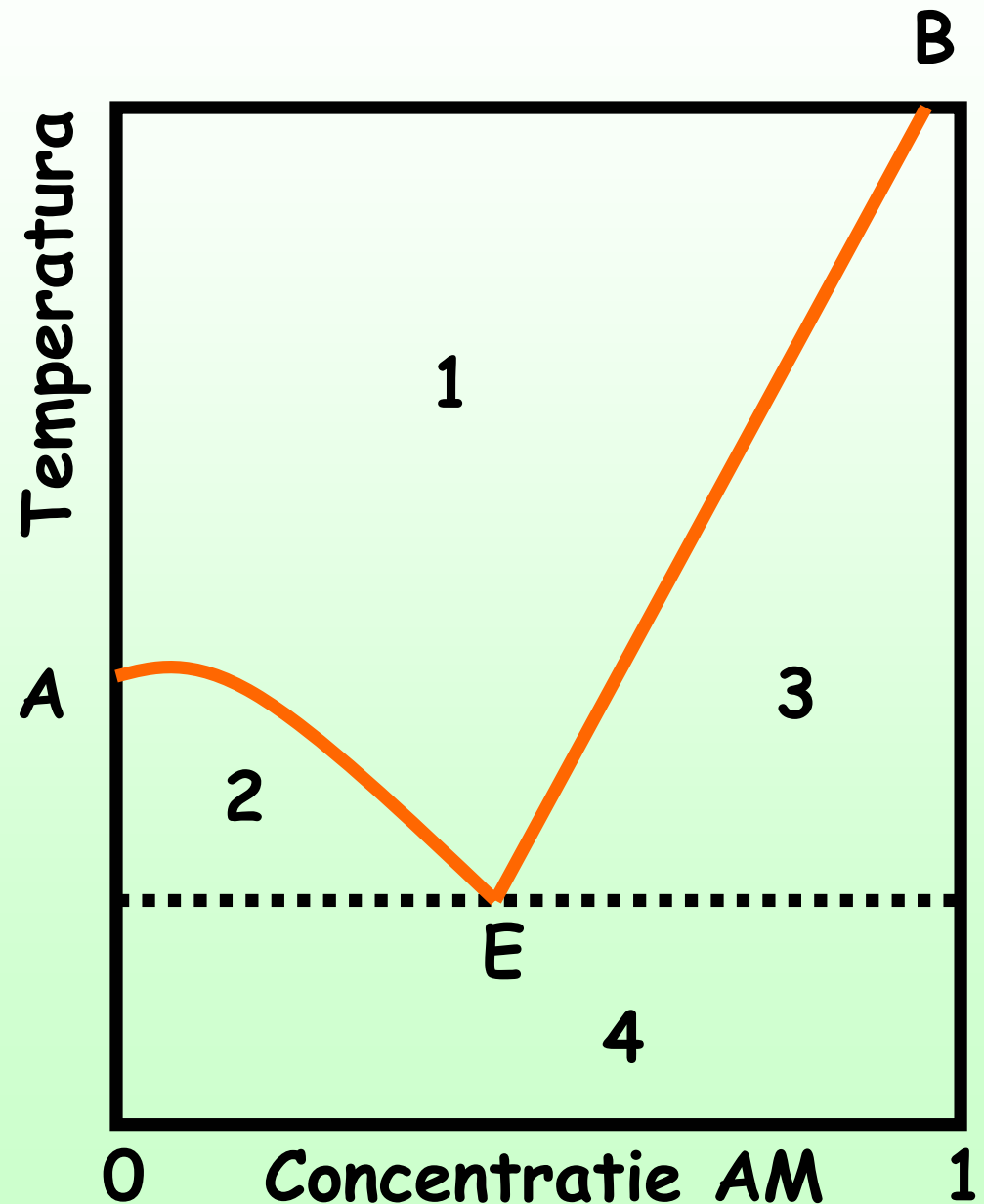
- o Conditia necesara cristalizarii: solutia sa fie suprasaturata;
- o Grad de suprasaturare: raportul dintre conc. reala a solutului si conc. sa de saturatie.
- o Solubilitatea = $F(\text{temperatura})$



Echilibrul fazelor

DIAGRAMA DE FAZE:

- 1 - solutii nesaturate de AM;
- 2 - solutie AM + gheata;
- 3 - solutie de AM + AM solid;
- 4 - gheata + AM solid;
- E - punct eutectic



Legea fazelor

- o Legea lui Gibbs pentru cristalizare ($P = \text{ct.}$):

$$F + L = C + 1$$

- o F - numărul fazelor din sistem;
- o L - varianța sistemului (nr. gradelor de libertate = nr. factorilor ce pot fi modificați arbitrar fără a schimba starea sistemului);
- o C - numărul componentelor independente din sistem.

Cinetica procesului de cristalizare

o Suprasaturatia:

$$SS = C_{SS} - C_S$$

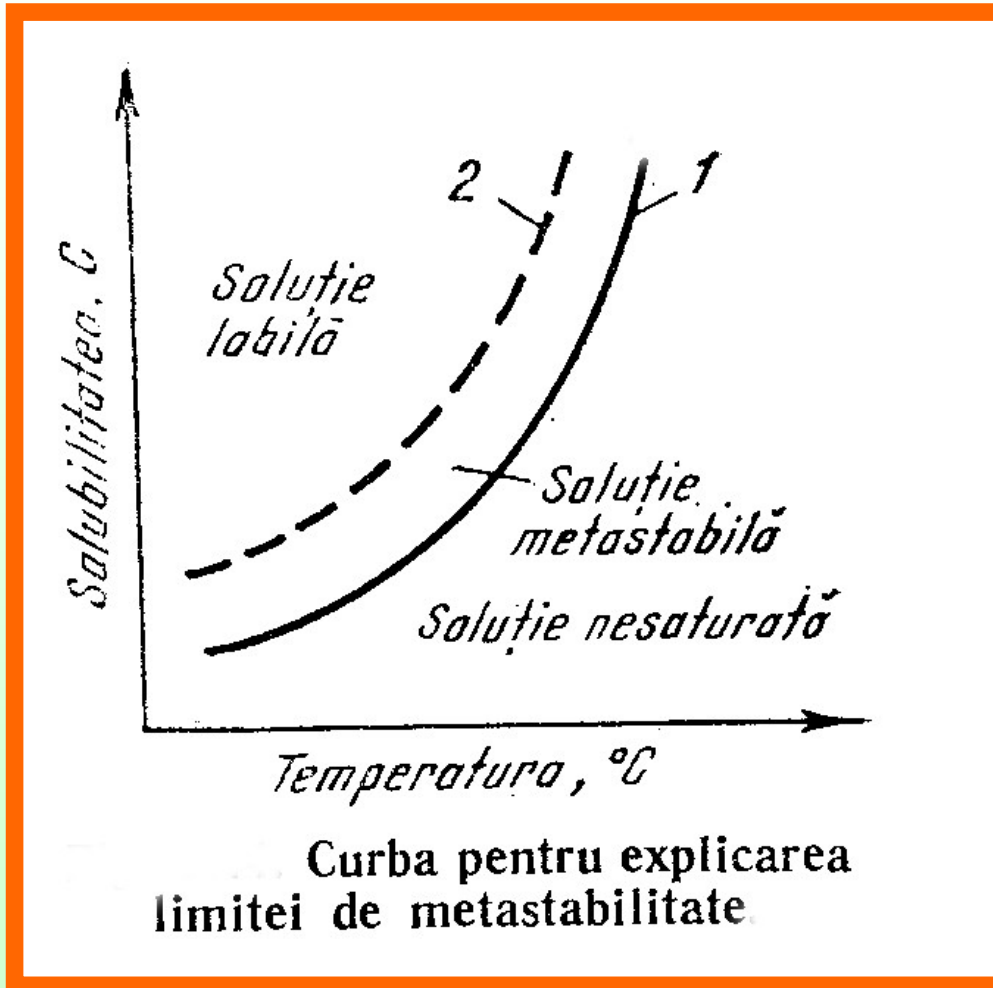
o Gradul de suprasaturare:

$$\gamma = \frac{C_{SS}}{C_S}$$

o Procesul de cristalizare cuprinde doua etape:

- Formarea germenilor (centrelor de cristalizare) = NUCLEATIA;
- Cresterea cristalelor.

Cinetica procesului de cristalizare



- 1 - curba de solubilitate;
- 2 - curba de suprasaturatie;

Declansarea cristalizarii:

- o Inoculare de cristale;
- o Formarea spontana de centre de cristalizare;
- o Fragmentarea cristalelor existente prin lovire sau agitare;
- o Actiunea indusa a cristalelor existente;
- o Suprasaturari locale (in apropierea peretilor raciti)

Cinetica procesului de cristalizare

- o Numarul centrelor de cristalizare influenteaza FORMA si MARIMEA cristalelor.
- o Numar **mare** de centre: cristale multe, cu fete subdezvoltate, dimensiuni microscopice, sub forma de placi sau ace.
- o Numar **mic** de centre: cristale mari, cu fete bine dezvoltate, usor filtrabile.

Cresterea cristalelor

o Reprezinta efectul a doua fenomene diferite, care decurg simultan:

- Transferul de masa (difuzional si convectiv) din solutie catre fata cristalelor:
- Depunerea din solutie a fazei solide pe cristal:

$$\frac{dm'}{dt} = k_D \cdot A \cdot (C - C_i)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_R \cdot A \cdot (C_i - C_e)$$

Cresterea cristalelor

m' - masa transferata prin solutie spre cristal;

k_D - coeficientul individual de transfer de masa;

A - aria fetelor cristalului;

C - concentratia substantei in solutia
suprasaturata;

C_i - concentratia substantei la interfata solutie
- cristal;

m - masa de substanta corespunzatoare
cresterii cristalelor;

k_R - constanta vitezei de cristalizare;

C_e - concentratia de saturatie (la echilibru).



Cresterea cristalelor

- o Cantitatea de substanta adusa la interfata prin transfer de masa = cantitatea de substanta depusa pe cristal:

$$\frac{dm'}{dt} = \frac{dm}{dt} \quad k_D \cdot A \cdot (C - C_i) = k_R \cdot A \cdot (C_i - C_e)$$

- o Concentratia C_i se exprima functie de C si C_e :

$$C_i = \frac{k_R \cdot C_e + k_D \cdot C}{k_D + k_R}$$

Cresterea cristalelor

o Inlocuind in expresia dm/dt :

$$\begin{aligned}\frac{dm}{dt} &= k_D \cdot A \cdot \left(C - \frac{k_R \cdot C_e + k_D \cdot C}{k_R + k_D} \right) = \\ &= \frac{k_D \cdot k_R}{k_R + k_D} \cdot A \cdot (C - C_e) = \\ &= K \cdot A \cdot (C - C_e) = K \cdot A \cdot \Delta C\end{aligned}$$

Cresterea cristalelor

- o Coeficientul global de transfer de masa la cristalizare, K :

$$K = \frac{1}{\frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_D}}$$

- o Prin agitare creste k_D . Cand:

$$k_D \rightarrow \infty \text{ atunci : } K \rightarrow k_R$$

- o $k_D = f(\mu, \rho, v, D, l)$

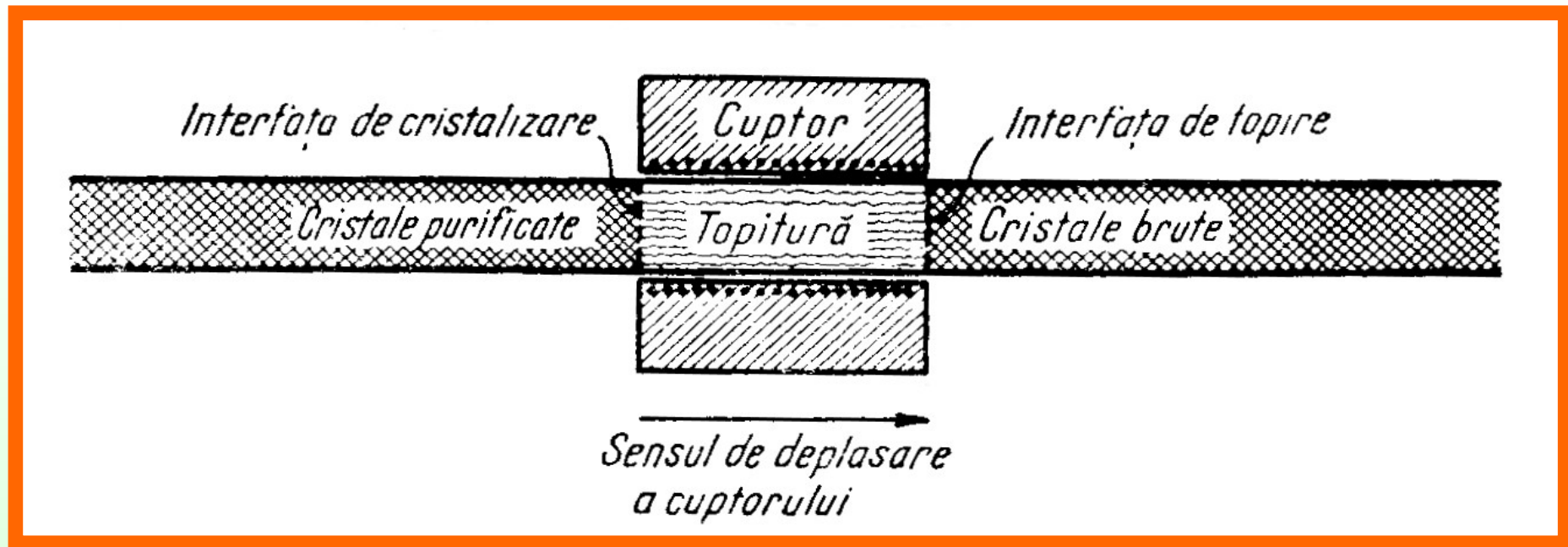
Cresterea cristalelor

- o Cresterea cristalelor este caracterizata de:
 - **Viteza liniara** = cresterea dimensiunilor liniare ale fetelor cristalelor in unitatea de timp;
 - **Viteza cubica** = cresterea volumului cristalelor in unitatea de timp;
- o Factorii care influenteaza cresterea cristalelor:
 - Valoarea suprasaturatiei;
 - Temperatura solutiei;
 - Agitarea;
 - Prezenta impuritatilor solubile.

Metode de cristalizare

- o Cristalizare IZOTERMA (prin evaporarea solventului);
- o Cristalizare IZOHIDRICA (prin racirea solutiei);
- o Cristalizarea prin SALEFIERE;
- o Cristalizarea prin REACTII CHIMICE (prin precipitare);
- o Cristalizarea FRACTIONATA:
 - Prin recristalizare simpla;
 - Prin recristalizare repetata;
 - Prin recristalizare cu contact multiplu in contracurent

Topirea zonara



- o Sistemul este initial solid, sub forma de bara;
- o In zona de topire impuritatile se concentreaza in topitura inca nesolidificata care avanseaza spre capatul barei;
- o Pentru purificari inaintate procesul se poate repeta;
- o Viteza de inaintare a topiturii: 10 - 200 mm/h.

Cristalizatoare

o Clasificare:

- Dupa modul de functionare:
 - In sarje (discontinuu);
 - Continuu;
- Dupa modul in care se obtine suprasaturarea solutiei:
 - Prin racire;
 - Prin vaporizarea solventului;
- Dupa prezenta sau absenta elementelor mobile (agitatoare, raclete);

Cristalizatoare

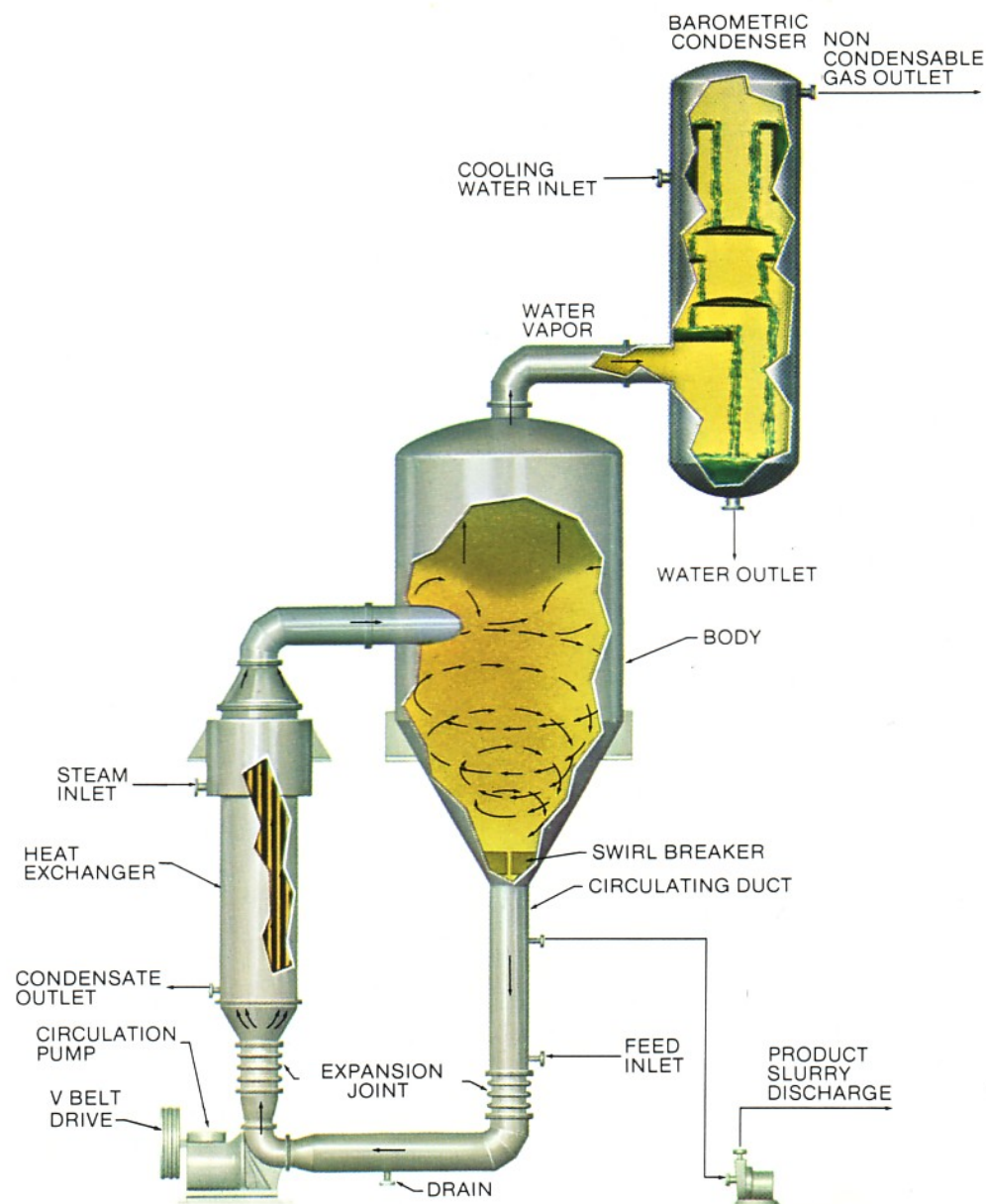
o CRISTALIZARE

- Prin racire:
 - In contact cu atmosfera;
 - Cu un agent purtator de caldura;
- Prin vaporizare (aproximativ izoterma) cu incalzire indirecta
- Prin vaporizare (adiabatica), cu racire

Vaporizatoare - cristalizatoare

- o Se folosesc evaporatoare cu tevi largi, cu camere de separare a cristalelor
- o Vezi - EVAPORATOARE

Cristalizator Swenson cu circulatie fortata



SWENSON Forced-Circulation Crystallizer

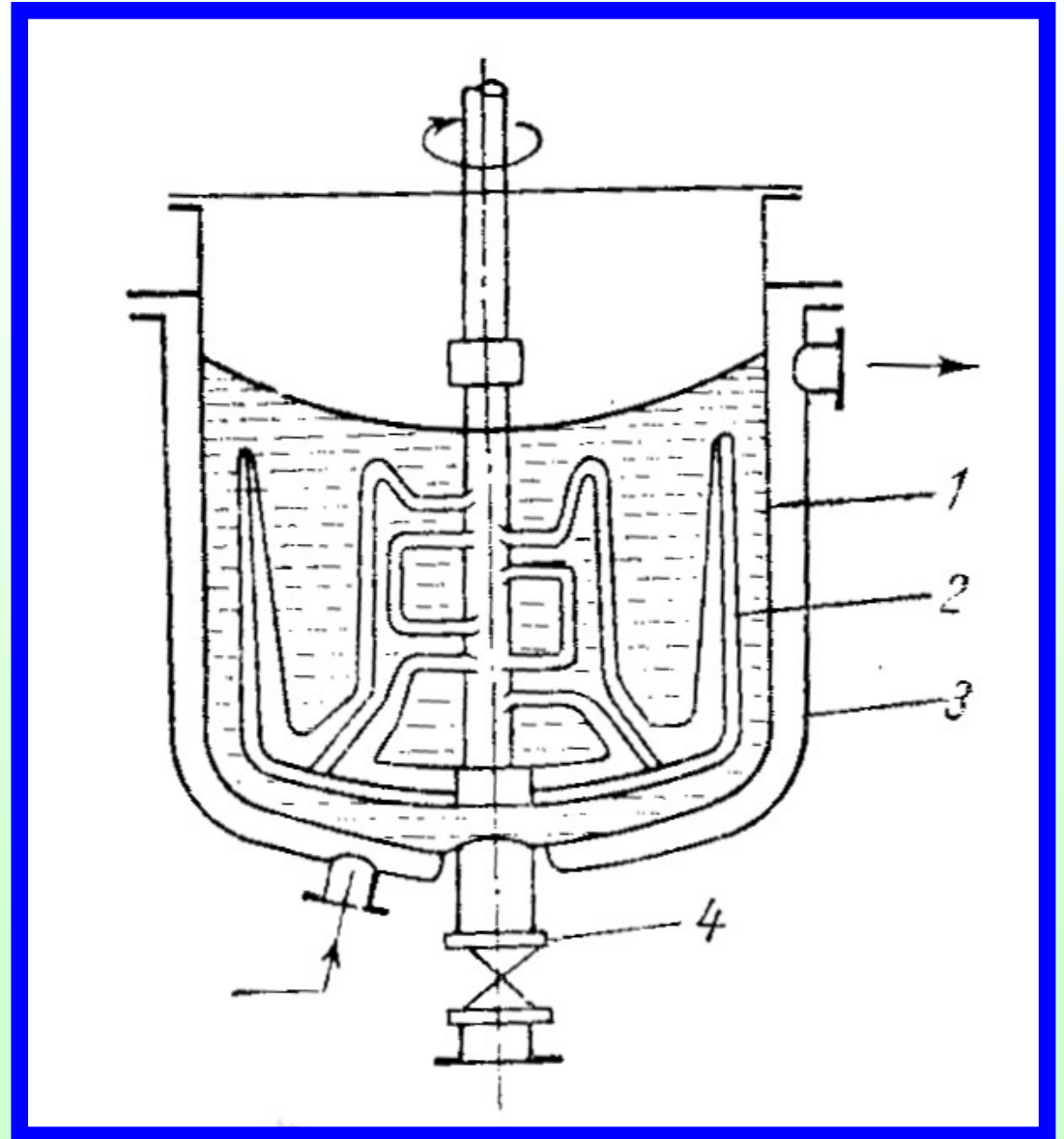
Cristalizatoare cu racire si agitare

o Avantaje:

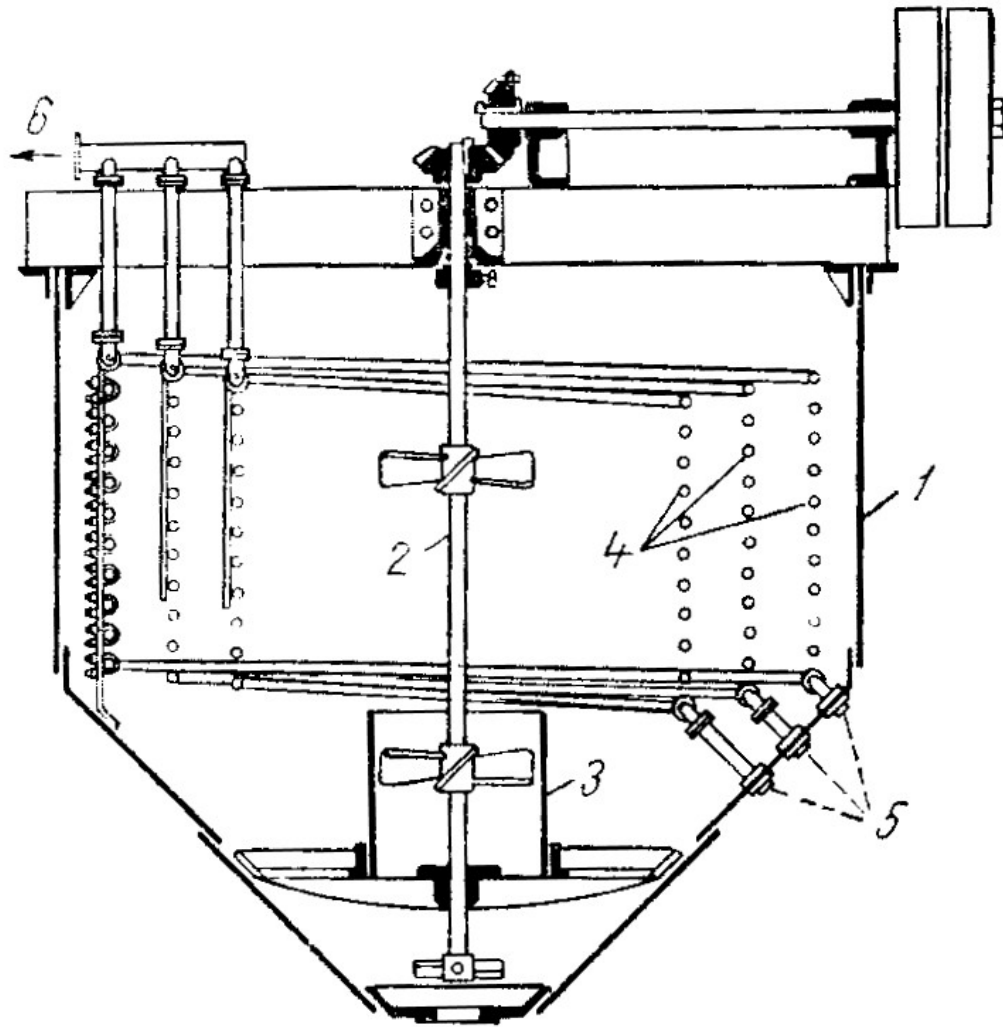
- Uniformizare a temperaturii;
- Crestere nestanjenita a cristalelor mentinute in suspensie prin agitare;
- Obtinerea unui produs format din cristale mici si uniforme;
- Controlul cristalizarii prin reglarea vitezei de racire;

o Dezavantaj:

- Depunerea cristalelor pe serpentina ingreuiaza racirea.



Cristalizatoare cu racire si agitare

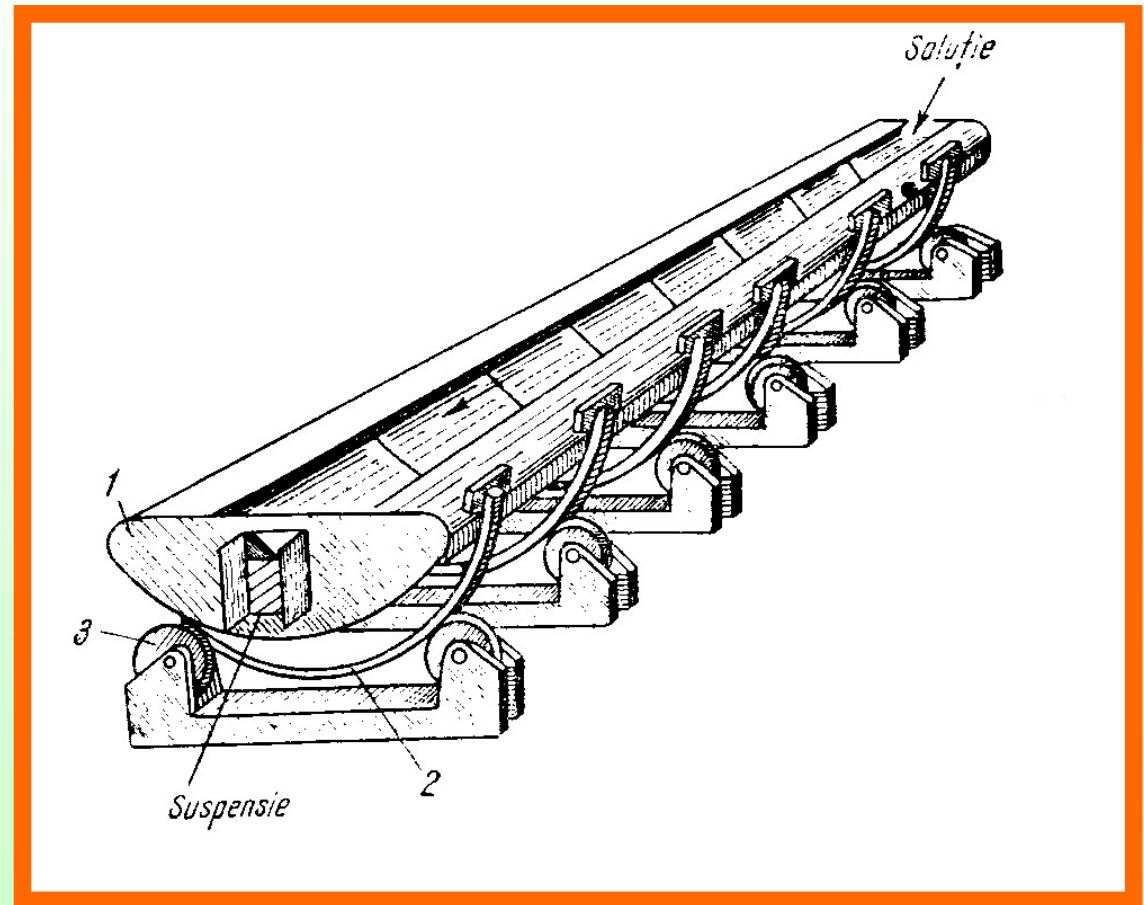


Cristalizator cu ră-
cire și agitare:

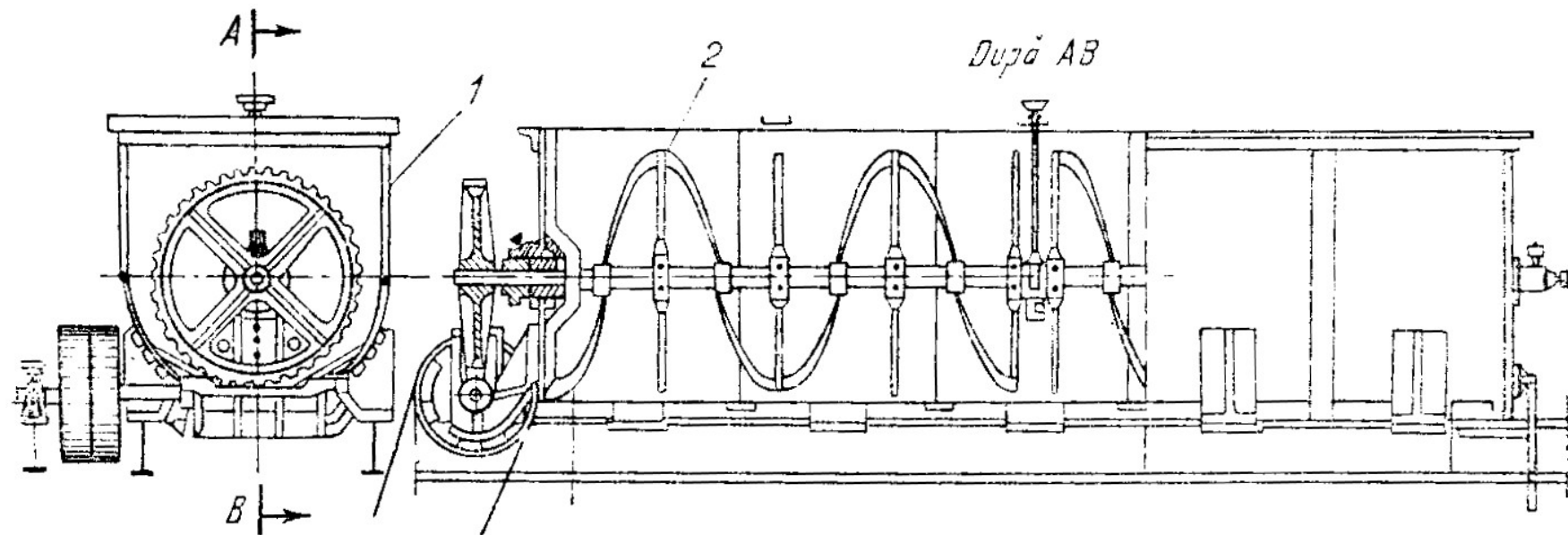
1 — mantaua cristalizatorului; 2 —
agitator; 3 — tub de circulație;
4 — serpentine de răcire; 5 — ra-
corduri pentru intrarea apei de
răcire; 6 — colector pentru ieși-
rea apei de răcire.

Cristalizatoare basculante

- o Functionare continua;
- o Solutia se deplaseaz in zig-zag datorita sicanelor din jgheab;
- o Productivitate mica: 3-4 t/24 h pt. $L = 15$ m;
- o Se pot varia conditiile de lucru: forma jgheabului, frecventa si amplitudinea balansarilor, intensitatea racirii.



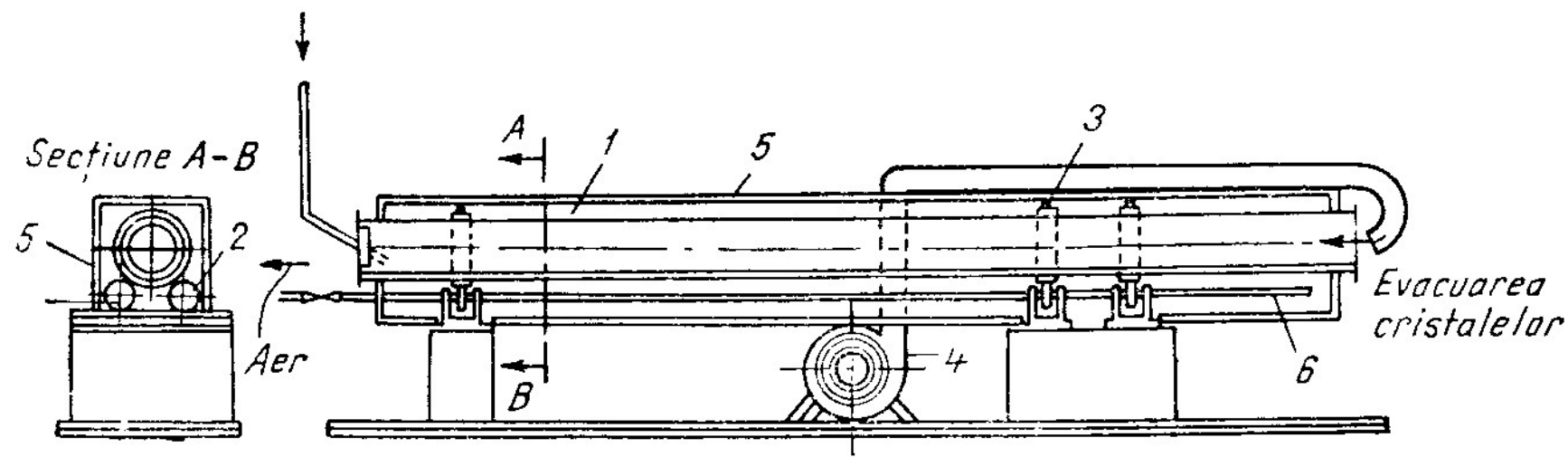
Cristalizator cu agitator elicoidal



Cristalizor cu agitator elicoidal

- o Agitarea lenta, favorabila obtinerii cristalelor uniforme se datoreaza agitatorului elicoidal (2 rpm)

Cristalizator tubular rotativ



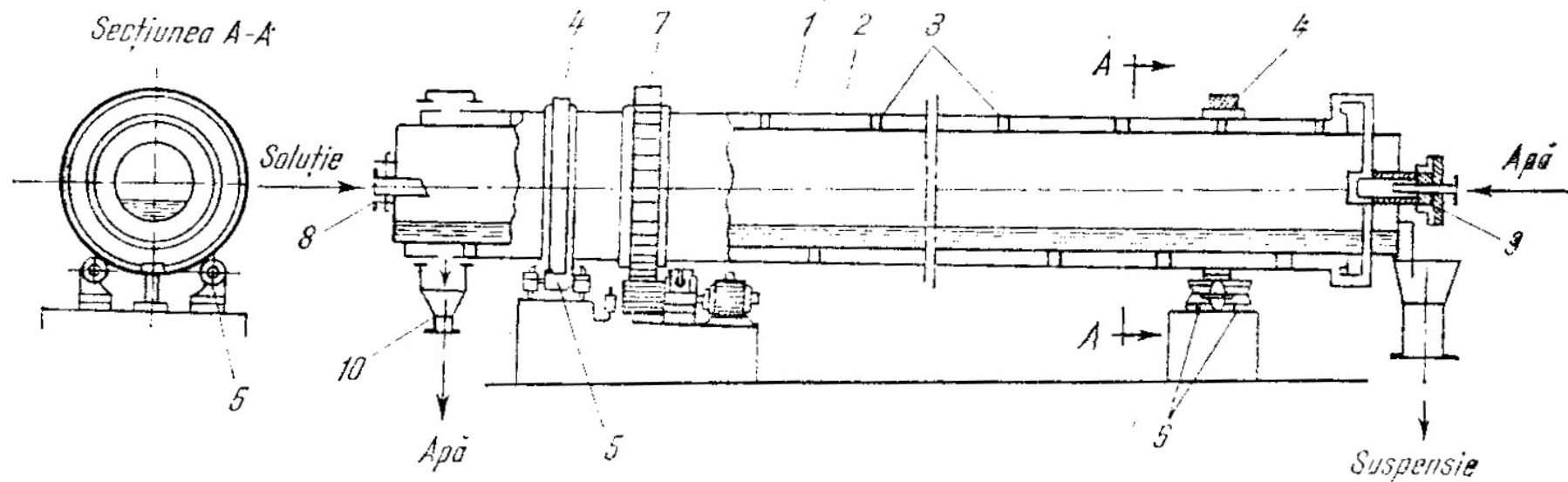
Cristalizator tubular rotativ:

1 — cilindru; 2 — role de susținere; 3 — coroană dințată pentru rotirea cilindrului; 4 — ventilator; 5 — înveliș exterior; 6 — țevi pentru abur.

Date pentru crisalizatoarele tubulare rotative

Diametre normalizate	{	800 1 000 1 200	mm mm mm
Raportul lungime/diametru		10—25	—
Turația cilindrului		5—50	rot/min
Înclinația cilindrului față de orizontală		5	grade
Grosimea stratului de lichid		100—200	mm
Consumul de aer		40—100	m ³ /min

Cristalizator tubular rotativ



Cristalizor tambur cu răcire cu apă.

1 - tambur rotativ; 2 - manta de racire; 3 - bride; 4 - bandaje;
5 - role de reazem; 6 - role de sustinere; 7 - coroana dintata;
8 - racord alimentare solutie fierbinte; 9 - dispozitiv distributie
apa de racire; 10 - racord iesire apa.

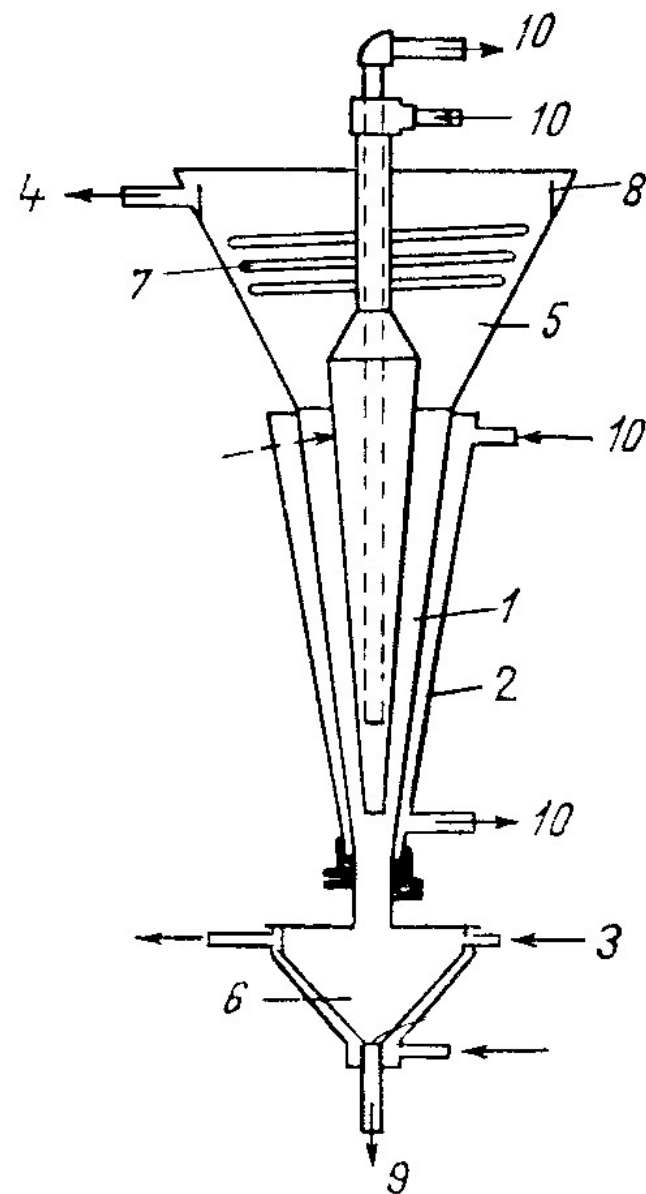
Cristalizator tubular rotativ

- o Productivitatea:
 - dimensiunile utilajului;
 - Natura substantei care cristalizeaza;
- o Dezavantaje:
 - Depunerea cristalelor pe suprafetele interioare (se micsoareaza transferul);
 - Se instaleaza un lant fixat la un capat in partea superioara care prin lovire indeparteaza crustele formate

Cristalizatorul conic (Howard)

Cristalizator conic (Howard):

1 — con de cristalizare; 2 — manta pentru răcire a conului de cristalizare; 3 — racord pentru introducerea soluției suprasaturate; 4 — racord pentru ieșirea soluției de circulație; 5 — camera de liniștire; 6 — recipient pentru depunerea cristalelor; 7 — serpentină pentru apa de răcire; 8 — rigolă pentru captarea soluției după cristalizare; 9 — racord pentru evacuarea cristalelor; 10 — apă de răcire.

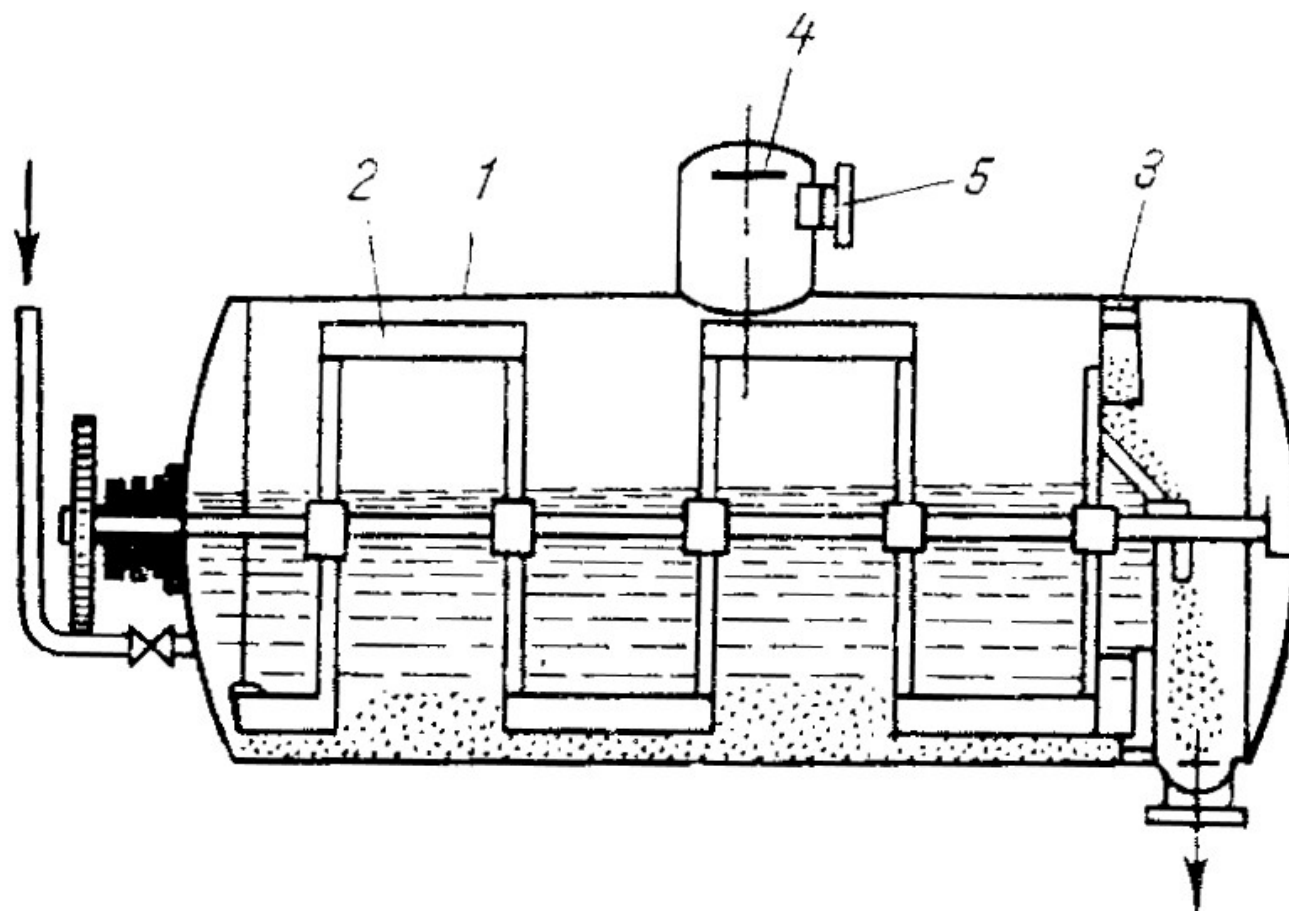


Cristalizatoare la vid

- o Se bazeaza pe fenomenul de autoevaporare a solventului din solutie la scaderea presiunii (deci si a temperaturii de fierbere);
- o Autoevaporarea (endoterma) provoaca suplimentar racirea solutiei, producand suprasaturarea si cristalizarea.

Cristalizatoare la vid

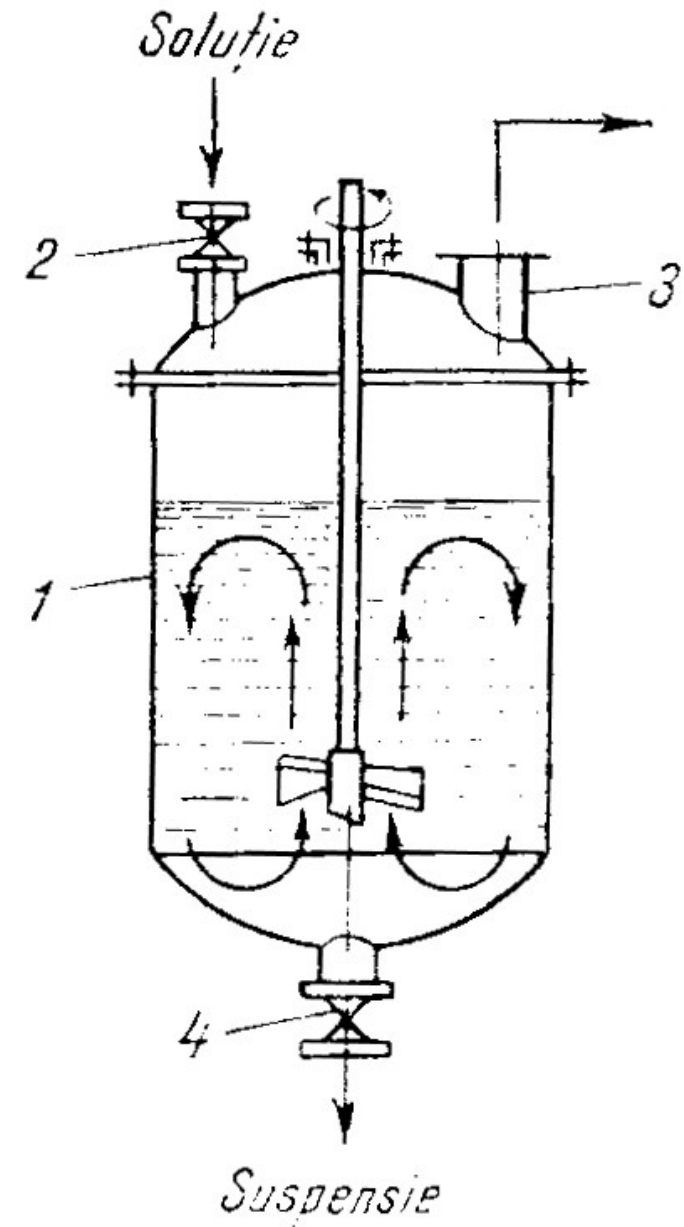
CRISTALIZATOR CONTINUU: 1 - recipient cilindric orizontal; 2 - agitator lent, cu raclete; 3 - palete pt. evacuarea cristalelor; 4 - dom; 5 - racord pompa de vid.



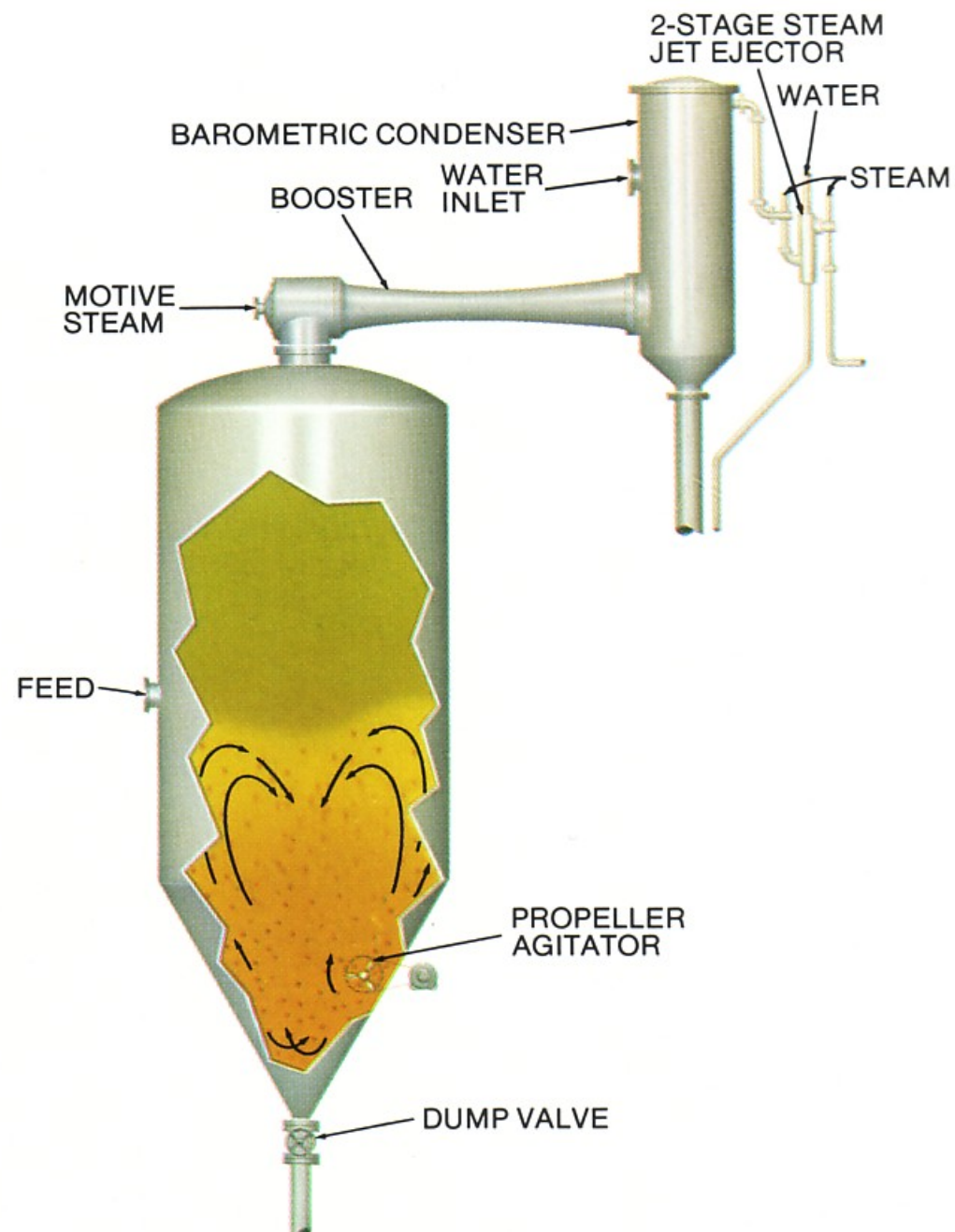
Cristalizatoare la vid

CRISTALIZATOR DISCONTINUU:

- 1 - vas cu agitare;
- 2 - racord alimentare sol. fierbinte;
- 3 - racord spre condensator;
- 4 - racord golire suspensie.



Cristalizator Swenson discontinuu la vid



SWENSON Batch Vacuum Crystallizer with Booster

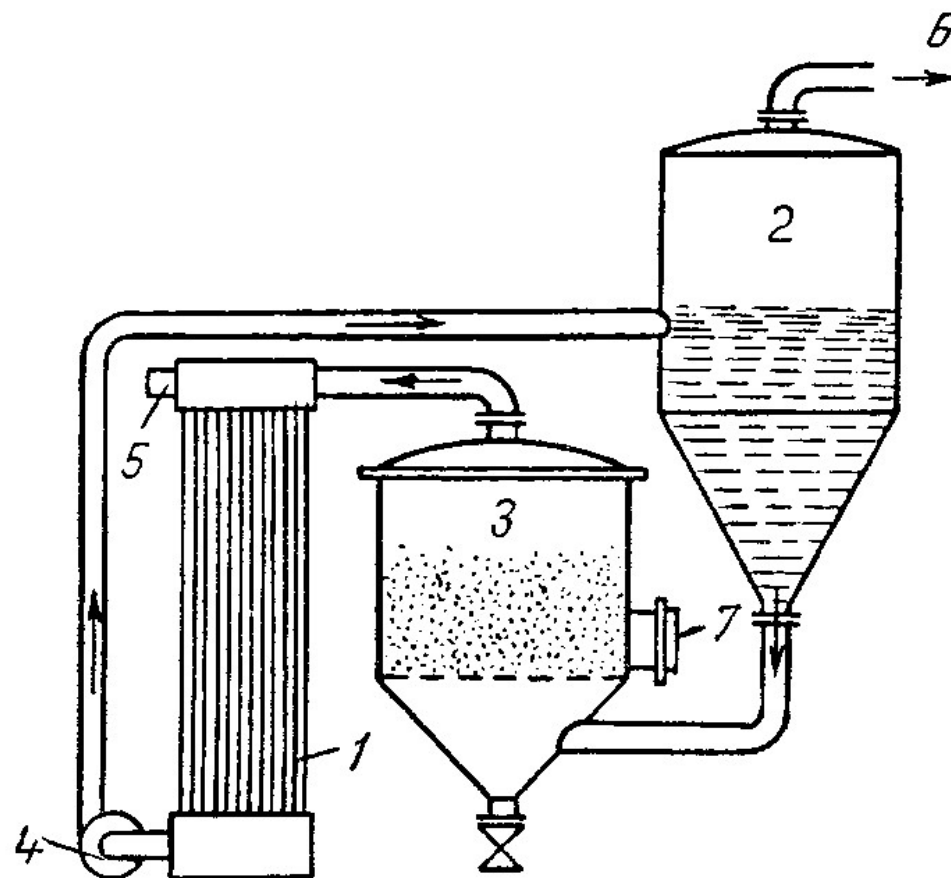
Cristalizatoare cu strat fluidizat

- o Trecerea solutiei suprasaturate printr-un strat de cristale in stare fluidizata;
- o Cristalele cresc si se sorteaza dupa dimensiuni pe inaltimea stratului;
- o Se obtin cristale independente, cu colturi si muchii rotunjite.

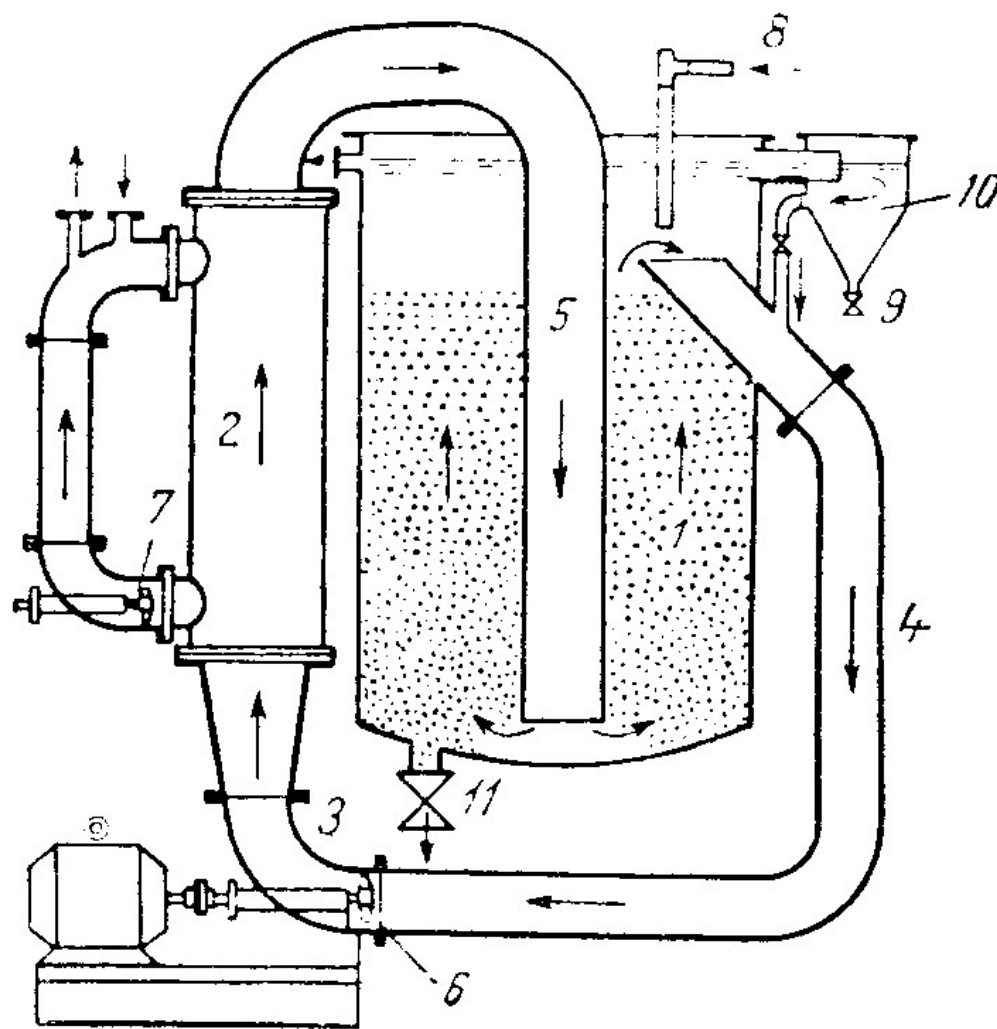
Cristalizatoare cu strat fluidizat

Instalație de cristalizare
cu strat fluidizat de cristale:

1 — încălzitor (schimbător de căldură);
2 — vaporizator sub presiune; 3 —
cristalizator cu strat de cristale; 4 —
pompă de recirculație; 5 — racord pen-
tru intrarea soluției proaspete; 6 — ra-
cord pentru ieșirea vaporilor, în legă-
tură cu sistemul de vid; 7 — deschidere
pentru evacuarea cristalelor.



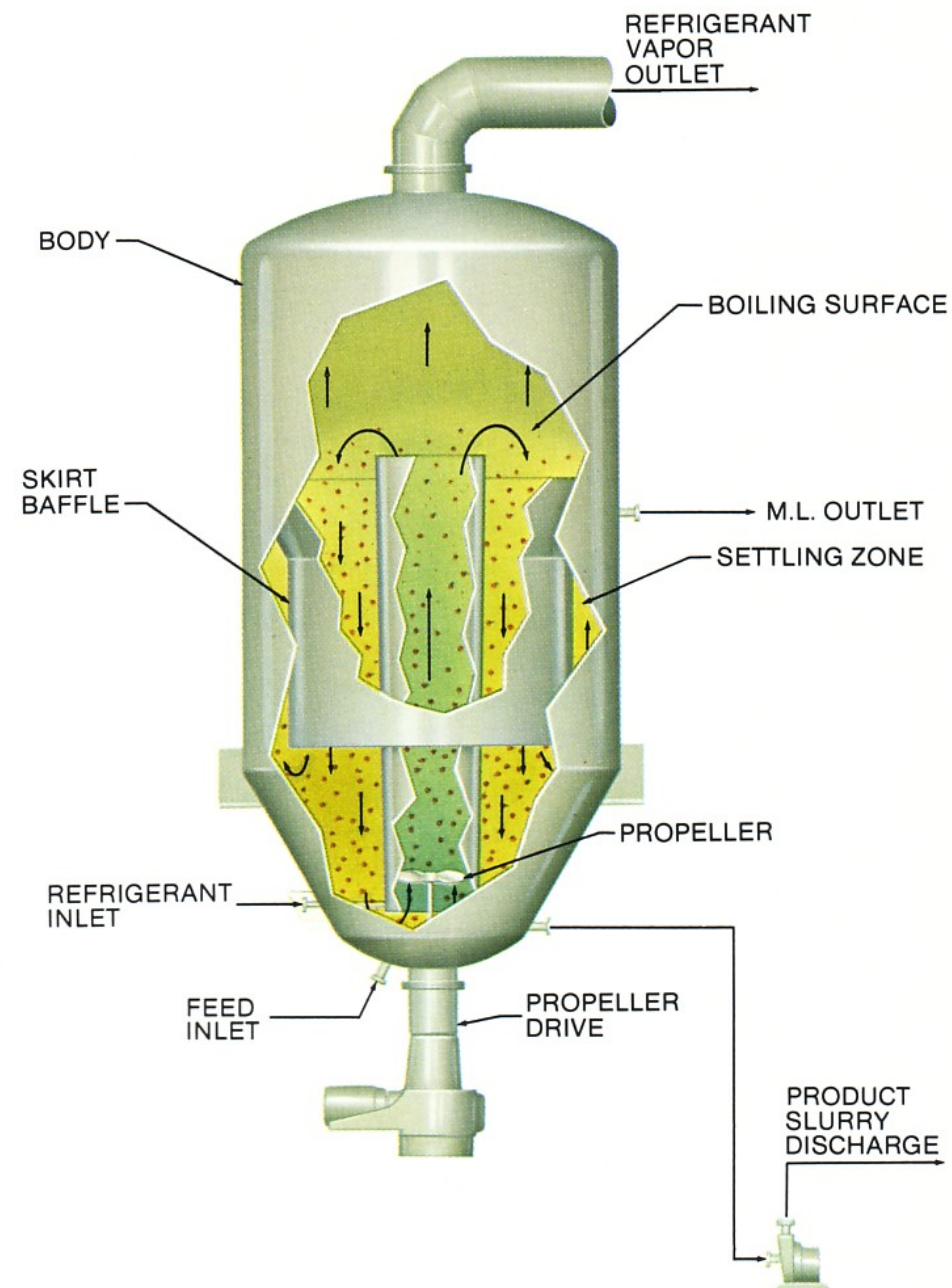
Cristalizatoare cu strat fluidizat



Cristalizator „Krystal“, cu răcire:

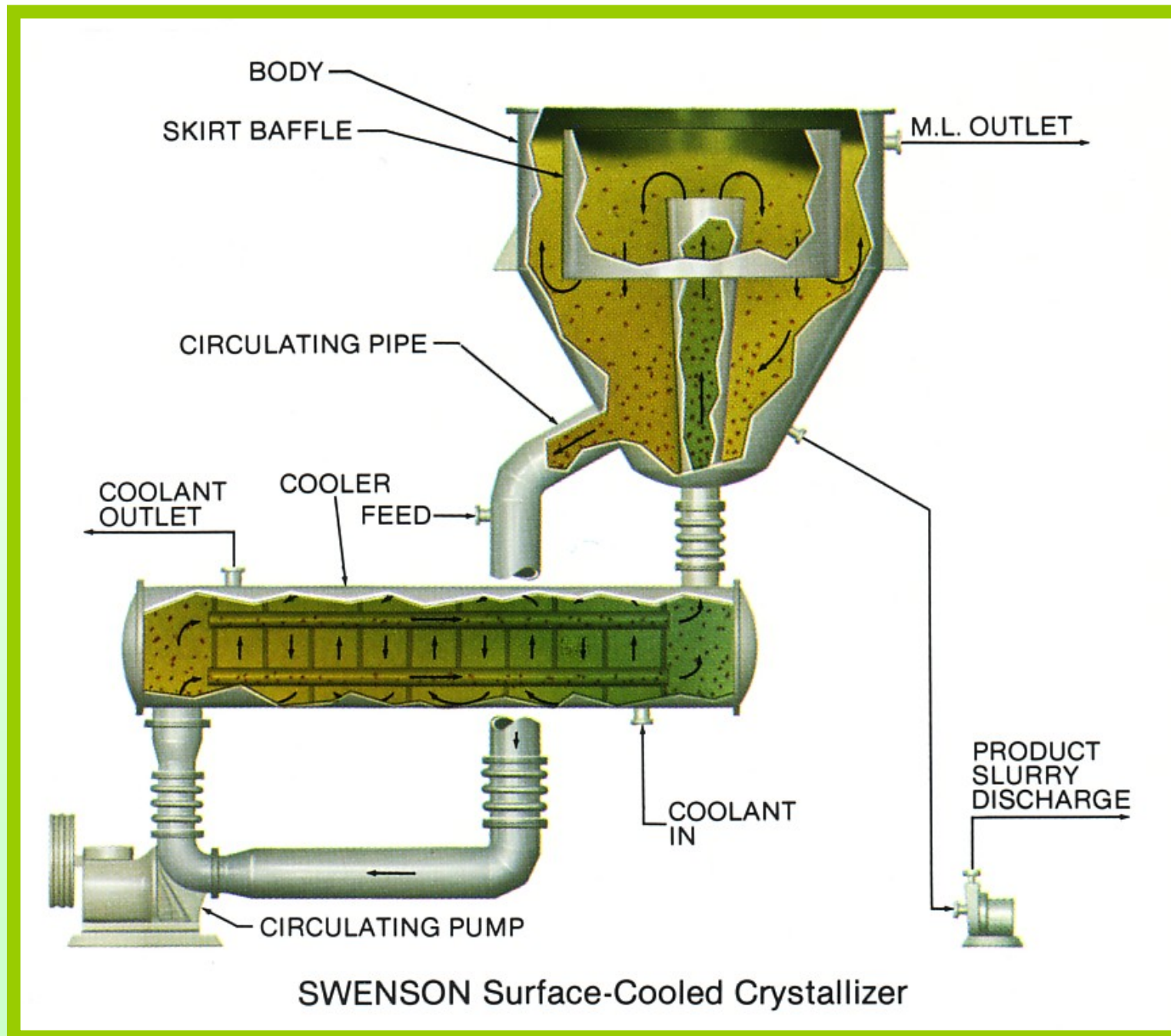
1 — cristalizator cu strat fluidizat de cristale; 2 — răcitor; 3 — dispozitiv de răcire cu recirculație; 4 — conductă de circulație a soluției între cristalizator și răcitor; 5 — conductă de recirculație a soluției între răcitor și fundul cristalizatorului; 6 — pompă de circulație principală; 7 — pompă de circulație, în răcitor; 8 — conductă pentru intrarea soluției proaspete; 9 — racord pentru ieșirea soluției epuizate; 10 — recipient pentru captarea cristalelor mici; 11 — deschidere pentru evacuarea produsului (cristalelor).

Cristalizator Swenson cu racire directa



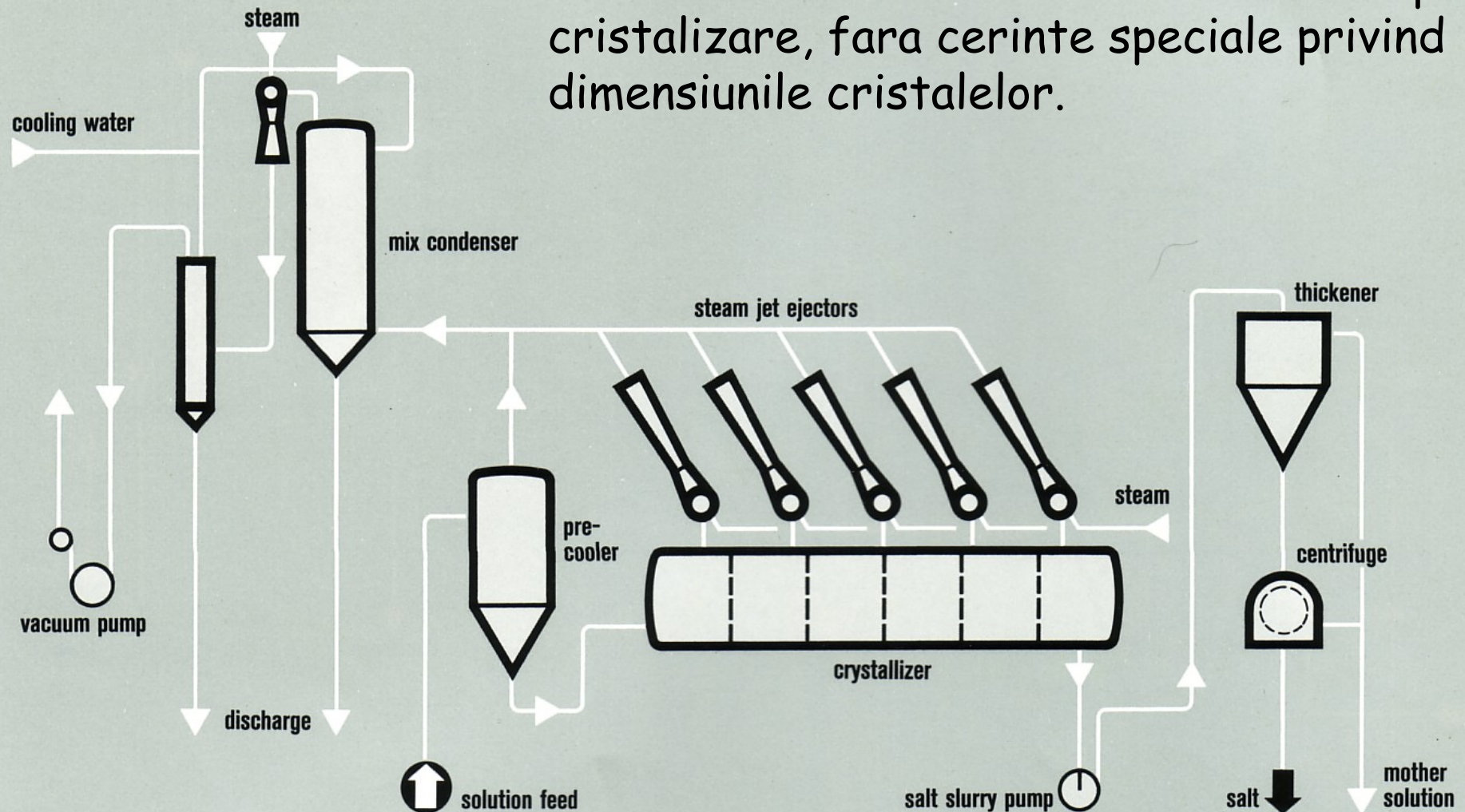
SWENSON Direct Contact Refrigeration DTB Crystallizer

Cristalizator Swenson cu racire indirecta

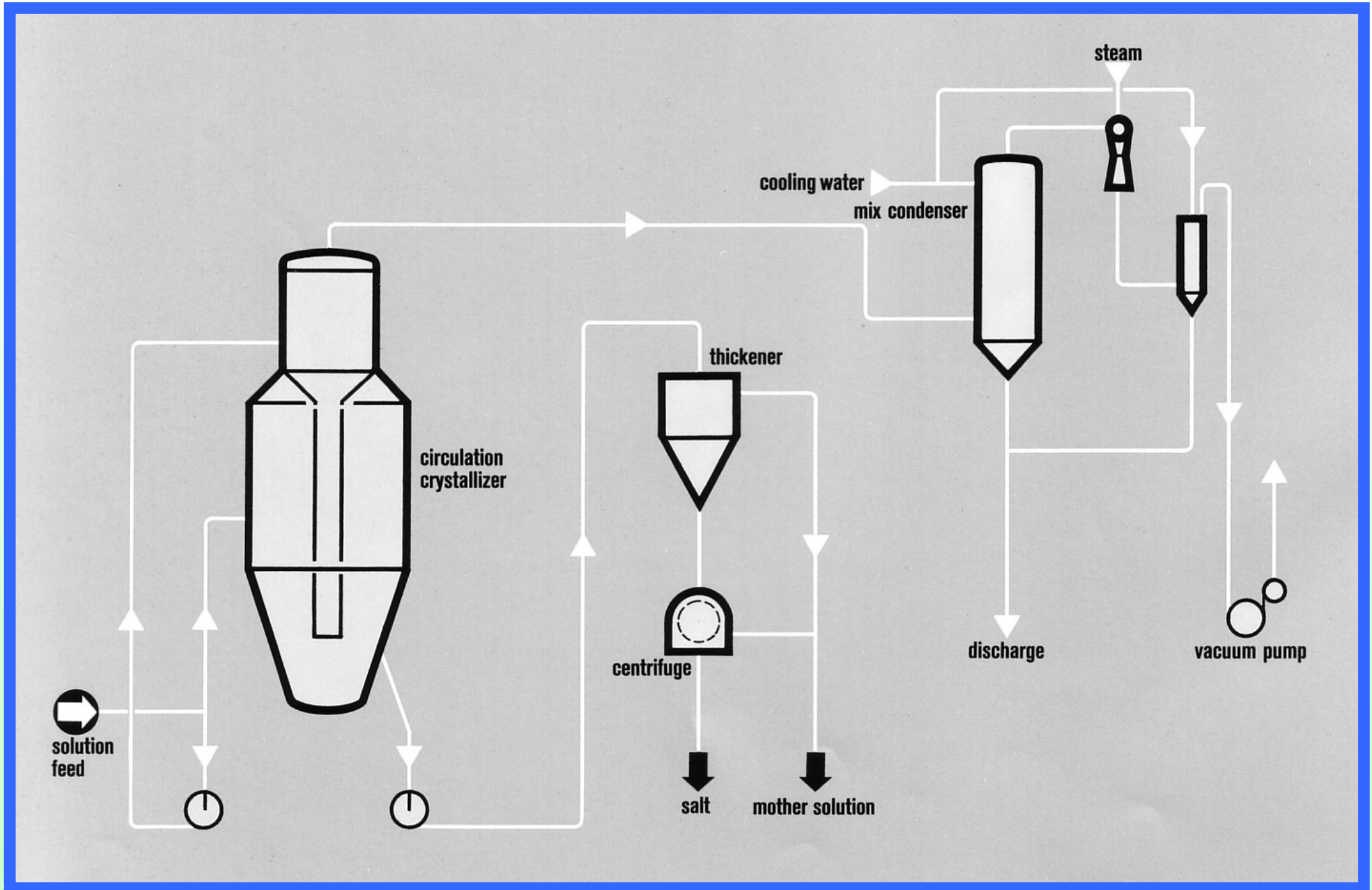


Cristalizator orizontal la vid LURGI

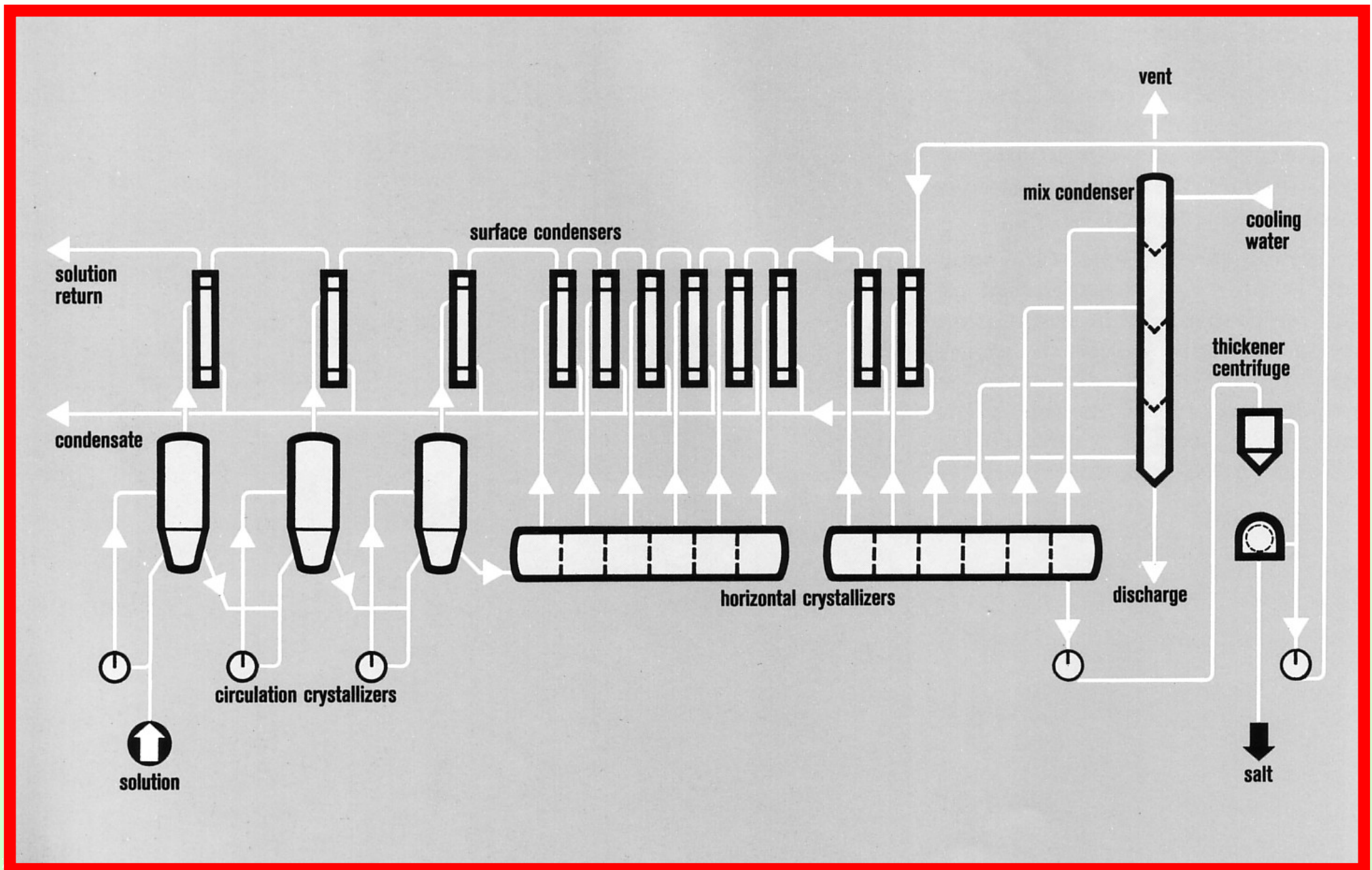
Pentru substante cu tendinta naturala spre cristalizare, fara cerinte speciale privind dimensiunile cristalelor.



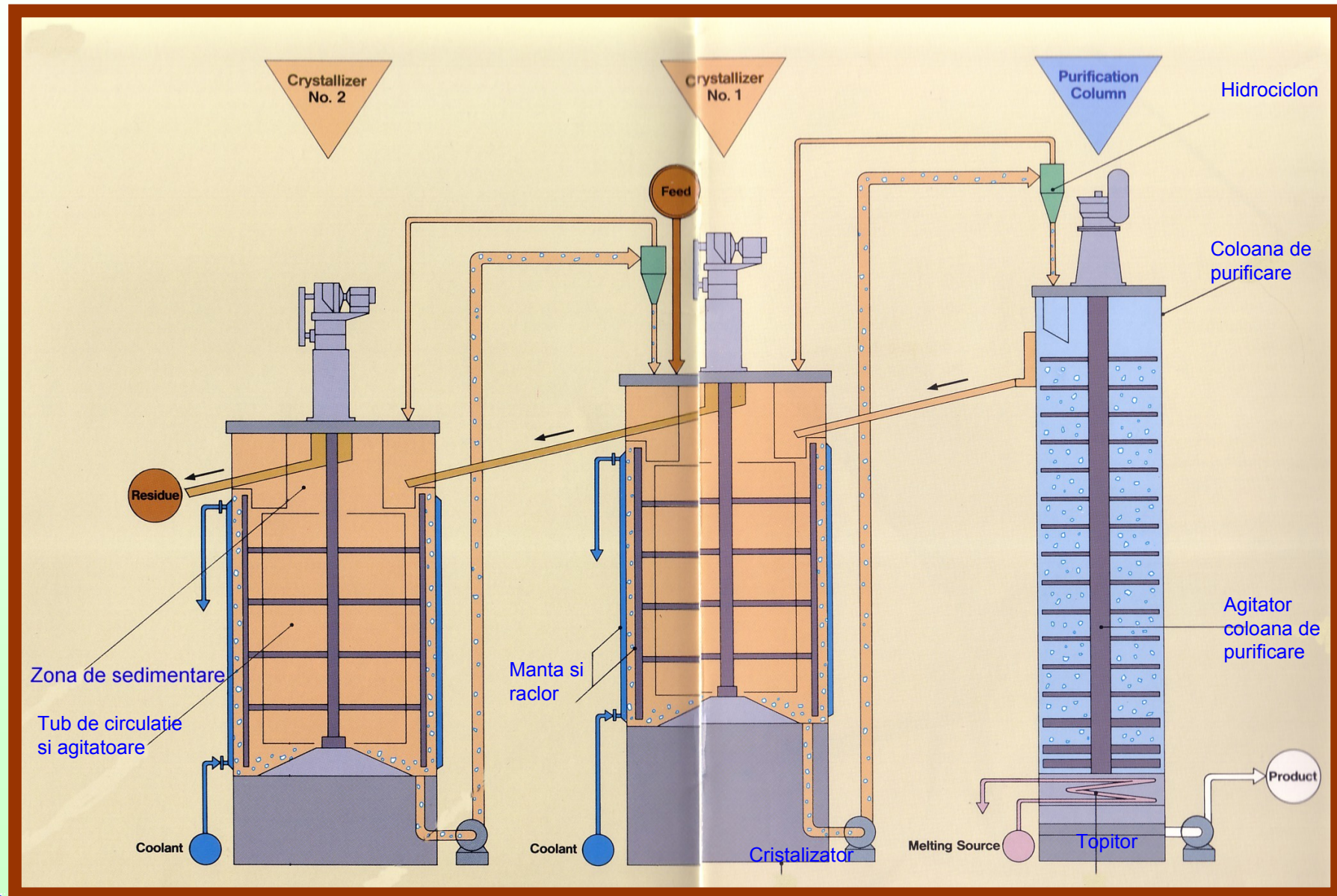
Cristalizador vertical LURGI



Cristalizatoare cu efect multiplu LURGI



Instalatie de purificare prin cristalizare in contracurent din topitura



Instalatie de purificare prin cristalizare in contracurent din topitura

p-DCB/o-DCB Separation Data

	TSK CCCC	Distillation
Capital costs	1	2
Amount of steam	1	50
Amount of cooling water	1	100
Electric power	1	1
Manpower costs	1	2
Maintenance	1	2
Installation area	1	1
Air pollution	None	Yes
Water pollution	None	Yes
Product purity	99.99%	99.0%

