



Università degli Studi di Roma “La Sapienza”
Dipartimento di Ingegneria Chimica,
Materiali e Ambiente
Via Eudossiana 18, 00184 Roma

Corso di:
Tecnologie di Produzione di micro/nano
particelle

CRISTALLIZZAZIONE

Prof. Angelo Chianese
Ing. Mariapaola Parisi

1 CONSIDERAZIONI GENERALI SULLA CRISTALLIZZAZIONE DA SOLUZIONE

La cristallizzazione è il processo di separazione tra i componenti di un fluido (soluzione liquida, fuso o vapore) che porta ad ottenere una fase liquida finale povera del componente che si è separato ed una fase solida costituita essenzialmente dal componente che si intendeva separare. La cristallizzazione da soluzione è l'applicazione più comune che di tale operazione si fa nell'industria chimica e petrolchimica.

Un composto solido a contatto con un solvente entra in soluzione fino a quando il potenziale chimico del composto in soluzione, denominato soluto, è inferiore del potenziale chimico del solido: si definisce solubilità il valore di concentrazione per il quale il soluto in soluzione è in equilibrio con la fase solida. Il valore della solubilità dipende principalmente dalla composizione del solvente e dalla temperatura e, in misura spesso trascurabile, dalla pressione.

Una soluzione in cui un soluto è presente in concentrazioni maggiori rispetto a quella di equilibrio viene definita sovrassatura: in questo caso si creano condizioni adatte alla nascita di germi cristallini del soluto, che si accrescono progressivamente fino a raggiungere dimensioni che possono essere anche di alcuni millimetri.

La sovrassaturazione nella soluzione può essere ottenuta in vari modi:

- per raffreddamento o per riscaldamento della soluzione, a seconda che la temperatura aumenti o diminuisca la solubilità;
- per evaporazione;
- per reazione chimica con produzione del soluto;
- per aggiunta alla soluzione di un solvente o di un soluto che riduce la solubilità del soluto che si intende separare (fenomeno di salting-out).

I prodotti del processo di cristallizzazione sono la soluzione residua, detta acqua madre, e un materiale solido, formato da cristalli diversi per dimensione e aspetto (abito cristallino). Le prestazioni del processo riguardano non solo la composizione chimica dei cristalli ottenuti o dell'acqua madre, ma anche la distribuzione granulometrica dei cristalli e la loro forma, anzi, molto spesso la variabile più importante nella conduzione di un cristallizzatore industriale è la distribuzione granulometrica del prodotto cristallino. Infatti, vi sono vincoli specifici per la vendita del prodotto riguardanti la percentuale dei cristalli fini o dei cristalli di taglia elevata maggiore di una dimensione massima. Inoltre è generalmente auspicabile ridurre la percentuale di fini in un prodotto cristallino, poiché la loro presenza rende difficili le operazioni di separazione dei cristalli dalle acque madri e la movimentazione dei cristalli prodotti.

La distribuzione granulometrica e la forma dei cristalli ottenuti sono conseguenze dei numerosi fenomeni in gioco nel processo di cristallizzazione, come riportato nello schema in fig. 1.1. Tra essi i più importanti sono la nucleazione, ovvero la generazione di nuovi cristalli, e l'accrescimento delle singole facce dei cristalli presenti in sospensione.

A loro volta questi due fenomeni sono influenzati dalle condizioni operative di temperatura e di pressione, dalle condizioni idrodinamiche dell'apparecchiatura e fortemente dalla presenza di specifici additivi ed impurezze, anche a livello di parti per milione.

Da quanto detto, si può comprendere le difficoltà che si incontrano nel prevedere l'evolversi del processo di cristallizzazione e quindi nella progettazione e/o nella verifica delle apparecchiature industriali. Infatti la cristallizzazione da soluzione, pur essendo un'operazione praticata da millenni (ad es. per la produzione di cloruro di sodio), solo recentemente ha trovato metodologie di approccio scientifico che hanno fornito soddisfacenti risultati in ambito industriale.

Si tenga, infine, presente che le caratteristiche del solido finale di un processo di produzione basato sulla cristallizzazione non dipende solo dall'operazione di cristallizzazione, ma anche dalle operazioni a valle (centrifugazione, filtrazione, essiccamento, ecc.) come illustrato dalla sequenza di processo riportata in fig. 1.2.

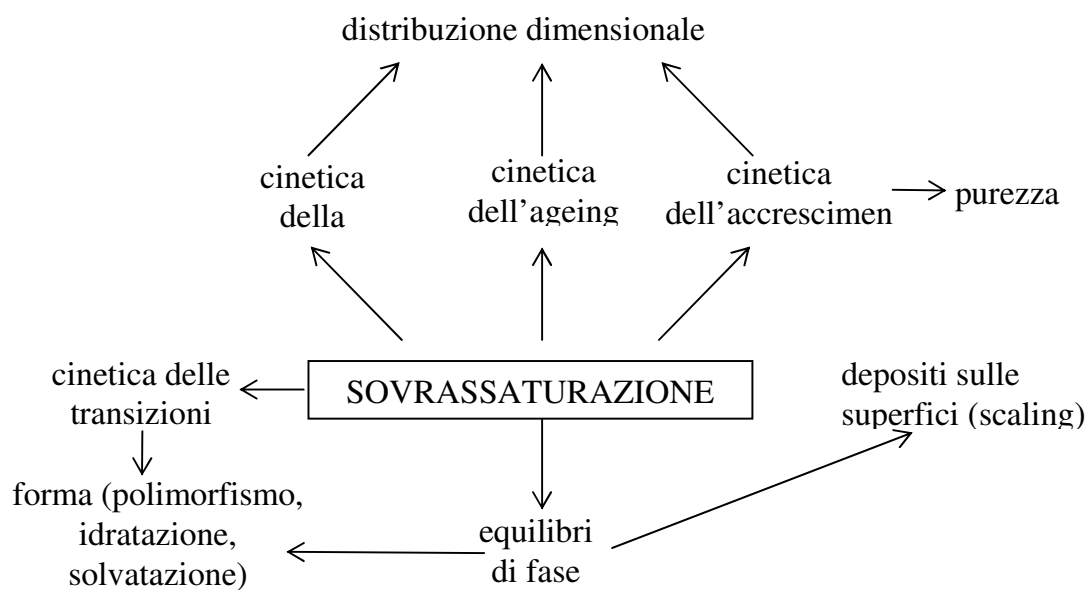


Fig. 1.1: Il ruolo della sovrassaturazione nei processi di cristallizzazione.

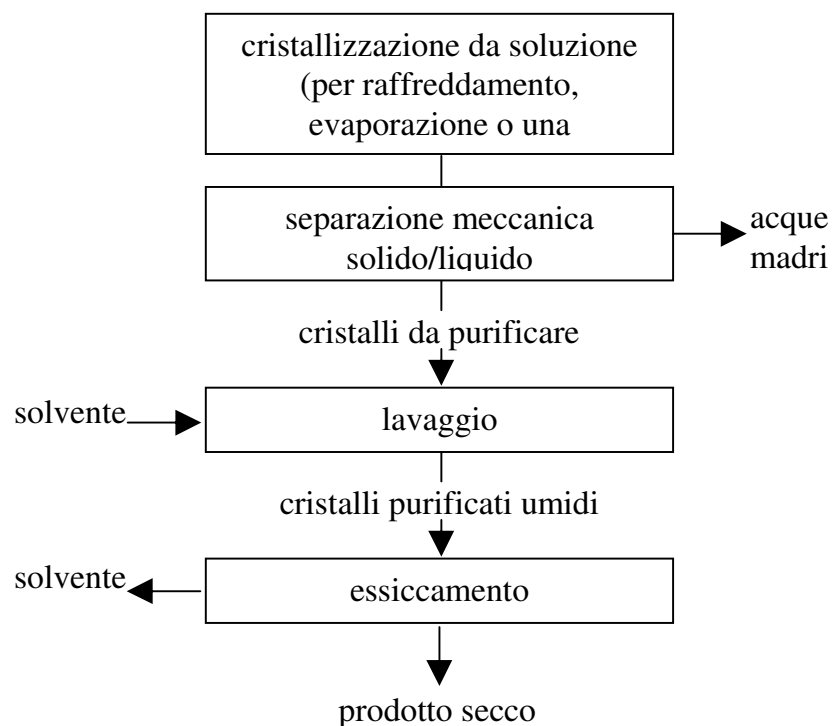


Fig. 1.2: Cristallizzazione e operazioni successive (downstream processing).

2 STRUTTURA E GRANULOMETRIA DEI MATERIALI SOLIDI

2.1 Struttura e caratterizzazione dei solidi cristallini

I cristalli sono solidi in cui le particelle elementari occupano posizioni ordinate e periodiche. La disposizione spaziale delle particelle si definisce *lattice*. L'unità strutturale che si ripete nel *lattice* secondo le tre dimensioni spaziali è detta *cella elementare*.

Le particelle elementari possono essere atomi (per es. diamante), ioni (per es. cloruro di sodio) o molecole (per es. saccarosio). Una particolare specie chimica può formare cristalli con struttura differente (fenomeno del *polimorfismo*). Un esempio di *polimorfismo* in natura è il carbonio, che può formare il diamante o la grafite.

Il *lattice* può avere delle imperfezioni monodimensionali (sostituzioni, difetti interstiziali, lacune), bidimensionali (dislocazioni planari e a vite) o tridimensionali (inclusioni e vuoti). In fig. 2.1 sono rappresentati i difetti puntiformi e lineari.

Il *lattice*, e la *cella elementare* che lo compone, sono definiti da:

- la conformazione spaziale degli atomi nella *cella elementare*;
- le dimensioni degli spigoli della *cella elementare* a , b , c ;
- gli angoli tra gli spigoli della *cella elementare*, α , β , γ .

Esistono 14 differenti conformazioni possibili per le *celle elementari*, come dimostrato da Bravais nel 1848 (vedi fig. 2.2).

Per caratterizzare il *lattice* di un materiale cristallino viene, generalmente, utilizzata la *diffrazione dei raggi X*. Le lunghezze d'onda dei raggi X, comprese tra 10 e 0.1 nm, sono paragonabili con le dimensioni delle distanze delle particelle nel *lattice*, per cui subiscono una *diffrazione* quando attraversano i cristalli. L'angolo di *diffrazione*, θ dipende dalla lunghezza d'onda del raggio, λ , e dalla distanza tra le particelle, d , secondo la legge di Bragg:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

Facendo ruotare un cristallo senza difetti e misurando l'angolo di *diffrazione* di un raggio di lunghezza d'onda nota si possono valutare le distanze tra gli atomi nelle varie direzioni.

Le direzioni all'interno del *lattice* vengono generalmente definite utilizzando gli *indici di Miller*, che rappresentano la terna delle componenti che identificano una direzione in un sistema cartesiano (vedi fig. 2.3); per convenzione si adotta la terna di interi di minimo valore e li si scrive tra parentesi tonde senza alcun separatore; la barra sopra un intero indica un valore negativo. Gli *indici di Miller* vengono utilizzati anche per definire i piani perpendicolari alle direzioni definite dai vettori corrispondenti (vedi fig. 2.4): la forma macroscopica dei cristalli, denominata *abito cristallino*, può essere caratterizzata utilizzando gli *indici di Miller* delle facce che li delimitano (vedi fig. 2.5).

L'*abito* di un cristallo dipende sia dalla struttura del *lattice*, sia dalle condizioni esterne in cui avviene la *cristallizzazione* (pressione, temperatura, concentrazione, eventuale presenza di impurezze).

2.2 Caratterizzazione della granulometria

Le singole particelle di un solido granulare possono essere formate da un mono-cristallo, da più cristalli aggregati tra loro o possono presentare una struttura amorfa. Una classificazione qualitativa della forma macroscopica dei solidi granulari, cristallini o amorfi che siano, li distingue in sferoidali, planari o acicolari (aghiformi), a seconda che abbiano nessuna, due o una dimensione preminenti. Si definiscono, inoltre, i fattori di forma rispetto a una dimensione caratteristica L come:

fattore di superficie k_s :

$$A = k_s \cdot L^2 \quad (2.2)$$

fattore di volume k_v :

$$V = k_v \cdot L^3 \quad (2.3)$$

Per esempio per una sfera si considera come dimensione caratteristica il diametro e risulta $k_v = \pi/6$ e $k_s = \pi$. Analogamente per un cubo la dimensione caratteristica è lo spigolo e $k_v = 1$ e $k_s = 6$. Per forme caratterizzate da più dimensioni, come ad esempio un parallelepipedo, in genere si fa riferimento alla seconda dimensione. Questo perché la misura della granulometria di un solido e la sua separazione in classi dimensionali, vengono generalmente effettuata per setacciatura.

Le particelle che compongono un solido granulare non hanno tutte la stessa dimensione: per un solido è necessario definire la distribuzione dimensionale della popolazione cristallina (Crystal Size Distribution, CSD, o Particle Size Distribution, PSD).

Per una popolazione si definisce densità di probabilità rispetto ad una caratteristica quantitativa continua L la funzione $f(L)$ tale che la probabilità che il valore di L per gli elementi della popolazione sia compreso tra L' e L'' è uguale all'integrale di $f(L)$ tra L' e L'' :

$$P(L', L'') = \int_{L'}^{L''} f(L) dL \quad (2.4)$$

La densità di distribuzione gode della proprietà di normalizzazione:

$$P(L_{\min}, L_{\max}) = \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} f(L) dL = 1 \quad (2.5)$$

Se la probabilità è espressa come numero di particelle sul totale delle particelle, si parla di distribuzione numerica; se, invece la probabilità è espressa come volume, o peso, delle particelle sul totale, si parla di distribuzioni volumetriche.

La CSD si esprime spesso in termini cumulativi:

$$F(L) = \int_0^L f(\ell) d\ell \quad (2.6)$$

Si definiscono i seguenti parametri (vedi fig. 2.6)

- dimensione più probabile o moda: corrisponde al picco della funzione densità di distribuzione. Se la $f(L)$ presenta un unico picco, la distribuzione viene detta monomodale, se i picchi sono due bimodale ecc.
- dimensione media:

$$L_{\text{media}} = \int_0^{\infty} f(L) \cdot L dL \quad (2.7)$$

- dimensione mediana: è quella dimensione a cui corrisponde una distribuzione cumulativa del 50%

$$L_{50} \rightarrow \int_0^{L_{50}} f(L) dL = 0.5 \quad (2.8)$$

- distanza tra i quartili: $L_{75} - L_{25}$
- coefficiente di variazione:

$$CV = \frac{L_{84} - L_{16}}{2 \cdot L_{50}} \quad (2.9)$$

per una gaussiana CV è pari a σ/μ , e a volte anche per distribuzioni differenti si valuta come rapporto tra lo scarto quadratico medio e il valore medio.

Nel campo industriale Le CSD dei prodotti granulari vengono espresse in termini ponderali. Inoltre si tende a caratterizzare la distribuzione tramite un numero ridotto di parametri, quali la mediana e il coefficiente di variazione o la distanza tra i quartili.

Per le applicazioni scientifiche, in particolare per la modellizzazione dei processi di cristallizzazione, è opportuno esprimere le CSD in termini numerici: in particolare si definisce densità di popolazione $n(L)$ quella funzione tale che il numero di cristalli per unità di volume caratterizzati da una dimensione compresa tra L' e L'' è:

$$\frac{N(L', L'')}{V} = \int_{L'}^{L''} n(L) dL \quad (2.10)$$

La densità di popolazione è, ovviamente, legata alla densità di probabilità dalla relazione:

$$n(L) = \frac{N_{\text{tot}}}{V} \cdot f(L) \quad (2.11)$$

Una particolare importanza rivestono i momenti della densità di popolazione $n(L)$: si definisce momento di ordine i l'integrale

$$M_i = \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^i dL \quad (2.12)$$

Risulta:

$$\frac{N_{\text{tot}}}{V} = \int_0^{\infty} n(L) dL = M_0 \quad (2.13)$$

$$L_{\text{media}} = \frac{\int_0^{\infty} n(L) \cdot L dL}{\int_0^{\infty} n(L) dL} = \frac{M_1}{M_0} \quad (2.14)$$

Inoltre se k_s e k_v non dipendono da L , risulta

$$A_T = k_s \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^2 dL = k_s \cdot M_2 \quad (2.15)$$

In cui A_T è la superficie totale dei cristalli per unità di volume, e il valore della superficie media per i cristalli della popolazione è

$$A_{\text{media}} = k_s \cdot \frac{M_2}{M_0} \quad (2.16)$$

e

$$M_T = k_v \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 dL = k_v \cdot M_3 \quad (2.17)$$

In cui M_T è volume totale dei cristalli per unità di volume e

$$V_{\text{medio}} = k_v \cdot \frac{M_3}{M_0} \quad (2.18)$$

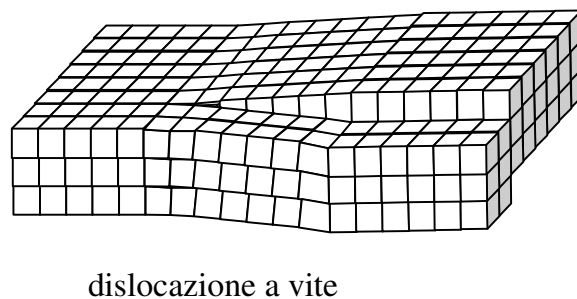
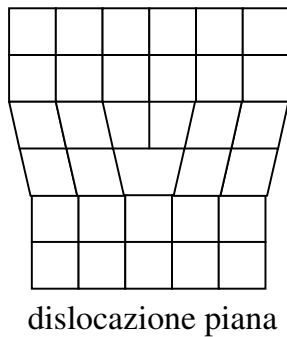
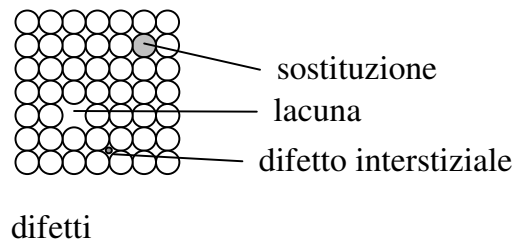
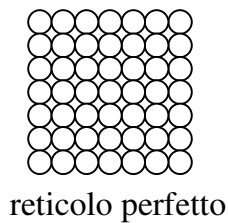


Fig. 2.1: I difetti reticolari.

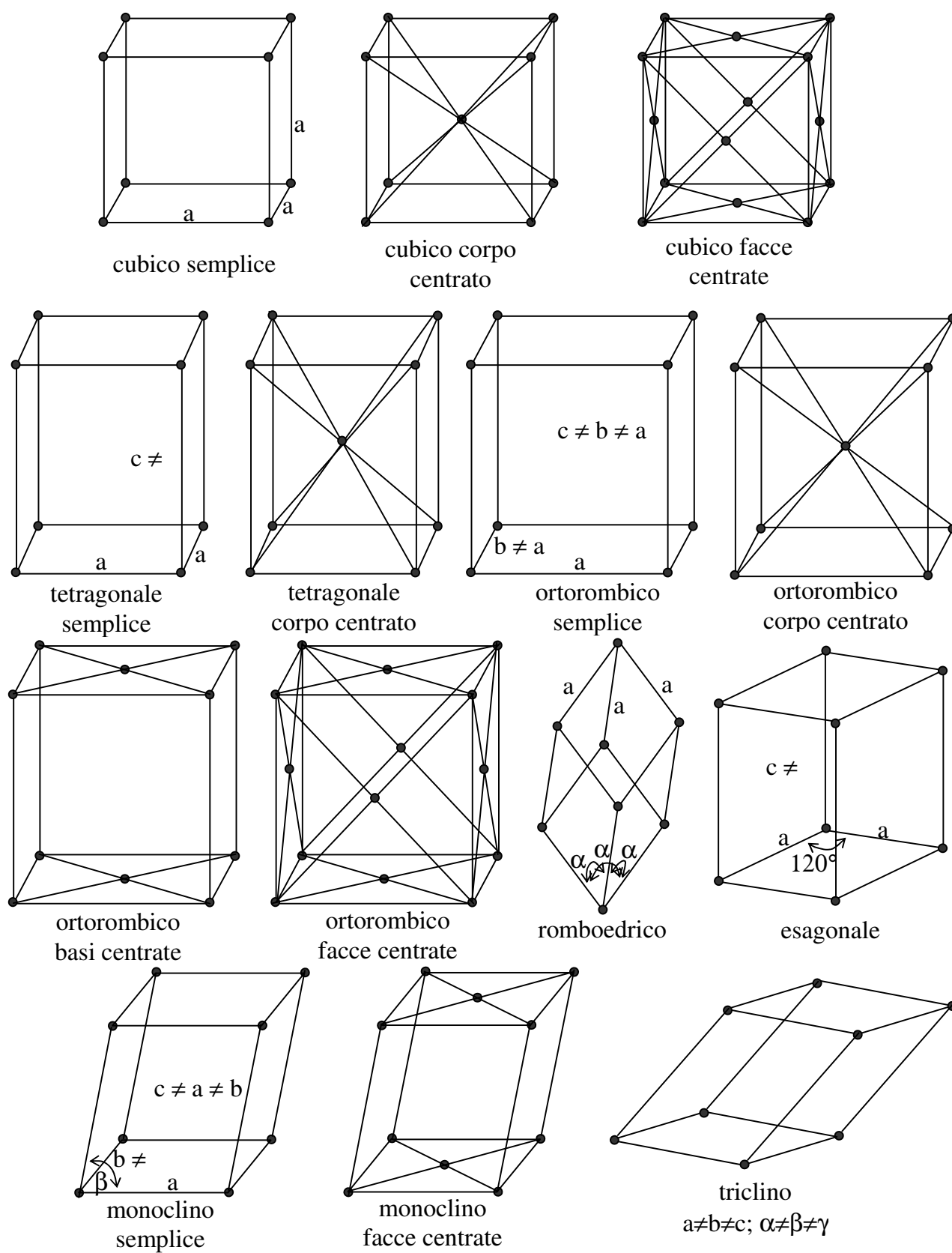


Fig. 2.2: Le 14 celle elementari.

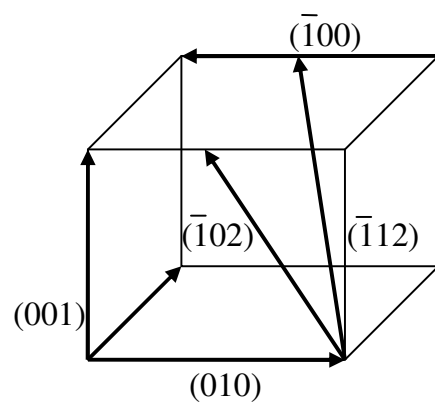


Fig. 2.3: Gli indici di Miller delle direzioni.

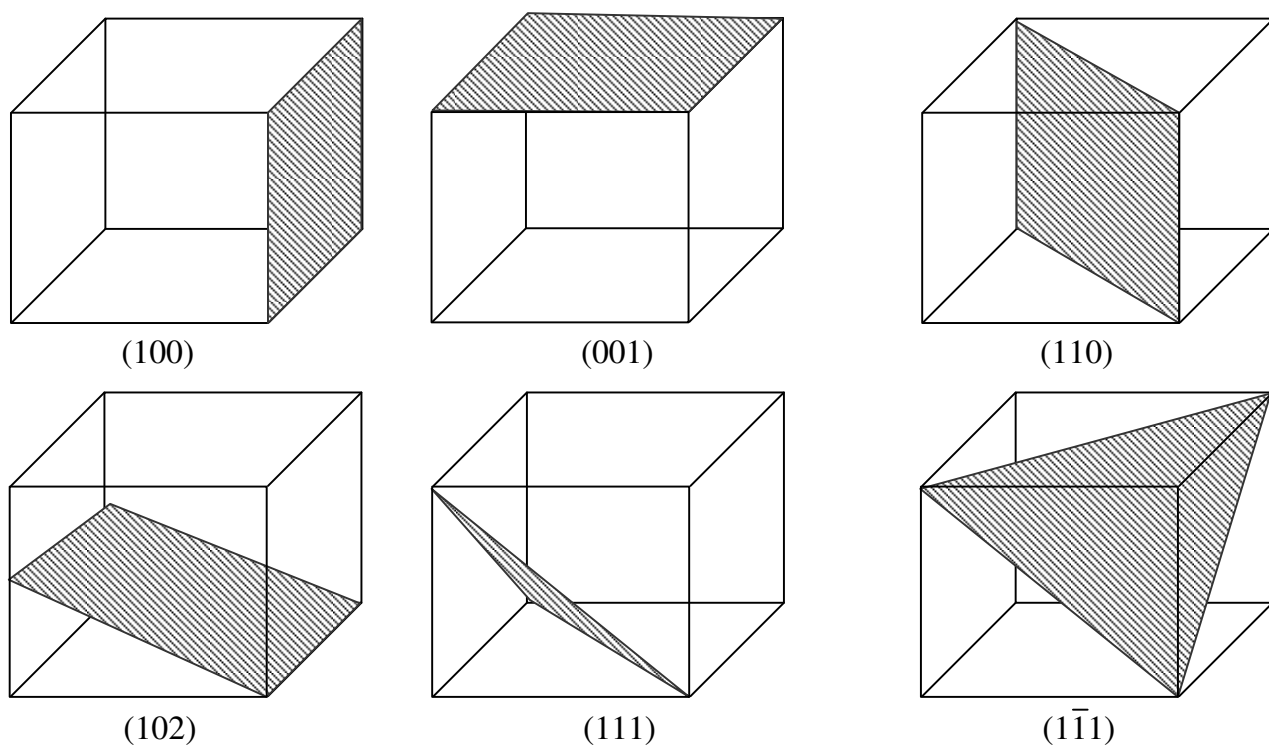
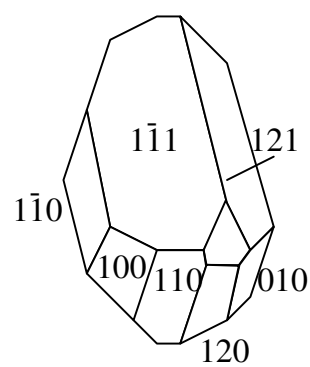
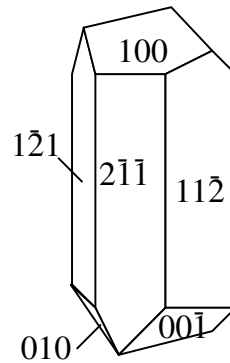


Fig. 2.4: Gli indici di Miller delle superfici.

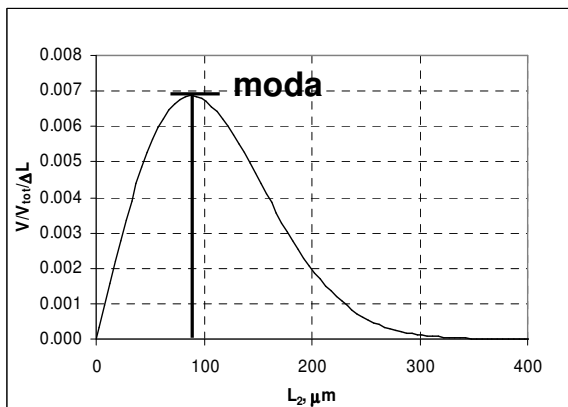


solfato di rame
(triclino)

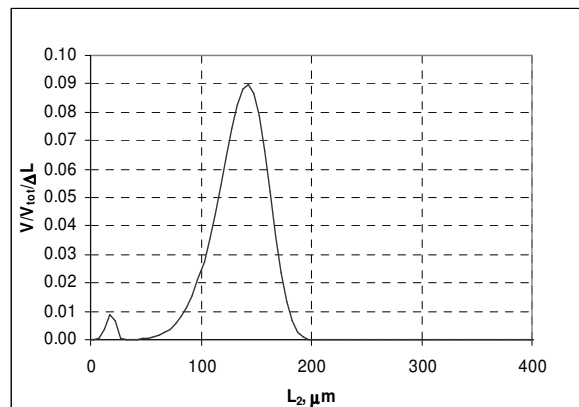


calcite
(romboedrico)

Fig. 2.5: Descrizione dei cristalli tramite gli indici di Miller.



distribuzione monomodale



distribuzione bimodale

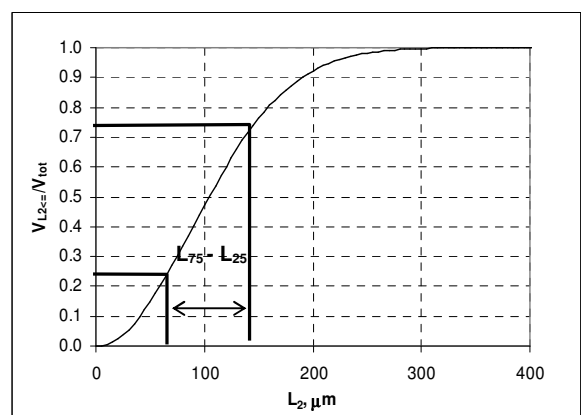
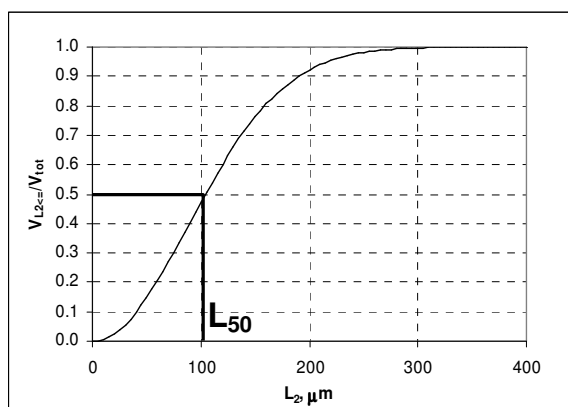


Fig. 2.6: Parametri delle funzioni di distribuzione dimensionale.

3 LA REGIONE DI METASTABILITÀ

Il livello di sovrassaturazione di una soluzione si può esprimere in vari modi:

- differenza di concentrazione

$$\text{volumetrica} \quad \Delta c = c - c_{eq} \quad (3.1)$$

$$\text{di massa} \quad \Delta w = w - w_{eq} \quad (3.2)$$

ove c è la concentrazione in kg/m^3 , w la frazione di massa in kg soluto / kg soluzione e il pedice eq indica le condizioni di equilibrio;

- rapporto di sovrassaturazione

$$S = \frac{c}{c_{eq}} \cong \frac{w}{w_{eq}} \cong \frac{x}{x_{eq}} \quad (3.3)$$

In cui x è la frazione molare del soluto in soluzione

- sovrassaturazione relativa

$$\sigma = \frac{\mu_{s,L} - \mu_{s,S}}{RT} \quad (3.4)$$

In cui $\mu_{s,L}$ e $\mu_{s,S}$ sono, rispettivamente, il potenziale chimico del soluto in soluzione e nella fase solida, R la costante dei gas, T la temperatura in Kelvin. In condizioni di equilibrio il potenziale chimico del soluto nella fase solida e nella soluzione sono uguali, per cui la (3.4) può essere scritta nella forma

$$\sigma = \frac{\mu_{s,L} - \mu_{s,L,eq}}{RT} = \ln\left(\frac{a_{s,L}}{a_{s,L,eq}}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_{s,L} x_{s,L}}{\gamma_{s,L,eq} x_{s,L,eq}}\right) \quad (3.5)$$

In cui $a_{s,L}$ e $\gamma_{s,L}$ indicano, rispettivamente, l'attività e il coefficiente di attività del soluto in soluzione. Per semplicità si sottintendano i pedici s e L : poiché è solitamente $\frac{\gamma}{\gamma_{eq}} \cong 1$

$$\text{e } \frac{x - x_{eq}}{x_{eq}} \ll 1, \text{ risulta } \ln\left(\frac{\gamma x}{\gamma_{eq} x_{eq}}\right) \cong \frac{x - x_{eq}}{x_{eq}} \text{ e}$$

$$\sigma \cong \frac{x - x_{eq}}{x_{eq}} \cong \frac{c - c_{eq}}{c_{eq}} = S - 1 \quad (3.6)$$

In una soluzione sovrassatura la generazione di nuclei cristallini si verifica solo dopo un tempo ben definito, detto tempo di induzione. Il tempo di induzione diminuisce all'aumentare della sovrassaturazione e tende a zero per un preciso valore detto massima sovrassaturazione che viene normalmente espresso in termini di differenza di concentrazione, Δc_{max} , e, più raramente, in termini ponderali, Δw_{max} . Questo valore è

funzione delle condizioni idrodinamiche del sistema, della velocità con cui è stata variata la sovrassaturazione e della temperatura. Se sono fissate le prime due condizioni, Δc_{\max} è funzione della sola temperatura, e la curva formata dai punti (c_{\max}, T) è detta curva di inizio nucleazione.

Nel piano concentrazione – temperatura, la curva di nucleazione è tutta al di sopra o al di sotto della curva di solubilità a seconda che l'andamento della solubilità sia positivo o negativo con la temperatura: in fig. 3.1 sono rappresentate la curva di solubilità e quella di inizio nucleazione per un sistema con andamento della solubilità crescente con la temperatura, che costituisce il caso di gran lunga più comune. La regione compresa tra le due curve è detta regione di metastabilità del sistema.

La regione di metastabilità è di massima importanza in quanto delimita il campo di variabili operative dei cristallizzatori. Infatti a concentrazioni inferiori rispetto a quelle di solubilità il processo di cristallizzazione non avviene, bensì ha luogo la dissoluzione di eventuali cristalli presenti; per contro a concentrazioni superiori rispetto a quella corrispondente alla curva di inizio nucleazione, ossia nella cosiddetta zona di labilità, ogni minima perturbazione innesca un'intensa nucleazione, con conseguente abbassamento della concentrazione del soluto in soluzione che riporta le condizioni operative all'interno della zona di metastabilità. L'individuazione della regione di metastabilità risulta, inoltre, utile per valutare le condizioni operative ottimali per un cristallizzazione. Una collocazione del punto operativo (c, T) vicino alla curva di nucleazione indica una preponderanza della nucleazione rispetto all'accrescimento, con la produzione di molti cristalli che possono risultare di piccole dimensioni, mentre la vicinanza alla curva di solubilità può significare una difficoltà sia nella generazione dei cristalli che nel loro accrescimento. Le condizioni migliori di lavoro, cioè quelle che coniugano una sostenuta velocità di accrescimento con una ridotta velocità di nucleazione, si verificano per i punti nella parte centrale della zona di metastabilità.

L'intervallo di metastabilità varia da sistema a sistema e, per lo stesso sistema, può variare con la temperatura. Inoltre la presenza di additivi o di impurezze nella soluzione può influenzare più o meno marcatamente l'intervallo del campo di metastabilità a dimostrazione dell'effetto che essi apportano all'interazione solido-solvente. I valori della massima differenza di temperatura che corrisponde al Δc_{\max} , vanno da pochi decimi di grado per alcuni sali in soluzione acquosa (per es. cloruro di potassio e cloruro di ammonio) ad alcune decine di gradi per molti cristalli organici.

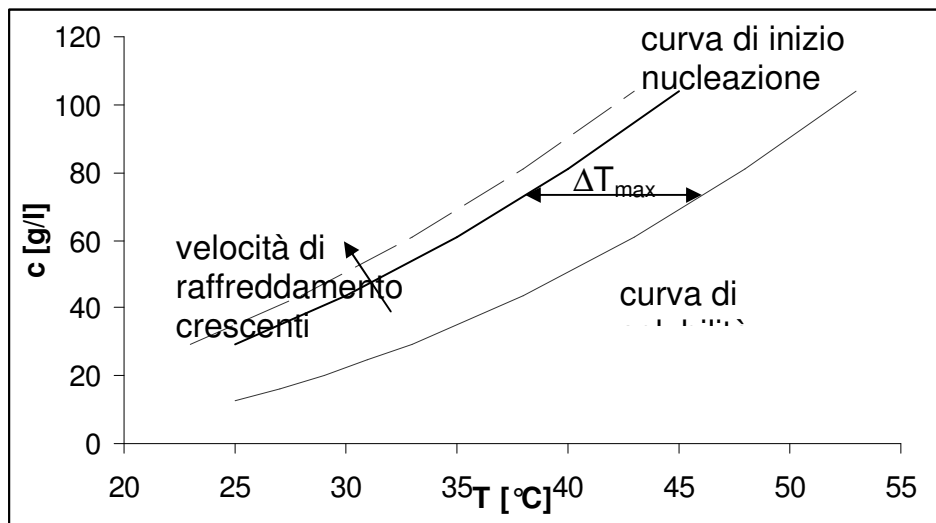


Fig. 3.1: Campo di metastabilità.

4 LA NUCLEAZIONE

Si intende per nucleazione qualsiasi fenomeno che porti alla produzione di nuovi cristalli.

Si fa distinzione tra nucleazione che avviene in assenza di cristalli (nucleazione primaria) e quella che avviene in presenza di cristalli (nucleazione secondaria). A sua volta la nucleazione primaria viene distinta in omogenea ed eterogenea, a seconda che la formazione di nuclei cristallini in seno alla soluzione avvenga spontaneamente o in presenza di sostanze estranee (ad es. pulviscolo atmosferico). La nucleazione secondaria, invece, può avere una duplice natura:

1. la nascita di nuclei nel cuore della soluzione, grazie alla presenza di aggregati di molecole che sono stati rimossi dallo strato adsorbito sulla superficie dei cristalli e a causa del trascinamento del fluido in movimento (meccanismo catalitico);
2. la produzione di frammenti cristallini a causa di collisioni dei cristalli sulla superficie del cristallizzatore, sulle pale dell'agitatore o su un altro cristallo (meccanismo collisionale).

riguardare la nascita di un nuovo cristallo ovvero il distacco di un frammento da un cristallo già esistente a causa di uno stress meccanico. Una visione sintetica dei diversi fenomeni di nucleazione è rappresentata in fig. 4.1.

Per quanto riguarda la nucleazione primaria, è possibile ipotizzare che gli “aggregati” di molecole di soluto che si trovano in una soluzione sovrasatura per effetto di collisioni si accrescano dando luogo ad “embrioni”, i quali probabilisticamente possono assumere una dimensione maggiore di una detta critica, funzione della sovrasaturazione a cui si trova la soluzione, ed in ogni caso sensibilmente inferiore ad 1 μm . Quando ciò accade l'embrione si stabilizza per divenire “nucleo” e quindi, per effetto dell'accrescimento, un cristallo di dimensioni via via maggiori.

Gli embrioni che, invece, non raggiungono una dimensione al di sopra di quella critica non potranno originare un nucleo cristallino.

La velocità di formazione dei nuclei, detta velocità di nucleazione primaria, viene espressa solitamente con l'equazione di Volmer:

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (4.1)$$

In cui:

J	velocità di nucleazione espressa in numero di nuclei per unità di volume della soluzione e per unità di tempo $[\# \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
A	fattore preesponenziale di natura sperimentale $[\# \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
γ	tensione interfacciale solido-soluzione $[\text{J}/\text{m}^2]$
V_m	volume molecolare $[\text{m}^3]$
k	costante di Boltzman, pari a $1.38 \cdot 10^{-23}$ $[\text{J}/\text{K}]$
T	temperatura assoluta $[\text{K}]$
S	il rapporto di sovrasaturazione

Si noti che, secondo la (4.1) c'è diretta proporzionalità tra il logaritmo di J e il logaritmo di S elevato alla -2.

Nel caso di nucleazione primaria eterogenea è necessario tener conto della riduzione della tensione interfacciale per effetto della presenza di solidi, quali il pulviscolo atmosferico. In questo caso

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi\phi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (4.2)$$

in cui il fattore di riduzione ϕ è funzione dell'angolo di bagnabilità tra il solido e liquido: se il solido non è bagnato dal liquido, ϕ è pari a 1 e la velocità di nucleazione non è influenzata dalla presenza del solido. Per contro tanto maggiore è l'affinità tra il solido ed il liquido, tanto più ϕ si riduce e la velocità di nucleazione aumenta.

La velocità di nucleazione, in maniera meno rigorosa, può essere anche espressa in massa di nuclei cristallini per unità di volume e per unità di tempo, R_N ; in questo caso il legame con la sovrassaturazione viene espresso con una relazione a potenza del tipo:

$$R_N = k_N \sigma^m \quad (4.3)$$

La nucleazione secondaria si definisce come quella che avviene quando sono già presenti cristalli in sospensione. Essa può essere attribuita alla due seguenti classi di meccanismi:

- Meccanismi catalitici: lo strato di soluto, sotto forma di aggregati molecolari adsorbito sulla superficie del cristallo può essere in parte spostato nel cuore della soluzione; in conseguenza aumenta la concentrazione degli aggregati in soluzione ed il fenomeno di nucleazione viene così catalizzato. I nuclei che si generano hanno dimensione inferiore al micron.

La velocità di nucleazione secondaria per meccanismo catalitico, $B_{N,cat}$, viene generalmente espressa dalla relazione:

$$B_{N,cat} = k_{N,cat} \sigma^m \quad (4.4)$$

In cui $B_{N,cat}$ è la velocità di nucleazione espressa in cristalli per unità di volume della soluzione e per unità di tempo [$\#/m^3/s$], e l'esponente m è natura sperimentale.

- Meccanismi di collisione: i cristalli sono sottoposti ad urti con le pareti e gli interni del cristallizzatore, e tra loro. Le tensioni che si generano in seguito a ciascun urto possono portare alla produzione di frammenti di piccole dimensioni (fenomeno dell'attrito) o a frammenti di dimensioni comparabili con la dimensione del cristallo originario (fenomeno della frattura). Inoltre la corrente fluida può staccare dendridi presenti sulla superficie dei cristalli dando vita a frammenti di piccole dimensioni (fenomeno dell'abrasione).

La velocità di nucleazione secondaria per meccanismo collisionale viene generalmente espressa da una relazione empirica del tipo:

$$B_{N, \text{coll}} = k_{N, \text{coll}} \sigma^r M_T^j \epsilon^i \quad (4.5)$$

In cui $B_{N, \text{coll}}$ è espressa in cristalli per unità di volume della soluzione e per unità di tempo [$\#/\text{m}^3/\text{s}$], ϵ è la potenza dispersa dall'agitatore per unità di volume della soluzione (compresa tra 0.3 e 1.5 W/kg) ed M_T la concentrazione dei cristalli nella soluzione, espressa in kg di cristalli per m^3 di soluzione. Gli esponenti r , j ed i sono di natura sperimentale. Il loro campo di variazione è, in prima approssimazione, il seguente:

$$r = 1 \div 4 \quad j = 1 \div 2 \quad i = 0.4 \div 1.0$$

Il coefficiente $k_{N, \text{coll}}$ dipende da svariati fattori:

- la natura, l'abito cristallino e la dimensione dei cristalli;
- la geometria, la capacità e l'idrodinamica del cristallizzatore;
- la temperatura e la natura della soluzione, ivi compresa le impurezze e gli additivi presenti.

Da quanto detto si può desumere che la velocità di nucleazione è una grandezza difficilmente estrapolabile per lo stesso sistema da un'apparecchiatura ad un'altra, anche se geometricamente simile. E' invece possibile fare delle previsioni sulla distribuzione dei frammenti che si ottengono dalle collisioni sino ad una dimensione di $100 \div 150 \mu\text{m}$: Recentemente Chianese e Mersmann (Chianese, 1996) hanno proposto di adottare, per cristalli costituiti da materiale fragile quali quelli di natura inorganica, la seguente espressione generalizzata per la distribuzione dei frammenti:

$$f(L_f) = A L_f^{-b} \quad (4.6)$$

ove $f(L_f)$ è la funzione densità di distribuzione definita come

$$f(L_f) = \frac{N(L_f)}{N_{fT} \Delta L_f} \quad (4.7)$$

ove $N(L_f)$ è il numero dei frammenti per unità di volume avente dimensione media L_f ed intervallo di dimensioni ΔL_f ed N_{fT} il numero totale dei frammenti per unità di volume.

La densità di distribuzione gode della proprietà di normalizzazione, per cui:

$$\int_{L_{f, \text{min}}}^{L_{f, \text{max}}} f(L_f) dL_f = 1 \quad (4.8)$$

Sulla base delle equazioni (4.4) e (4.6) è possibile determinare il valore del parametro A in funzione del parametro b e degli estremi dell'intervallo dei frammenti considerati; mediante la seguente espressione:

$$A = \frac{b + 1}{L_{f \max}^{b+1} - L_{f \min}^{b+1}} \quad (4.9)$$

L'equazione (4.6) è pertanto funzione del solo parametro b. Dall'analisi di frammenti ottenuti per fenomeni di collisione di numerosi sistemi organici ed inorganici Chianese e Mersmann hanno mostrato che per un valore di b pari a -2.82 si ha un buon accordo tra curva di previsione e dati sperimentali (vedi fig. 4.2).

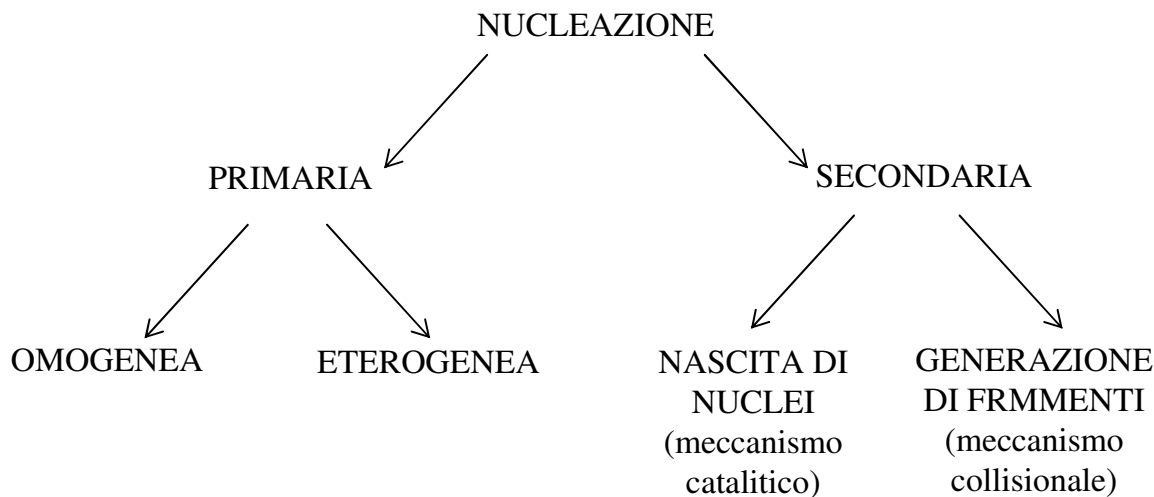


Fig. 4.1: Schema dei meccanismi di nucleazione.

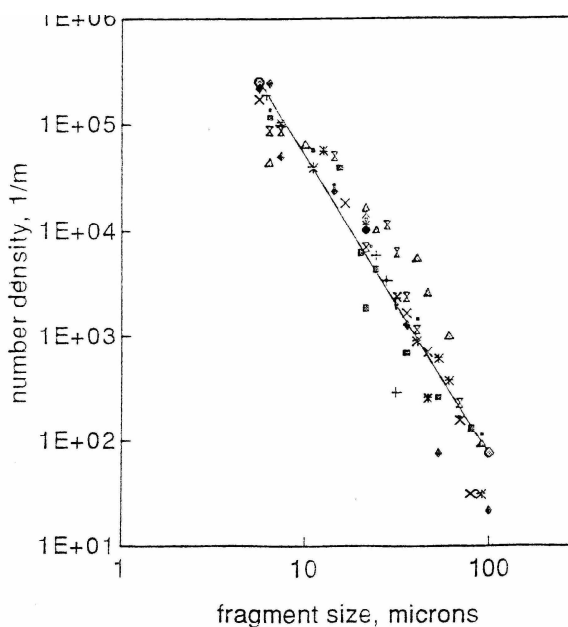


FIGURE 6 Fragment distribution of the organic compounds from impact experiments: thiourea (●) $L_c = 1000-1180 \mu m$, (+) $L_c = 500-600 \mu m$; tartaric acid (*) $L_c = 1000-1180 \mu m$, (□) $L_c = 500-600 \mu m$; sorbic acid (×) $L_c = 1000-1180 \mu m$, (◇) $L_c = 500-600 \mu m$; citric acid (Δ) $L_c = 1000-1180 \mu m$, (×) $L_c = 500-600 \mu m$.

Fig. 4.2: Distribuzione dei frammenti (Chianese et al., 1996).

5 L'ACCRESIMENTO DEI CRISTALLI

5.1 Definizione delle velocità di accrescimento

Un cristallo immerso in una soluzione sovrassatura cresce perchè il soluto tende a depositarsi sulla sua superficie. Non sempre questo fenomeno è isotropo: le facce che delimitano un cristallo possono avere caratteristiche strutturali differenti, sia in termini di densità delle particelle elementari, sia in termini di loro orientamento: pertanto l'aggregazione superficiale può essere energeticamente favorita, quindi l'accrescimento più veloce, su una faccia rispetto ad un'altra. Un altro fattore che può provocare una differente velocità di accrescimento è la presenza di impurezze in soluzione che si adsorbono selettivamente su alcune delle facce, provocando un rallentamento del fenomeno di aggregazione solo su queste. A causa dell'anisotropia del fenomeno di aggregazione superficiale, i cristalli possono non mantenere la forma geometrica originaria durante l'accrescimento (vedi fig. 5.1).

Per ciascuna faccia del cristallo può essere definita una specifica velocità di avanzamento, detta velocità lineare di accrescimento della faccia:

$$\dot{L} = \frac{ds}{dt} \quad (5.1)$$

ove ds sta ad indicare l'avanzamento infinitesimo della faccia in oggetto in direzione perpendicolare alla faccia stessa. Negli studi riguardanti la cristallizzazione industriale si fa, però riferimento alla velocità di accrescimento complessiva di un cristallo, che si può esprimere come velocità lineare:

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (5.2)$$

Nell'eq. (5.2) dL è pari a $2 \cdot ds$ e sta ad indicare la variazione di una dimensione caratteristica del cristallo (il diametro per particelle sferiche e solitamente la 2^a dimensione per forme geometriche che individuano più dimensioni). La velocità di accrescimento G è normalmente espressa in m/s e rappresenta il doppio della velocità di accrescimento \dot{L} della faccia a cui si riferisce la dimensione caratteristica.

La velocità di accrescimento si può, infine esprimere in termini di massa cristallina depositatasi per unità di superficie del cristallo e per unità di tempo:

$$R_G = \frac{1}{A_c} \frac{dM}{dt} \quad (5.4)$$

R_G è la velocità di accrescimento usualmente espressa in $\text{kg/m}^2\text{s}$.

Si può dimostrare che tra G e R_G esiste la seguente relazione:

$$G = \frac{k_s}{3k_v \rho_c} R_G \quad (5.5)$$

ove ρ_c è la densità del cristallo in kg/m^3 e k_s e k_v sono i fattori di superficie e di volume introdotti nel capitolo 2.

Il processo di accrescimento di un cristallo avviene in due stadi (vedi fig. 5.2):

- 1) Il soluto, sotto forma di aggregati molecolari, si trasferisce dalla soluzione sulla superficie del cristallo, ove viene adsorbito.
- 2) Gli aggregati molecolari adsorbiti diffondono sulla superficie del cristallo, si strutturano in celle cristalline elementari ed infine si integrano nella struttura cristallina.

La velocità del primo stadio è funzione del gradiente di concentrazione tra il seno della soluzione e l'interfaccia solido-soluzione

$$R_d = k_d (c - c_i) \quad (5.6)$$

mentre il secondo stadio può assumere la classica espressione a potenza di un fenomeno cinetico:

$$R_s = k_r (c_i - c_{eq})^r \quad (5.7)$$

Spesso lo stadio di integrazione è molto più lento di quello di trasferimento per cui si può assumere $c_i \cong c$.

Per semplificare una trattazione cinetica che sulla base del duplice stadio del processo di cristallizzazione richiederebbe la conoscenza della concentrazione dell'interfaccia incognita c_i , si considera direttamente la velocità globale di accrescimento comprendente i due stadi e si esprime la cinetica di tale velocità con un'espressione a potenza del tipo:

$$R_G = k_G (c - c_{eq})^n \quad (5.8)$$

L'ordine della velocità di accrescimento "n" è normalmente compreso tra 1 e 2.

Non sempre la velocità di accrescimento in una determinata direzione è uguale per tutti i cristalli di un certo composto: per alcune sostanze, come ad es. il solfato di potassio, è stata riscontrata sperimentalmente una velocità di accrescimento maggiore per i cristalli più grandi. Si adottano in questo caso espressioni cinetiche in cui figuri la dimensione cristallina. Tra le più utilizzate vi è quella proposta da Connon e Randolph:

$$R_G = k_G (1 + aL^b) \Delta c^n \quad (5.9)$$

Un secondo effetto riscontrato sperimentalmente è una differenza nelle velocità di accrescimento dei singoli cristalli, anche della stessa dimensione (fenomeno della growth rate dispersion): questo fenomeno ha un'interpretabile fisica piuttosto evidente, se si considera che le imperfezioni reticolari presenti sulla superficie di un cristallo modificano le energie dei legami adiacenti.

Una espressione più rigorosa della velocità di accrescimento fa riferimento alla sovrassaturazione relativa invece che alla differenza di concentrazione:

$$R_G = k_G \cdot \sigma^n \quad (5.10)$$

Questo perché la forza spingente espressa in termini di Δc contiene una forte dipendenza con la temperatura in quanto la concentrazione di equilibrio è funzione della temperatura, mentre così non è quando la forza spingente è espressa in termini di supersaturazione relativa σ , legata alla differenza tra potenziali chimici tramite l'eq. (3.4).

5.2 meccanismi di aggregazione sulla superficie del cristallo

L'accrescimento del cristallo comporta la creazione di nuovi legami, quindi una diminuzione dell'energia libera, e la formazione di nuova interfaccia solido-liquido, a cui è legato, invece, un aumento dell'energia libera. Si considerino le unità, atomi, ioni o molecole, che costituiscono la superficie di un cristallo, schematizzati geometricamente da cubi, come in fig. 5.3: l'aggregazione di un'unità in una lacuna superficiale, indicata con A in figura, comporta nuovi legami su 5 delle facce dell'unità che si aggrega e una diminuzione della superficie del solido di 4 facce; la lacuna sullo spigolo, indicata con B in figura, comporta nuovi legami su 4 facce e una riduzione della superficie pari a due facce; L'aggregazione in posizione C, ovvero su un angolo concavo (denominato kink) comporta la formazione di nuovi legami su tre facce e nessuna variazione della superficie: queste tre posizioni sono energeticamente favorite per tutti i valori positivi della sovrassaturazione, per cui le nuove unità vi si aggregano con grande facilità. L'aggregazione su uno spigolo concavo, indicata con D in figura, comporta nuovi legami su 2 facce e un aumento di superficie pari a 2 facce, per cui il ΔG è negativo solo a partire da un certo valore della sovrassaturazione: la soglia di sovrassaturazione che rende negativo il ΔG è ancora più alta per l'aggregazione sulla superficie piana, in cui la superficie aumenta di 4 facce e solo su una si formano nuovi legami (vedi unità E in figura).

La probabilità che un'unità in soluzione si aggreghi in un sito è tanto più alta quanto maggiore è il guadagno energetico che l'aggregazione comporta: quando la sovrassaturazione è molto elevata, il ΔG è molto negativo per tutti i siti e anche quelli sulla superficie piana sono energeticamente favoriti, per cui l'accrescimento avviene in maniera non selettiva e la superficie del cristallo si presenta rugosa (vedi fig. 5.4). Per sovrassaturazioni minori, l'aggregazione sulla superficie piana diventa molto rara e il fenomeno che controlla la velocità di accrescimento è la nascita di un nuovo strato superficiale stabile (nucleazione bidimensionale): una volta che una porzione stabile di nuovo strato si è formata, si espande in maniera relativamente rapida poiché i suoi bordi

sono spigoli convessi sui quali l'aggregazione avviene con maggiore facilità. È facile intuire che un cristallo che cresce seguendo questo meccanismo, denominato *birth & spread*, presenta superfici piuttosto lisce (vedi fig. 5.5).

In alcuni casi è stata rilevata sperimentalmente, per basse sovrassaturazioni, una velocità di accrescimento maggiore rispetto a quella prevedibile sulla base del meccanismo *birth & spread*: questo fenomeno è provocato dalle dislocazioni a vite, come descritto da Burton, Frank e Cabrera negli anni 50. La dislocazione a vite costituisce un gradino convesso sul quale le nuove unità si aggregano con facilità: al crescere del cristallo il gradino si sposta seguendo un percorso a spirale senza, tuttavia, sparire (vedi fig. 5.6). In presenza di una dislocazione a vite, quindi, la formazione di un nuovo strato non necessita di alcuna nucleazione bidimensionale e il cristallo cresce con una maggiore velocità.

5.3 metodi di misura della velocità di accrescimento

La caratterizzazione della cinetica di accrescimento di un materiale cristallino presenta notevoli difficoltà: la misura della velocità di accrescimento può essere effettuata utilizzando differenti metodi, ognuno dei quali presenta peculiari caratteristiche e fonti di errore, che lo rendono più o meno adatto a seconda dei casi. Dal momento che il metodo di misura ha una notevole influenza sul valore che viene misurato, tutte le volte che si ha a che fare con dati relativi alle cinetiche di accrescimento è importante specificare in dettaglio la procedura utilizzata per ottenerli.

Una prima classificazione dei metodi di misura della velocità di accrescimento li divide in diretti e indiretti: nei metodi diretti la velocità di accrescimento viene determinata sulla base di una misura diretta della massa, ovvero delle dimensioni, di uno o più cristalli. Nei metodi indiretti, invece, si misura la variazione della concentrazione della soluzione in cui avviene l'accrescimento.

Una seconda importante distinzione va fatta tra le misure che vengono effettuate prendendo in considerazione i singoli cristalli e quelle che ne determinano un accrescimento medio.

Nel primo caso un numero di cristalli variabile da uno a poche unità viene posto in contatto con una soluzione sovrassatura e la variazione delle loro dimensioni viene monitorata attraverso l'analisi dell'immagine. Il tipico schema dell'apparecchiatura sperimentale utilizzata è riportato in fig. 5.7d. L'accrescimento dei singoli cristalli può anche essere determinato per via gravimetrica, ma questa seconda metodologia presenta ovvi problemi legati alla difficoltà di misurare con sufficiente precisione il peso dei cristalli stessi.

I metodi che misurano l'accrescimento di un campione di cristalli nel suo insieme, detti anche metodi di accrescimento in massa, si avvalgono di apparecchiature del tipo riportato nelle figg. 5.7a e 5.7b. La procedura operativa consiste nel porre in sospensione in una soluzione sovrassatura una quantità nota di cristalli e nel mantenere la sospensione a temperatura costante per un determinato intervallo di tempo. I cristalli devono poi essere separati dalle acque madri: bisogna tenere presente che questa seconda parte della procedura operativa, che è analoga al *downstream processing* della cristallizzazione industriale, comporta una serie di problemi legati ai seguenti fattori:

- difficoltà di scarico della sospensione dal cristallizzatore;
- difficoltà di rimozione delle acque madri dalla superficie del cristallo;

- pericolo di cristallizzazioni o dissoluzioni secondarie dovute a sbalzi termici all'uscita del cristallizzatore.

A questo riguardo i vantaggi della disposizione dell'apparecchiatura rappresentata in fig. 5.7b rispetto a quella in fig. 5.7a risultano evidenti: il cono di scarico inferiore facilita e velocizza la movimentazione della sospensione e la termostatazione della centrifuga riduce il rischio di cristallizzazioni e dissoluzioni dei cristalli. La rimozione delle acque madri dalla superficie dei cristalli può essere, inoltre, facilitata utilizzando un liquido di lavaggio nella centrifuga stessa.

Durante l'accrescimento l'intensità dell'agitazione nelle apparecchiature deve essere sufficiente a mantenere il solido in sospensione, ma non eccessivamente elevata al fine di evitare - o almeno di contenere - la nucleazione secondaria dovuta a meccanismi collisionali. Per cristalli particolarmente fragili può risultare vantaggiosa l'adozione di un apparecchiatura a letto fluidizzato (vedi fig. 5.7c).

I metodi di accrescimento in massa possono essere classificati in differenziali e integrali, in base al rapporto tra le quantità di cristalli e di acque madri in gioco: nel metodo differenziale questo rapporto è molto basso, tipicamente dell'ordine di poche unità percentuali, in modo da poter trascurare la variazione della sovrassaturazione delle acque madri. L'accrescimento dei cristalli può essere misurato per via gravimetrica o attraverso l'analisi dell'immagine di un campione statisticamente significativo di cristalli. Nei metodi integrali i cristalli di semina rappresentano il 10-20% della sospensione. L'accrescimento può essere misurato per via diretta, gravimetricamente o tramite analisi dell'immagine, ovvero per via indiretta, misurando la variazione di concentrazione delle acque madri.

Recentemente i metodi di misura dell'accrescimento di singoli cristalli hanno riscosso un notevole successo. Questi metodi sono particolarmente adatti per investigare il comportamento delle singole facce dei cristalli, il rapporto tra la velocità di accrescimento di un cristallo e il suo abito originario e i meccanismi di accrescimento. Tuttavia queste misure devono essere ripetute su molti cristalli per poter ottenere una discreta significatività statistica e sono difficilmente utilizzabili per descrivere le cinetiche di accrescimento nei cristallizzatori industriali.

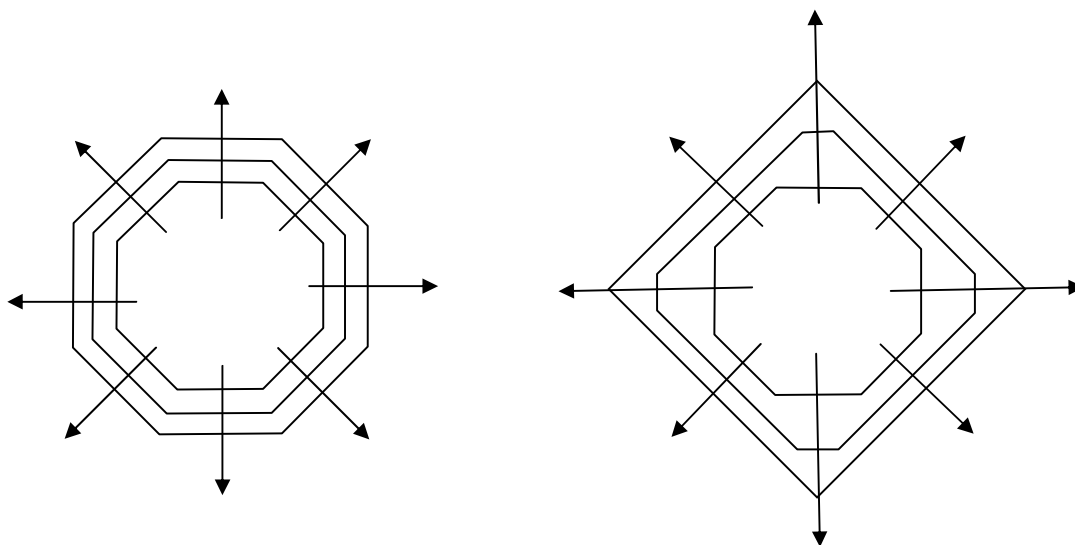


Fig. 5.1: Esempio di accrescimento anisotropo.

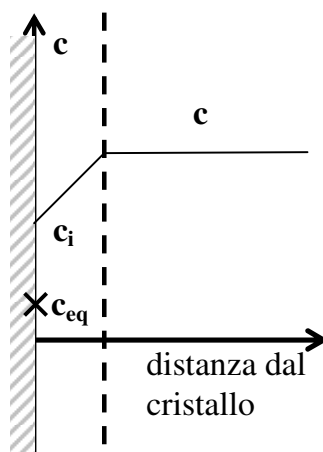


Fig. 5.2: Profilo di concentrazione in prossimità di un cristallo.

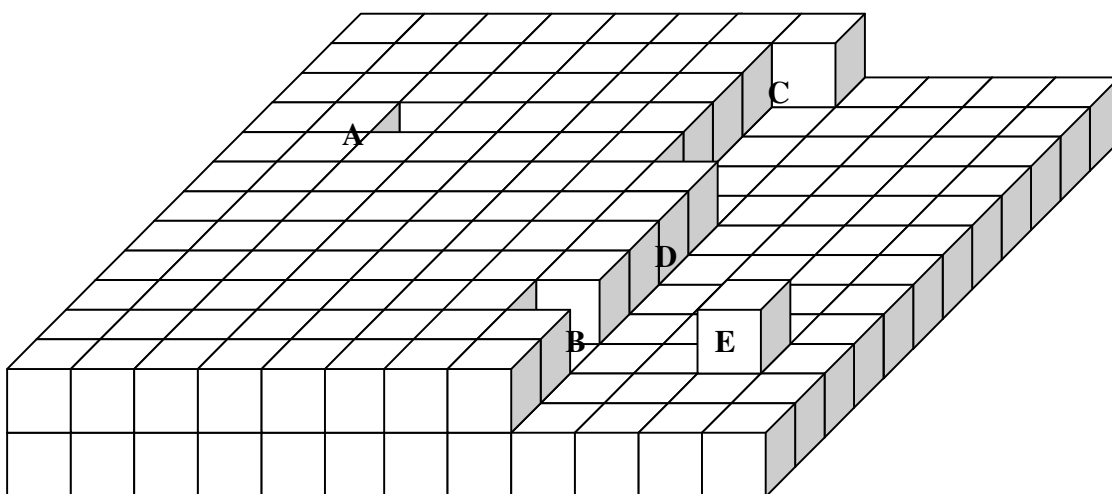


Fig. 5.3: Schema della superficie di un cristallo.

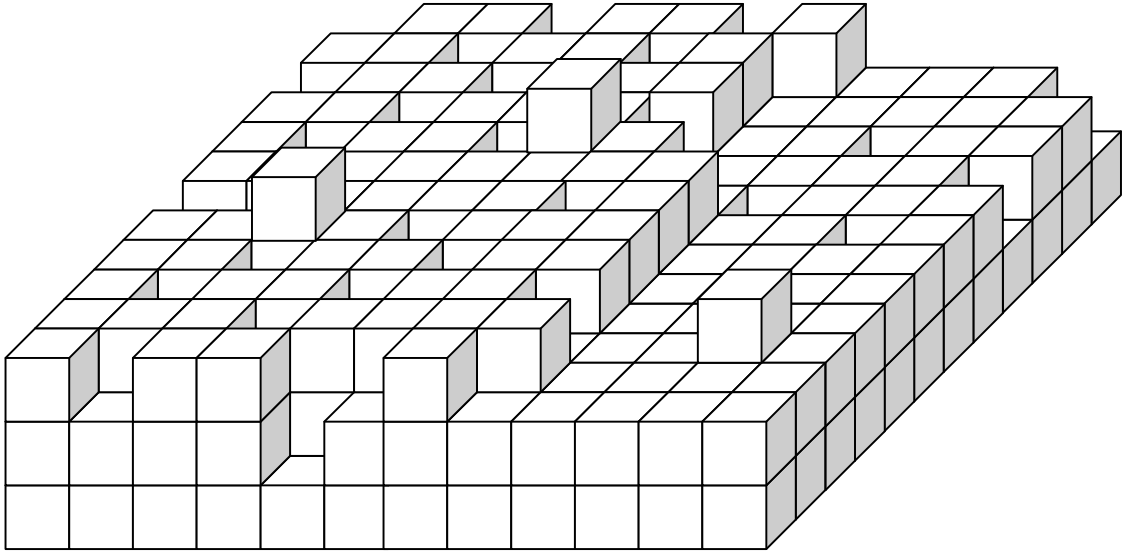


Fig. 5.4: Accrescimento con alta sovrasaturazione.

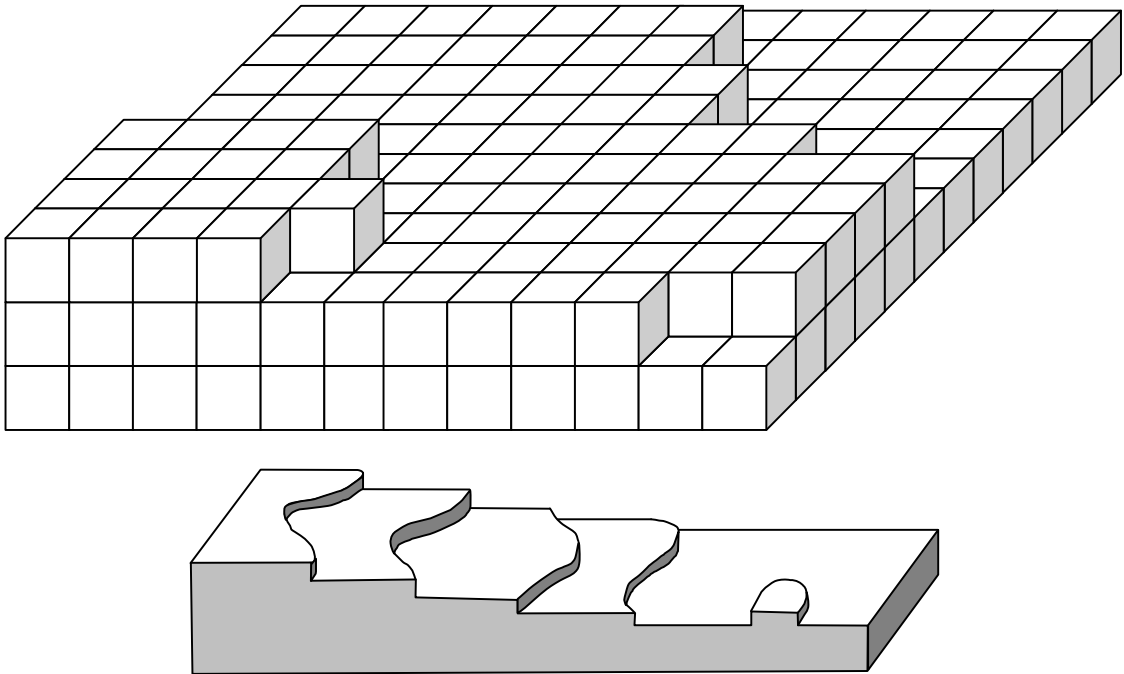


Fig. 5.5: Accrescimento con bassa sovrasaturazione.

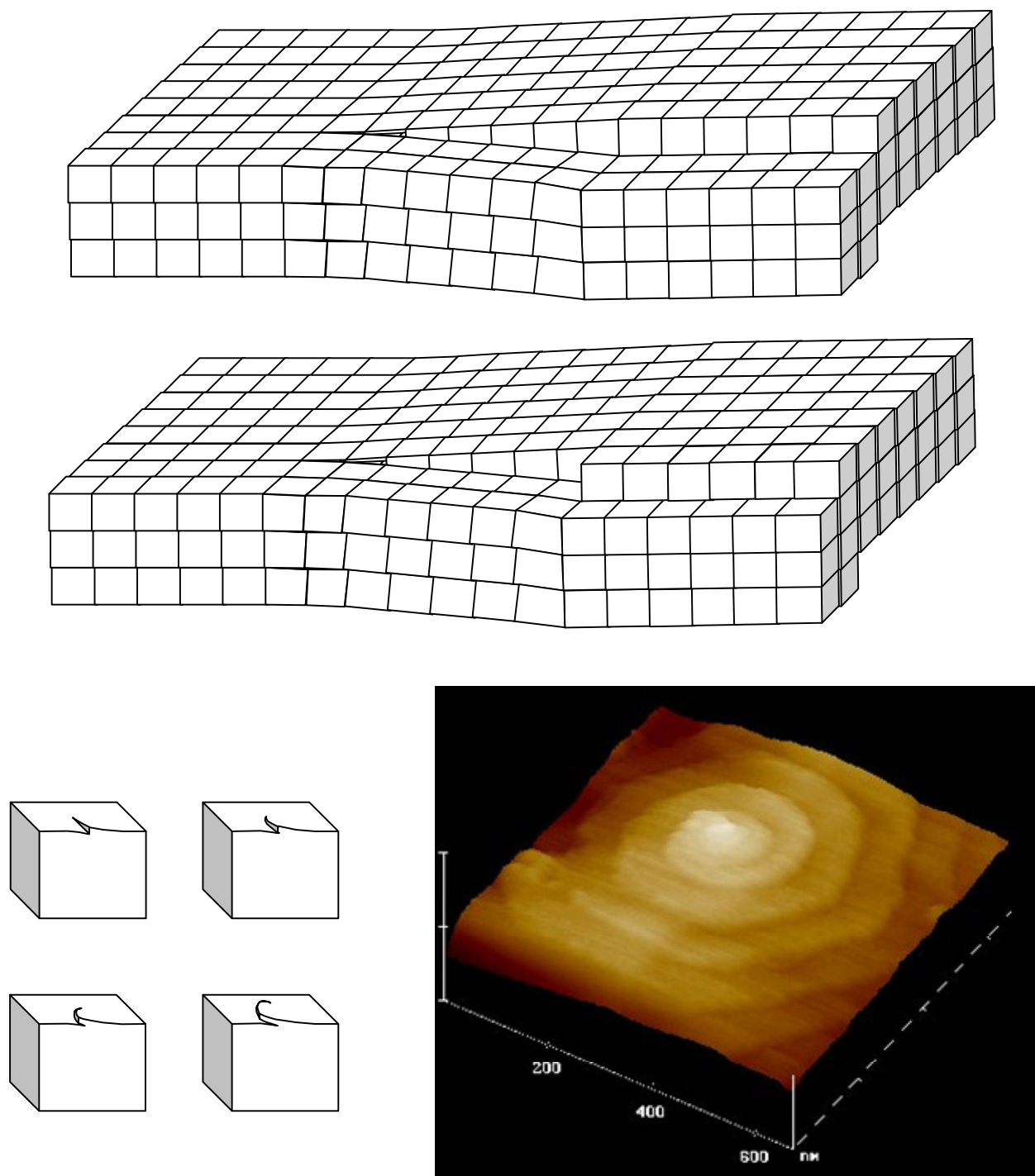


Fig. 5.6: Accrescimento mediato da una dislocazione a vite.

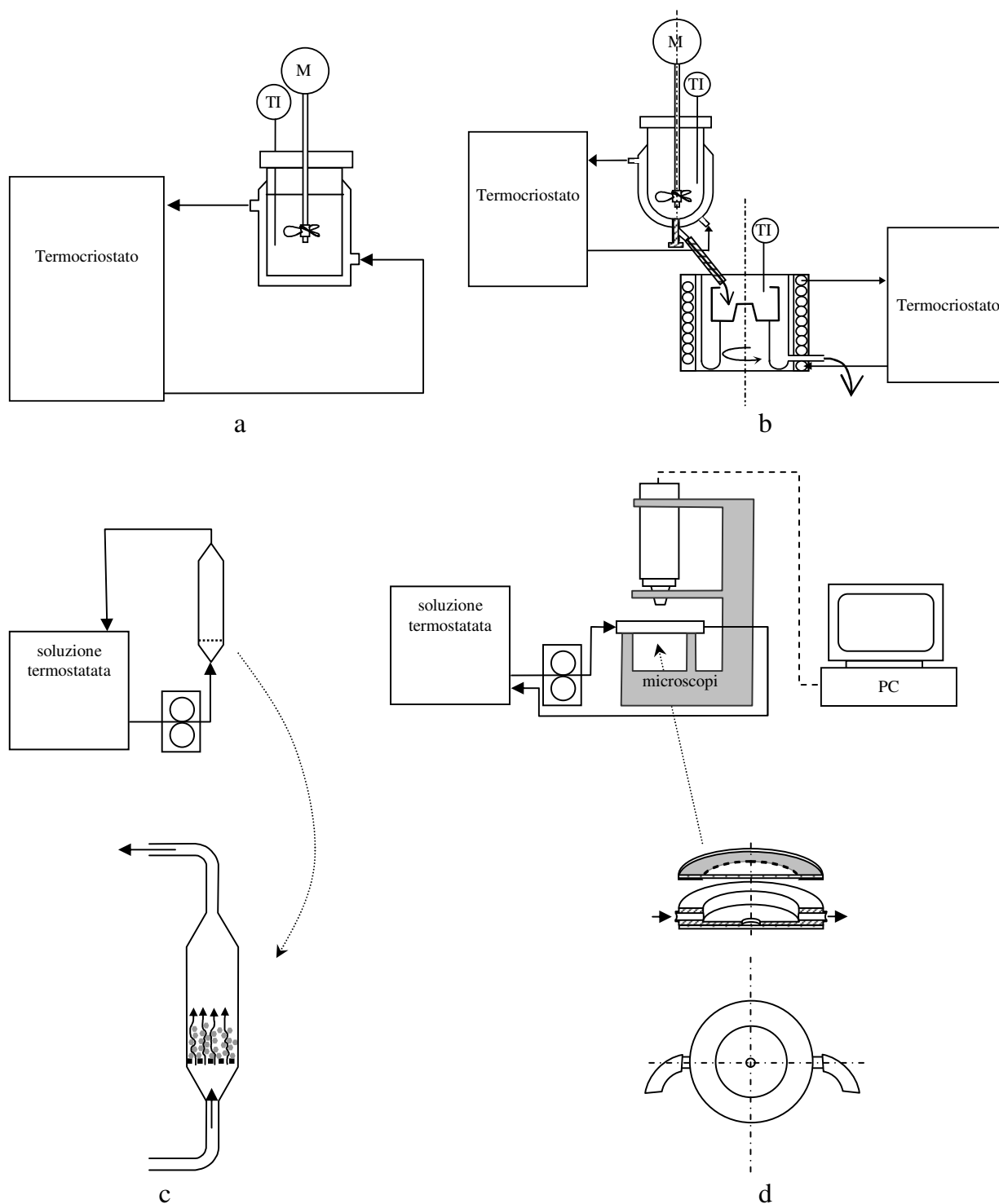


Fig. 5.7: Apparecchiature per la misura della velocità di accrescimento: a) cristallizzatore batch semplice; b) cristallizzatore batch con scarico dal basso e centrifuga termostata; c) cristallizzatore a letto fluidizzato; d) apparecchiatura per l'accrescimento dei singoli cristalli.

6 LA CRISTALLIZZAZIONE CONTINUA E IL BILANCIO DI POPOLAZIONE

6.1 Il bilancio di popolazione in un MSMPR

I modelli fenomenologici delle operazioni unitarie si basano sui bilanci di materia e di energia, che sono espressioni del principio di conservazione di queste due entità: nei cristallizzatori è applicabile anche il bilancio della popolazione cristallina finalizzato alla determinazione della distribuzione granulometrica dei cristalli prodotti. Si consideri un cristallizzatore a mescolamento perfetto, in cui anche la distribuzione della popolazione cristallina sia uniforme in tutto il volume. Per le ipotesi di mescolamento perfetto la sospensione nel cristallizzatore ha le stesse caratteristiche della corrente in uscita. Tale apparecchiatura viene denominata MSMPR crystallizer (Mixed-Suspension, Mixed-Product-Removal crystallizer) ed è rappresentata schematicamente in fig. 6.1.

Il bilancio di materia può essere nel modo seguente:

$$\rho_c \frac{dV}{dt} = F_1 \cdot \rho_1 - F \cdot \rho$$

ove M è la massa di sospensione contenuta nel cristallizzatore ($M = \rho_c \cdot V$), F la portata volumetrica, ρ_c la densità dei cristalli ed il pedice “1” si riferisce alla corrente in ingresso.

Il bilancio entalpico può essere rappresentato nel modo seguente:

$$V \rho_c \frac{d(T)}{dt} = F_1 \cdot \rho_1 \cdot h_1 - F \cdot \rho \cdot h + Q \quad (6.2)$$

ove sono h l'entalpia specifica e Q l'energia termica trasferita alla sospensione nel cristallizzatore nell'unità di tempo per effetto del calore di cristallizzazione o da una fonte esterna. Se il cristallizzatore è adiabatico, usualmente si trascura il calore di cristallizzazione.

Il bilancio di popolazione si formula in base a considerazioni del tutto analoghe: consideriamo una classe dimensionale caratterizzata da una dimensione L_{av} media in un intervallo dimensionale con l'estremo inferiore L_1 e superiore L_2 , siano n_1 ed n_2 le densità di popolazione e G_1 e G_2 le velocità di accrescimento lineare corrispondenti agli estremi dell'intervallo stesso. In un intervallo di tempo Δt il numero di cristalli che entrano nell'intervallo dimensionale sono:

$$V n_1 G_1 \Delta t \quad (6.3)$$

Analogamente, quelli che lasciano l'intervallo dimensionale per l'accrescimento dei cristalli che si trovano all'estremo superiore dell'intervallo sono:

$$V n_2 G_2 \Delta t \quad (6.4)$$

Devono essere, poi, considerati i cristalli che entrano nel cristallizzatore con la corrente in ingresso di portata volumetrica F_i :

$$F_i n_i \Delta L \Delta t \quad (6.5)$$

ove n_i è la densità di popolazione media nell'intervallo $L_1 - L_2$.

Vanno, inoltre, considerati i cristalli che escono dall'intervallo con la corrente in uscita dal cristallizzatore di portata volumetrica F . Essi sono:

$$F n \Delta L \Delta t \quad (6.6)$$

ove n è la densità di popolazione nella classe $[L_1, L_2]$. Tenuto conto dei termini precedentemente indicati, il bilancio di popolazione in condizioni stazionarie può scriversi nel modo seguente:

$$F_i n_i \Delta L \Delta t + V n_i G_1 \Delta t = F n \Delta L \Delta t + V n_2 G_2 \Delta t \quad (6.7)$$

Eliminando la variabile da tutti i termini Δt e raggruppando i termini con la variabile G a primo membro, si ottiene la seguente forma dell'equazione di bilancio di popolazione:

$$V (G_2 N_2 - G_1 n_1) = (F_i n_i - F n) \Delta L \quad (6.8)$$

Passando dalle differenze finite a quelle infinitesimali, i valori medi di n ed n_i divengono le densità di popolazione che si riferiscono ad una precisa dimensione ed il bilancio di popolazione assume la forma:

$$V d(G n)/dL = F_i n_i - F n \quad (6.9)$$

Nel caso in cui Q_i è pari a Q , cioè sia rispettato il bilancio volumetrico tra le due correnti e G sia indipendente da L (legge di McCabe), infine ponendo $V/F = \tau$, tempo di residenza del processo, l'equazione assume la forma:

$$G \tau (dn/dL) + n = 0 \quad (6.10)$$

L'integrazione della equazione in condizioni stazionarie (6.10) può essere facilmente risolta applicando l'integrazione a variabili separate:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^L \frac{dL}{\tau \cdot G} \quad (6.11)$$

ove n_0 è la densità di popolazione per la dimensione L che tende a 0. Si ha:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{L}{\tau G}} \quad (6.12)$$

La condizione al contorno per $L \rightarrow 0$ può essere messa in relazione con la velocità di nucleazione B_0 , definita come numero di nuclei che si formano per unità di volume e di tempo:

$$n_0 = \frac{B_0}{G_0} \quad (6.13)$$

n_0 rappresenta la densità di popolazione degli embrioni cristallini, la cui dimensione L_0 può essere considerata tendente a 0.

In base alla (6.12), sotto le ipotesi formulate, la distribuzione numerica del prodotto di un cristallizzatore continuo è di tipo esponenziale. Noto il tempo di residenza è possibile valutare le velocità di accrescimento dei cristalli, G , e di nucleazione, B_0 , sulla base della misura della densità di popolazione in uscita, n .

L'equazione (6.12), considerando l'eq. (6.13) e passando ai logaritmi, diventa:

$$\ln(n) = \ln\left(\frac{B_0}{G}\right) - \frac{1}{\tau \cdot G} \cdot L \quad (6.14)$$

Per cui interpolando i dati $\ln(n)$ Vs L si ottiene una retta di pendenza pari a $-\frac{1}{\tau \cdot G}$ e di intercetta pari a $\ln\left(\frac{B_0}{G}\right)$ (vedi fig. 6.2).

Quando la velocità di accrescimento è funzione della dimensione, ad esempio secondo l'eq. (5.9), il grafico $\ln(n)$ Vs L non è rettilineo, ma presenta una concavità verso l'alto per G crescente con L .

Indipendentemente dalle ipotesi semplificative formulate per ricavare l'espressione della densità di popolazione, la densità del magma si ricava dall'integrale:

$$M_T = \rho_c \int_0^{L_{\max}} n \cdot k_v(L) \cdot L^3 \cdot dL \quad (6.15)$$

in cui la densità del magma è espressa in m^3 di solido per m^3 di sospensione. Se k_v non dipende da L la (6.15) risulta

$$M_T = 6 \cdot \rho_c k_v \cdot n_0 \cdot (G \cdot \tau)^4 \quad (6.16)$$

La concentrazione di soluto nelle acque madri in uscita si calcola dal bilancio parziale del soluto. Nelle ipotesi di stato stazionario, assenza di semina nell'alimentazione e trascurando la variazione di densità della sospensione si ricava:

$$c = c_i - M_T / \rho_c \quad (6.17)$$

Per alcuni sistemi la velocità di accrescimento non è costante con la dimensione dei cristalli, ma variabile. Una delle espressioni più frequenti per indicare tale variabilità è quella suggerita da Abegg:

$$G = G_0 (1 + \gamma L)^b \quad (6.18)$$

In questo caso l'integrazione del bilancio di popolazione in un piano semilogaritmico non è più una retta, bensì una curva come mostrato in fig. 6.3 .

6.2 Effetto della geometria del cristallizzatore sulla distribuzione granulometrica

I cristallizzatori industriali possono essere configurati in maniera da ridurre la quantità di fini presenti nel prodotto finale. Questo obiettivo viene ottenuto mediante due differenti tecniche:

Una rimozione dei fini prelevando dal cristallizzatore una corrente contenente solo i cristalli con dimensioni inferiori di L_F (vedi fig. 6.4). I cristalli vengono rimossi e la soluzione viene riciclata al cristallizzatore.

Una decantazione dei cristalli prima del prelevamento del prodotto finale, attraverso una colonna di elutriazione, in modo da escludere i fini nel prodotto finale (vedi fig. 6.5).

In entrambi i casi la distribuzione granulometrica subisce le conseguenze della geometria del cristallizzatore, nei modi di seguito indicati.

Rimozione dei fini

In questo caso è possibile considerare due differenti popolazioni di cristalli, rispettivamente quella dei cristalli fini ($L < L_F$), n_F , e quella dei cristalli grossi ($L > L_F$), n . La prima popolazione è rimossa con due correnti, quella di riciclo Q_0 e quella uscente dal cristallizzatore Q_u . I bilanci delle due popolazioni possono esser scritti nel seguente modo.

Per i cristalli fini:

$$V G (dn_F / dL) + Q_0 + Q_u) n_F = 0 \quad (6.19)$$

Per i cristalli grossi:

$$V G (dn / dL) + Q_u n_F = 0 \quad (6.20)$$

I tempi di residenza per le due popolazione sono quindi:

$$\text{per i cristalli fini} \quad \tau_F = V / (Q_0 + Q_u)$$

$$\text{per i cristalli grossi} \quad \tau_P = V / Q_u$$

L'integrazione della equazione differenziale (6.19) con la condizione al contorno $n=n_0$ per $L \rightarrow 0$, porta alla espressione esponenziale:

$$n_F = n_0 \exp (-L/G \tau_F) \quad (6.21)$$

mentre integrando la equazione per i cristalli grandi da $L = L_F$, si ha

$$n = n_0 \exp (-L_F/G \tau_F) \exp (-L/G \tau_p) \quad (6.22)$$

Nel diagramma semilogaritmico n vs L , la distribuzione granulometrica assume l'andamento riportato in fig. (6.6). La popolazione dei cristalli grossi interseca l'asse delle ordinate in un punto diverso da n_0 , chiamato n_{eff}^0 .

Cristallizzatori con classificazione dei cristalli grandi

Quando adottiamo una gamba di elutriazione si fa in modo che i cristalli fini abbiano un tempo di residenza molto più lungo di quello dei cristalli grossi, quindi se il tempo di residenza dei cristalli fini è pari a τ , quello dei cristalli grossi è pari a una frazione di tale tempo pari a $\tau_p = \tau/z$. Ciò porta a due distinte popolazioni contraddistinte dalle equazioni:

$$n_u = k_1 \exp (-L/G_2 \tau) \quad \text{per } L < L_p$$

$$n_u = k_2 \exp (-L/G_2 \tau_p) \quad \text{per } L > L_p$$

La rappresentazione della distribuzione granulometrica nel piano semilogaritmico è fornita dalla figura (6.7).

mentre i cristalli di dimensioni pari o superiori ad L_p hanno un

6. 3 Bilancio di popolazione in presenza dei fenomeni di collisione dei cristalli

Se si tiene anche conto della nucleazione secondaria per collisione l'equazione di bilancio in termini differenziali assume l'espressione:

$$\frac{dn_{out}(L)}{dt} = -\frac{d(Gn_{out})}{dL} + \frac{F_{in}}{V} \cdot n_{in}(L) - \frac{F_{out}}{V} \cdot n_{out}(L) + b(L) - d(L) \quad (6.23)$$

ove $b(L)$ rappresenta la densità della velocità di generazione di frammenti di dimensione L , la cui unità di misura è $\#/m^4 \text{ s}$, mentre $d(L)$ è la densità della velocità di scomparsa dei cristalli dovuta alla loro rottura, espressa nella stessa unità di misura.

L'integrazione della equazione (6.23) viene fatta per via numerica.

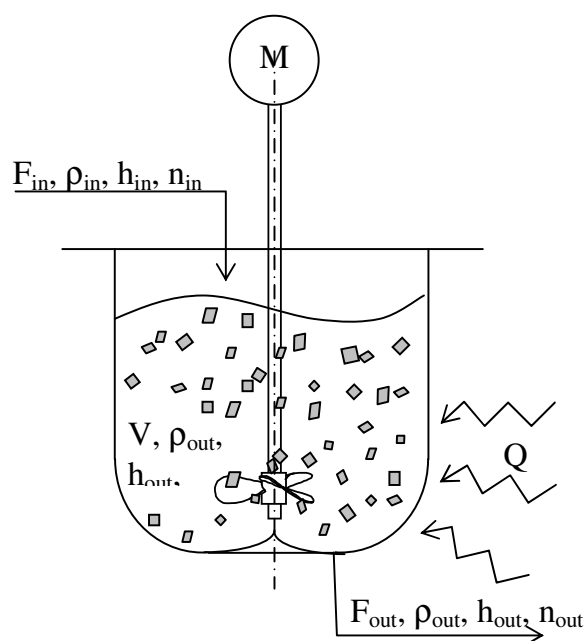


Fig. 6.1: MSMPR Crystallizer.

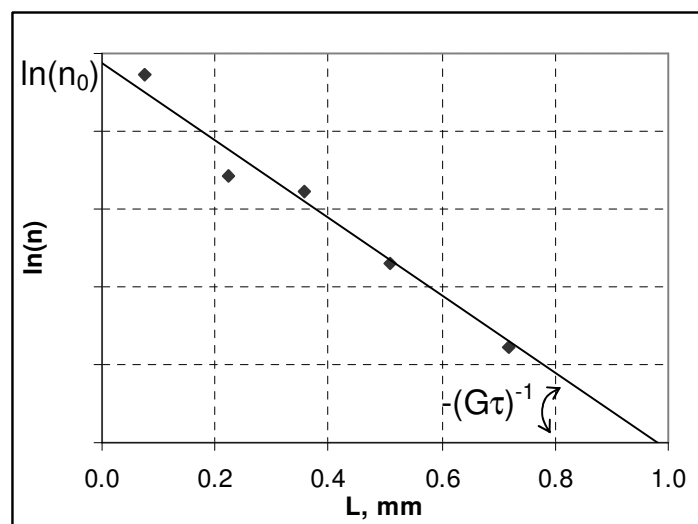


Fig. 6.2: diagramma semilogaritmico della densità di popolazione in un cristallizzatore MSMPR.

7 LA CRISTALLIZZAZIONE BATCH PER RAFFREDDAMENTO

Il concetto su cui si basa la cristallizzazione batch è generare una distribuzione iniziale di cristalli e lasciarli accrescere in un sistema chiuso sino a raggiungere la dimensione finale. Da un punto di vista tecnologico l'unico trasferimento dall'esterno al sistema chiuso è dunque di natura energetica (sottrazione o apporto di calore). L'entità e la modalità del trasferimento di energia determina l'evoluzione nel tempo della sovrassaturazione e conseguentemente dei fenomeni di nucleazione ed accrescimento. L'interazione tra il trasferimento di energia, i fenomeni in gioco e la distribuzione dei cristalli è ben rappresentata dal diagramma riportato da Jancic e Grootsholten (vedi fig. 7.1). Il percorso 1, 2, 6, 7, 5 è quello che si innesca allorché si ha, in assenza di semina, la nucleazione primaria nella soluzione. Una volta generati i nuclei è opportuno che la cristallizzazione evolva con l'accrescimento dei cristalli secondo il percorso 1, 2, 3, 4, 5. In realtà l'accrescimento dei cristalli esistenti è sempre accompagnato dalla generazione di nuovi cristalli per nucleazione secondaria per cui entrambi i percorsi 2, 3, 4 e 2, 6, 7 vengono seguiti dal processo. Una buona conduzione della cristallizzazione batch deve mirare a seguire una curva della sovrassaturazione tale da realizzare una sostenuta velocità di accrescimento dei cristalli presenti ed a minimizzare i fenomeni di nucleazione.

7.1 Bilancio materiale del soluto nel cristallizzatore

Durante la marcia del cristallizzatore la variazione di concentrazione del soluto si tramuta in un accrescimento dei cristalli esistenti o nella generazione di nuovi cristalli per nucleazione. Il bilancio elementare materiale del soluto può, quindi, essere espresso dall'equazione seguente:

$$-\frac{dc}{dt} = R_G a + R_N \quad (7.1)$$

ove a è la superficie dei cristalli presenti per unità di volume di soluzione. Esprimendo la velocità di accrescimento e nucleazione nella tipica forma a potenza in funzione della sovrassaturazione in termini di gradienti di concentrazione

$$R_G = k_G (\Delta c)^n \quad (7.2)$$

$$R_N = k_N (\Delta c)^m \quad (7.3)$$

e sostituendo nella eq. (7.1) la concentrazione con la seguente espressione:

$$c = c_{eq} + \Delta c \quad (7.4)$$

si ha

$$-\frac{d\Delta c}{dt} = \frac{dc_{eq}}{dt} + a k_G (\Delta c)^n + k_N (\Delta c)^m \quad (7.5)$$

E' opportuno esplicitare nella derivata della concentrazione di equilibrio la variazione della temperatura con il tempo, cioè porre

$$\frac{dc_{eq}}{dt} = \frac{dc_{eq}}{dT} \frac{dT}{dt} = -b(t) \frac{dc_{eq}}{dT} \quad (7.6)$$

ove $b(t)$ è la velocità di raffreddamento al tempo t .

Sostituendo infine nella eq. (7.6) l'espressione ottenuta di $dceq/dt$ si ottiene l'equazione che fornisce l'andamento della sovrassaturazione del soluto nel tempo

$$\frac{d\Delta c}{dt} = b \frac{dc_{eq}}{dT} - ak_G (\Delta c)^n - k_N (\Delta c)^m \quad (7.7)$$

All'eq. (7.7) è associata la condizione al punto iniziale:

$$\Delta c(0) = \Delta c_0$$

L'eq. (7.7) indica che la variazione della sovrassaturazione nel tempo è funzione della differenza tra il termine generazionale, $b(t)(dc_{eq}/dT)$, ed i due termini che comportano il consumo della sovrassaturazione stessa per effetto dell'accrescimento dei cristalli presenti e della nascita di nuovi cristalli

7.2 Previsione della distribuzione granulometrica dei cristalli

Uno degli obiettivi della cristallizzazione è ottenere un prodotto cristallino in accordo con la specifica granulometrica richiesta, pertanto è importante poter prevedere la distribuzione della dimensione dei cristalli prodotti. Se si adotta un'elevata semina iniziale di N cristalli di dimensione L_0 è possibile in prima approssimazione trascurare la nascita di nuovi cristalli, cioè $R_N = 0$ e la eq. (7.7) diviene

$$\frac{d\Delta c}{dt} = b \frac{dc_{eq}}{dT} - aR_G \quad (7.8)$$

Allo scopo di sviluppare un modello del cristallizzatore che consenta la previsione della distribuzione granulometrica del prodotto cristallino è opportuno sostituire nella eq. (7.8) alla espressione della velocità di accrescimento di massa R_G quella in termini di velocità di accrescimento lineare derivante dall'eq. (5.5), si ottiene in conseguenza la equazione

$$\frac{d\Delta c}{dt} = b \frac{dc_{eq}}{dT} - aG \frac{3k_v \rho_c}{k_s} \quad (7.9)$$

Nell'ipotesi che ciascun cristallo di semina non sia soggetto a fenomeni di rottura ma a solo fenomeni di accrescimento, la sua dimensione caratteristica nel tempo evolverà secondo la seguente equazione:

$$L(t) = L_0 + \int_0^t G(t) dt \quad (7.10)$$

La conoscenza della dimensione dei cristalli nel tempo consente la previsione della superficie cristallina per unità di volume, si ha infatti:

$$a(t) = k_s L^2(t) N_s \quad (7.11)$$

La risoluzione del sistema di equazioni algebrico differenziali (7.9)-(7.11) consente di prevedere in prima approssimazione l'andamento della sovrassaturazione nel tempo in funzione della velocità di raffreddamento e conseguentemente operare la scelta ottimale in merito alla politica di raffreddamento da applicare.

7.3 Tecniche di controllo della sovrassaturazione in una cristallizzazione batch

Per cristallizzatori batch operanti per raffreddamento esistono due tecniche per influenzare l'andamento della sovrassaturazione nel tempo: l'uso della semina e le modalità di raffreddamento. L'effetto di tali tecniche operative verrà descritto qui di seguito, facendo riferimento ad un caso applicativo riguardante la cristallizzazione del solfato di potassio in un cristallizzatore della capacità di 15 l, munito di draft-tube e diaframmi e di un agitatore a tre pale marine (vedi fig. 7.2). Nel caso in esame la cristallizzazione veniva effettuata abbassando la temperatura della sospensione da 60 a 30 °C in 155 minuti. La sovrassaturazione iniziale era compresa tra 30 e 40 g di solfato di potassio per kg di acqua. Il confronto tra i risultati granulometrici ottenuti nelle diverse condizioni operative è stato effettuato sulla base dei seguenti parametri statistici usualmente adottati nella cristallizzazione industriale:

- Dimensione media pesata

$$L_{WM} = \frac{\sum_i L_i w_i}{\sum_i w_i} \quad (7.12)$$

- Coefficiente di variazione

$$CV = \frac{1}{L_{WM}} \left(\frac{\sum_i w_i (L_i - L_{WM})^2}{\sum_i w_i} \right)^{0.5} \quad (7.13)$$

- Percento dei fini ($L_j < 250 \mu m$)

$$\%fini = \frac{\sum_j w_j}{\sum_i w_i} \quad (7.14)$$

7.3.1 Uso della semina

L'uso della semina è fondamentale per evitare che si verifichi nella soluzione, nel corso del raffreddamento, una cospicua nucleazione; ciò infatti condizionerebbe in maniera

determinante la distribuzione granulometrica del prodotto finale. E', perciò, sempre consigliabile l'uso, all'inizio del raffreddamento, di una semina la cui massa può essere calcolata sulla base delle dimensioni dei cristalli di semina e del prodotto cristallino desiderato. Supponendo che i cristalli prodotti abbiano una dimensione uniforme, L_p , la massa dei cristalli di semina di dimensione L_0 dovrà essere pari a :

$$M_s = \frac{\Delta M}{\left(\frac{L_p}{L_0}\right)^3 - 1} \quad (7.15)$$

ove ΔM è la massa precipitata nel corso della cristallizzazione. Ovviamente la eq. (7.15) non tiene conto dei cristalli generati per nucleazione secondaria e conseguentemente è da attendersi alla fine della marcia del cristallizzatore una dimensione media dei cristalli un pò inferiore a quella L_p considerata.

Con riferimento al caso in esame, l'uso della semina risulta notevolmente vantaggioso. Dai dati di confronto riportati in tab. 7.1, si può, infatti, rilevare come l'adozione della semina dimezza quasi la percentuale dei fini ed incrementa sensibilmente la dimensione media del prodotto finale. La distribuzione granulometrica nei due casi, confrontati in fig. 7.3, risulta molto differente: in assenza di semina il massimo della distribuzione si verifica tra 0.3 e 0.6 mm per effetto della notevole nucleazione verificatasi, mentre in presenza di semina il massimo della distribuzione, molto pronunciato, cade nel campo delle dimensioni desiderate per il prodotto, cioè tra 1.4 e 1.65 mm.

7.3.2 Modalità di raffreddamento

In un cristallizzatore batch per raffreddamento (o riscaldamento) la sovrassaturazione è diretta funzione della velocità con cui varia la temperatura della soluzione istante per istante. Per mantenere la sovrassaturazione entro un opportuno campo di valori, situato nella fascia centrale del campo di metastabilità, è necessario generare sovrassaturazioni non eccedenti quelle in grado di scaricarsi sulla superficie dei cristalli in sospensione per effetto del fenomeno di accrescimento. Pertanto all'inizio dell'operazione, quando la superficie complessiva dei cristalli è bassa, la velocità di raffreddamento non deve essere elevata, mentre al termine dell'operazione, essendo disponibile all'accrescimento una gran massa di cristalli, la velocità di raffreddamento può essere elevata. L'andamento della velocità di raffreddamento, qualora non si effettui alcun controllo delle sue modalità, è esattamente l'opposto di quanto auspicabile, quindi nel caso si voglia regolare la sovrassaturazione è necessario evitare il raffreddamento cosiddetto "naturale". Tra le possibili modalità di raffreddamento vi è quella lineare e quella a velocità crescente nel tempo, cosiddetta "a nucleazione costante", in quanto dovrebbe assicurare una sovrassaturazione pressoché costante nel corso della marcia. La conseguenza delle tre politiche di raffreddamento, riportate in fig. 7.4, sull'andamento della sovrassaturazione e sul prodotto finale sono riportate rispettivamente nella fig. 7.5 e nella tab. 7.1.

La fig. 7.5 mostra che nel caso si operi con raffreddamento naturale si ottiene all'inizio della marcia un valore molto elevato della sovrassaturazione (vicino a quella massima corrispondente alla nucleazione primaria eterogenea), mentre operando con modalità di

raffreddamento a nucleazione costante si ottengono valori di sovrasaturazione sensibilmente inferiori e contenuti in uno stretto intervallo di valori. La conseguenza sulla distribuzione granulometrica è nel caso del raffreddamento naturale un'elevata percentuale di fini.

Nel caso preso in esame la migliore politica di raffreddamento appare essere il raffreddamento lineare; in altri casi riportati in letteratura e relativi a cristallizzatori di maggiori dimensioni la politica migliore risulta essere quella di un raffreddamento a nucleazione costante.

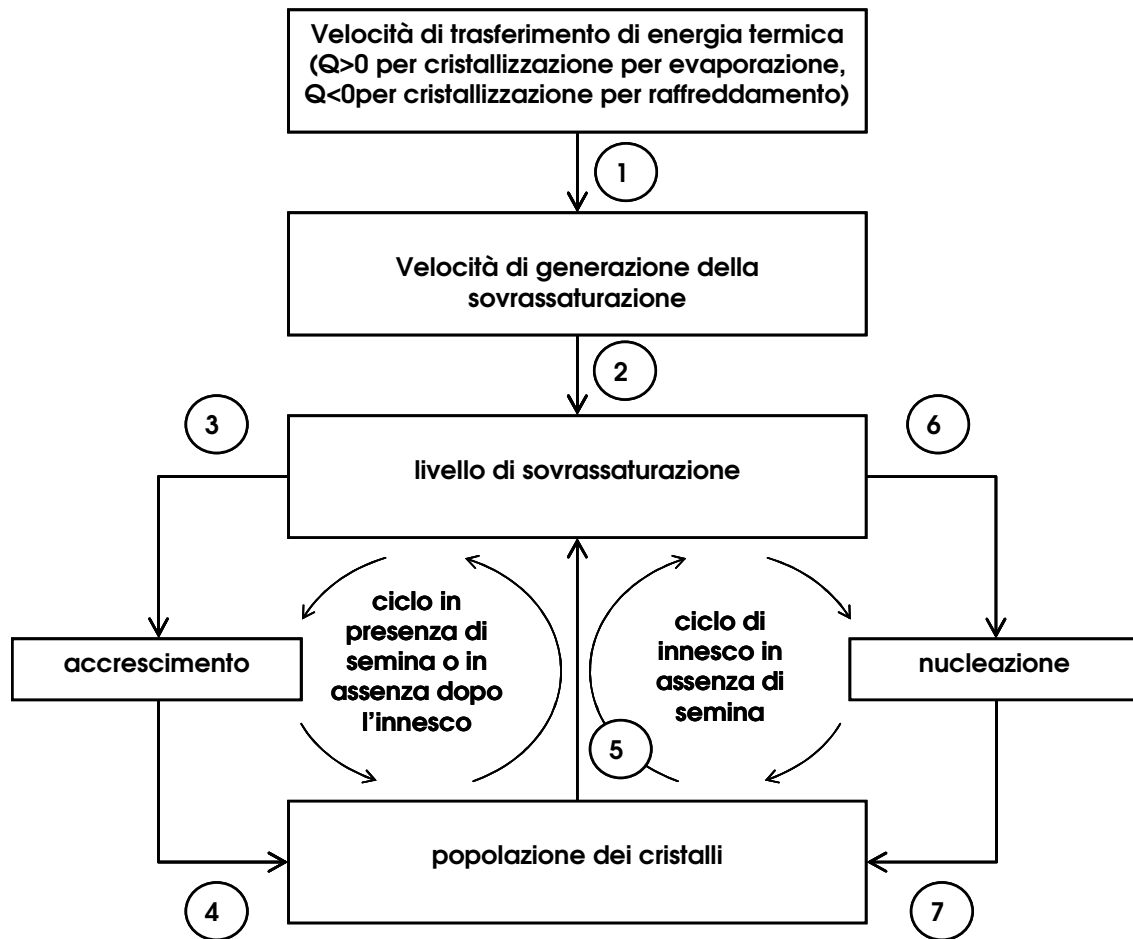


Fig. 7.1: Rappresentazione schematica degli eventi che determinano la distribuzione granulometrica in una cristallizzazione batch.

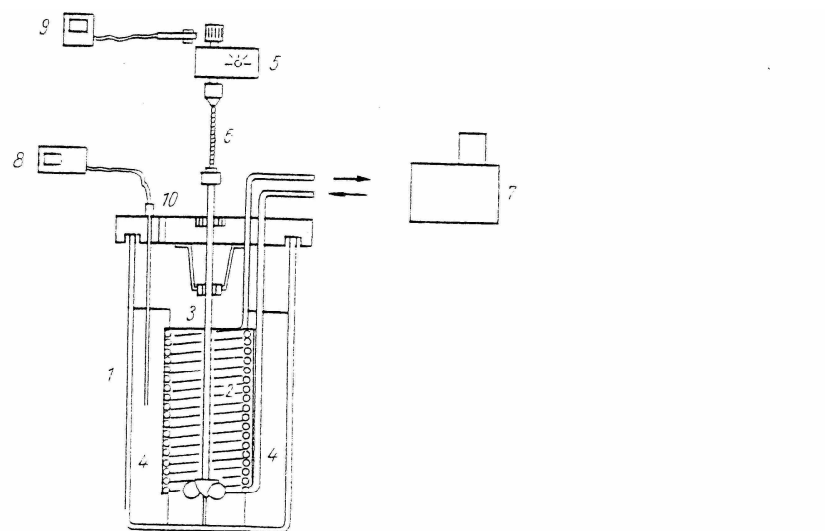


Fig. 1 Experimental crystallizer. 1 crystallizer. 2 heat exchanging draft tube. 3 stirrer shaft. 4 baffles. 5 variable speed electric motor. 6 flexible connection. 7 thermostatic bath. 8 electric thermometer. 9 stroboscopic rpm meter. 10 sample port.

Fig. 7.2: Cristallizzatore batch adoperato da Chianese et al. (1986).

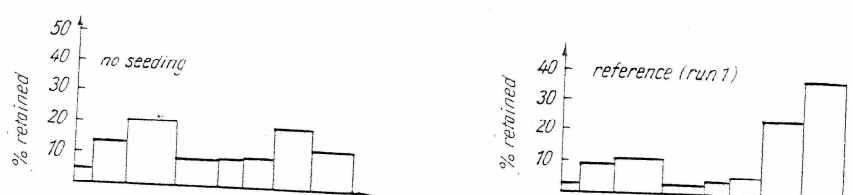


Fig. 7.3: Distribuzione granulometrica di cristalli di K_2SO_4 in presenza (run 1) e in assenza di semina.

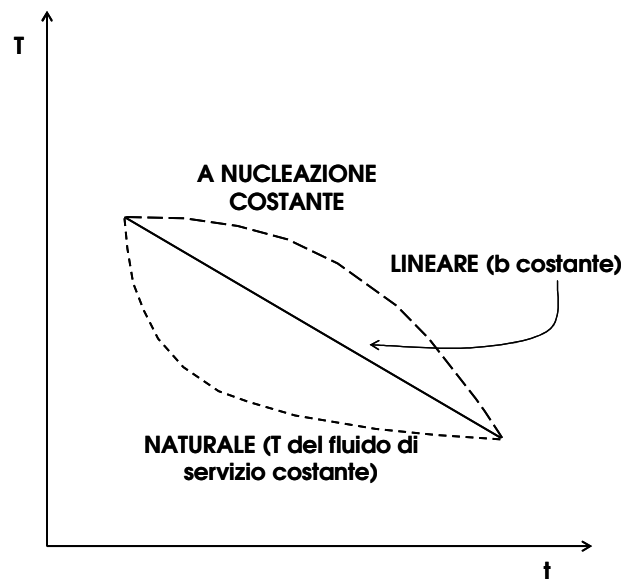


Fig. 7.4: Differenti modalità di raffreddamento.

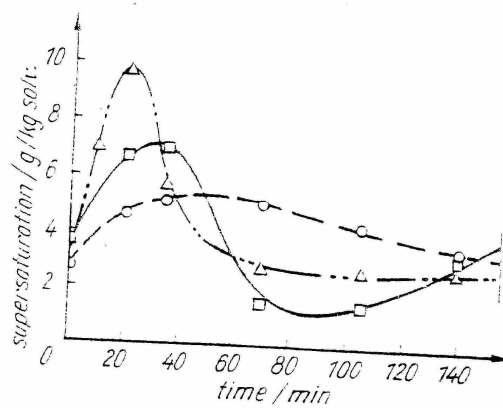


Fig. 7.5: Andamento della sovrassaturazione in corrispondenza di: (o) raffreddamento a nucleazione costante; (□) raffreddamento lineare (Δ) raffreddamento naturale.

SEMINA	L_{WM} , mm	CV	Fini, % in peso
NO	0.83	0.57	48.4
SI	1.10	0.46	28.0

Tab. 7.1: Caratteristiche dei cristalli di K_2SO_4 ottenuti da un cristallizzatore batch con e senza l'uso della semina.

MODALITÀ RAFFREDDAMENTO	L_{WM} , mm	CV	Fini, % in peso
a nucleazione costante	1.10	0.46	28.0
lineare	1.24	0.46	16.4
naturale	1.05	0.53	34.9

Tab. 7.2: Caratteristiche dei cristalli di K_2SO_4 ottenuti da un cristallizzatore batch adottando differenti politiche di raffreddamento.

8 GLI STRUMENTI DI MISURA DELLA CSD

La distribuzione granulometrica di un prodotto cristallino è, spesso, la variabile più importante nella conduzione di un cristallizzatore industriale. I cristallizzatori industriali operanti in modalità sia continua che batch, dovrebbero essere gestiti in maniera da produrre cristalli aventi una distribuzione granulometrica desiderata anche in presenza di eventuali disturbi derivanti da variazioni delle condizioni operative e delle caratteristiche della corrente di alimentazione. Per raggiungere tale obiettivo è necessario disporre di strumenti di misura posti all'interno del cristallizzatore (in situ) o immediatamente sul condotto di uscita per monitorare istante per istante le caratteristiche granulometriche del prodotto cristallino. Gli strumenti in situ sono, inoltre, particolarmente apprezzati perché non richiedono operazioni di campionamento.

Le classi di strumenti utilizzati per la misura della distribuzione granulometrica di cristalli sono basati sulle seguenti tecniche: setacciatura, rilevazione del campo elettrico, analisi dell'immagine, diffrazione o riflessione di un raggio laser ed infine attenuazione di ultrasuoni o raggi luminosi (turbidimetria).

La setacciatura è la tecnica maggiormente usata nella pratica industriale per valutazioni sulla qualità dei cristalli prodotti e per la loro classificazione.

La procedura su cui si basa consiste nella separazione delle diverse classi cristalline appartenenti ad intervalli granulometrici ben precisi utilizzando una serie di setacci con dimensioni decrescenti delle maglie. La separazione tra le particelle cristalline è basata sulla sezione più piccola della particella stessa in grado di farla passare attraverso la maglia del setaccio. Poiché la sezione in oggetto è caratterizzata dalla seconda e terza dimensione della particella, questa tecnica permette una misura della distribuzione granulometrica basata sulla seconda dimensione del cristallo.

Se i cristalli che vengono sottoposti alla separazione per setacciatura tendono ad un incollamento tra loro, la misura risulta poco precisa in quanto si riferisce ad aggregati cristallini invece che a singoli cristalli, inoltre in questo caso, si ha una notevole sottovalutazione della quantità dei fini. Per superare tali difficoltà, è necessario realizzare una setacciatura ad umido invece che a secco, in modo da disperdere i cristalli in una sospensione. Una ulteriore causa di errore nella tecnica di setacciatura è costituita dalla rottura dei cristalli durante la loro movimentazione attraverso i diversi setacci. Ciò implica che per avere misure riproducibili è necessario adottare gradi di scuotimento tali da minimizzare la rottura dei cristalli stessi.

La tecnica basata sulla rilevazione del campo elettrico, creato dal passaggio in un stretto orifizio delle particelle sospese in una soluzione elettrolitica, è quella commercializzata dalla Coulter Counter. Strumenti di tal tipo non sono utilizzati nel controllo continuo di cristallizzatori industriali per problemi legati al blocco dell'orifizio.

L'analisi dell'immagine è la tecnica migliore per la caratterizzazione delle dimensioni e delle forme della popolazione cristallina. I cristalli da analizzare vengono posti su un

vetrino ed esaminati con un microscopio dotato di una videocamera. Le immagini acquisite dalla videocamera vengono trasmesse ad un PC che dispone di un software per le analisi delle immagini e la loro caratterizzazione mediante tecniche statistiche. La procedura di calcolo passa attraverso l'identificazione dei contorni e delle sezioni dei singoli cristalli e le relative misure, in termini di perimetro ed area della figura individuata. Vanno esaminati tutti i cristalli presenti su ciascuna schermata. Maggiore è il numero dei cristalli, più precisa è la distribuzione granulometrica prodotta, ciò significa che bisogna esaminare non meno di 500 cristalli. Un ostacolo a tale misura è rappresentata dai cristalli molto irregolari, per esempio da frammenti di cristalli perché essi sono di dimensioni molto ridotte e non sono facilmente caratterizzabili dal punto di vista geometrico. Quando ciò accade è opportuno separare preventivamente i cristalli al di sopra di una dimensione data e sottoporre all'analisi dell'immagine solo questi ultimi lasciando ad un'altra tecnica la determinazione della distribuzione granulometrica dei fini.

L'analisi dell'immagine è la sola tecnica in grado di realizzare una valutazione adeguata della distribuzione granulometrica di cristalli allungati (prismatici, aghiformi, ecc.), in quanto è in grado di fornire informazioni sia sulla prima che sulla seconda dimensione.

Le tecniche di misura delle particelle basate sulla diffrazione di un raggio di luce riguardano l'analisi delle interazioni tra il raggio di luce incidente e le particelle solide. A tale scopo si adotta un raggio di luce laser. Il raggio passa attraverso una sospensione liquida o gassosa di particelle solide dando origine alla diffrazione della luce. L'entità della diffrazione dipende dalla dimensione e concentrazione delle particelle e dalla natura del mezzo in cui le particelle sono disperse. I raggi diffratti vengono rilevati sul piano focale di una lente e la loro intensità viene misurata e registrata in funzione dell'angolo di diffrazione rispetto all'asse ottico dello strumento, come rappresentato in fig. 8.1. Nella maggior parte delle applicazioni relative alla cristallizzazione industriale, i cristalli sono molto grandi in confronto alla lunghezza dell'onda del raggio incidente ($= 0.632$ micron per un raggio laser). Per queste particelle il fenomeno a cui va attribuito primariamente la diffrazione del raggio nella direzione vicino all'asse ottico è detta diffrazione di Fraunhofer.

La maggiore limitazione delle misure effettuate per diffrazione del raggio laser è la bassa concentrazione volumetrica richiesta, inferiore all'1%, al fine di evitare che un raggio già diffratto venga deviato più volte prima di essere rilevato.

Per particelle diverse dalla forma sferica si ottiene una distribuzione granulometrica in funzione di una dimensione intermedia tra le due principali.

La classe di strumenti basata sulla riflessione di un raggio ottico ha il sensore posto nella sospensione di cristalli e può essere quindi utilizzata per la misura granulometrica in un punto qualsiasi all'interno del cristallizzatore. Due differenti tecniche sono utilizzate a questo scopo: quella basata sulla rilevazione dell'immagine della sospensione mediante un telecamera e quella che misura l'intensità del raggio laser riflesso da ciascuna particella che passa di fronte alla sorgente luminosa. I fornitori di questo tipo di strumenti sono essenzialmente due: Lasentec del gruppo Mettler-Toledo ed MTS.

Il primo tipo di tecnica è estremamente efficace per identificare l'abito cristallino e le dimensioni di massima delle particelle in sospensione, ma non appare in grado di fornire

valori realistici della distribuzione granulometrica per la difficoltà dell'analisi dell'immagine di particelle che si sovrappongono l'una all'altra. Essa, pertanto, viene adottata per scopi di ricerca, ma non ha ancora ricevuto una validazione per un uso industriale.

La tecnica più promettente per la misura in-situ della distribuzione granulometrica è quella basata sulla riflessione di un raggio di luce laser. Qui di seguito viene descritto il principio di funzionamento dello strumento prodotto dalla Lasentec detto FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) (vedi fig. 8.2). La sorgente di un raggio laser viene fatta ruotare in modo da inviare il raggio di luce sul perimetro di un cerchio ad una distanza fissa dallo strumento stesso. Quando il raggio colpisce una particella viene riflesso ed attraversa la finestra del sensore provvisto di un detector a fotodiode. La durata di ciascun segnale, derivante dalla luce riflessa, moltiplicata per la velocità della scansione del raggio è la lunghezza di una corda della particella intercettata dal raggio di luce. Il numero e la lunghezza delle corde sono funzioni della concentrazione della sospensione e del diametro delle particelle, oltre che dell'abito cristallino delle particelle stesse. Con questo tipo di strumento non si rilevano quindi le distribuzioni delle dimensioni delle particelle ma la distribuzione delle corde delle particelle.

Una tecnica emergente per la misura della distribuzione granulometrica è basata sulla misura dell'attenuazione dell'intensità di ultrasuoni che attraversano una sospensione. Questo metodo pare sia in grado di misurare la distribuzione granulometrica in un intervallo tra 0.01 e 3000 micron per concentrazioni di solido sino ad un massimo del 70 % in volume. Il principio di funzionamento dello strumento è illustrato in fig. 8.3.

Un generatore elettrico ad alta frequenza viene connesso ad un trasduttore piezoelettrico ultrasonico. Viene così generata una pulsazione ultrasonica, contenente una serie di cicli di ultrasuoni ad una particolare frequenza. Gli ultrasuoni passano attraverso la sospensione, interagiscono con le particelle sospese ed infine vengono rilevate da un detector di ultrasuoni. L'attenuazione dell'intensità delle onde ultrasoniche di frequenza λ dipende dallo spessore dello strato della sospensione, dalla dimensione delle particelle e dall'area da queste proiettata per unità di volume dei cristalli di dimensione L. In un sistema polidisperso si dovrà quindi trovare una densità di distribuzione in grado di fornire l'attenuazione rilevata. Questa tecnica è simile a quella basata sulla diffrazione del raggio laser per quanto attiene alla caratterizzazione delle particelle. Infatti entrambe le tecniche rilevano le aree della sezione delle particelle in direzione opposta all'onda ultrasonica o al raggio laser e riportano tali aree a quelle di una particella sferica avente una sezione equivalente a quella misurata. Pertanto le tecniche in questione non considerano, né tengono conto della geometria reale delle particelle sospese.

Il pregio maggiore della tecnica ultrasonica è la possibilità di operare su una sospensione comunque concentrata (fino al 60-70% in peso di solido).

La misura della torbidità di una sospensione viene effettuata misurando l'intensità di un raggio di luce che passa attraverso un sottile strato della sospensione, "il mezzo", senza essere diffratto. La trasmittanza del mezzo è il rapporto di intensità tra il raggio di luce trasmesso e quella del raggio originario incidente. Il rapporto tra luce trasmessa e luce

incidente è tanto minore quanto maggiore è l'oscuramento dovuto alle particelle in sospensione, ossia alla loro superficie proiettata.

Questa misura si applica usualmente a sospensioni di cristalli fini di dimensioni inferiori a 500 micron. In tal caso è improbabile una conoscenza della loro forma tale da determinare la loro area proiettata in funzione della dimensione, sicché la determinazione della densità di una sospensione passa necessariamente attraverso una procedura di calibrazione. In fig. 8.4 è rappresentato lo schema di funzionamento di un torbidimetro recentemente sviluppato presso il Laboratorio di Cristallizzazione industriale dell'Università "La Sapienza" (Bravi et al, 1998). Il raggio laser è separato da una superficie semiriflettente in 2 raggi con intensità del 70% e 30%, rispettivamente, nella direzione stessa del raggio ed in quella perpendicolare. Il primo raggio passa attraverso una cella in cui fluisce la sospensione in esame e successivamente viene filtrato, collimato e la sua intensità è misurata da un fotodiodo (PD2 in figura). L'intensità del raggio deviato a 90° dalla superficie semiriflettente viene misurato da un altro fotodiodo (PD1 in figura) in modo da determinare istante per istante l'intensità del raggio laser emesso, che può essere influenzato dalla variazione della temperatura raggiunta dal diodo emittente. Per eliminare l'influenza della soluzione sulla misura viene fatto il rapporto tra la trasmittanza della sospensione e quella della soluzione.

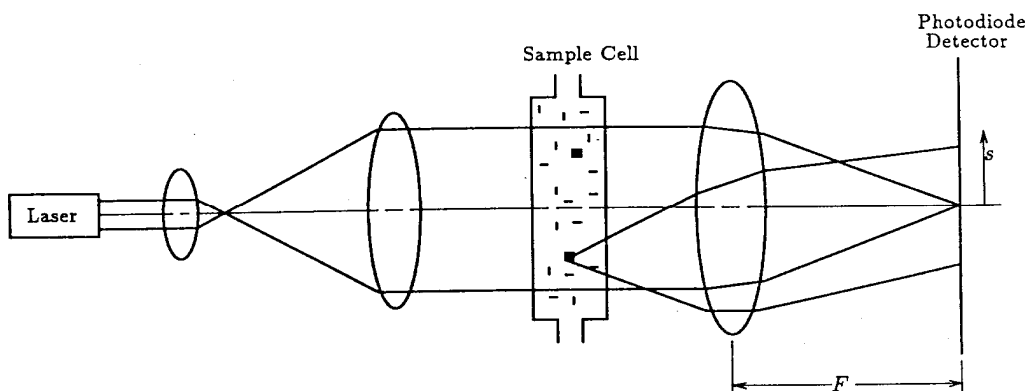


Fig. 8.1: Schema di principio del granulometro basato sulla diffrazione del raggio laser.

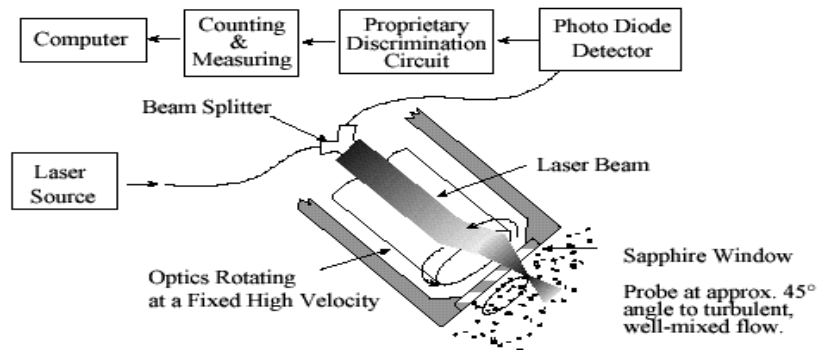


Fig. 8.2: Il sistema di misura in situ FBRM della Lasentec.

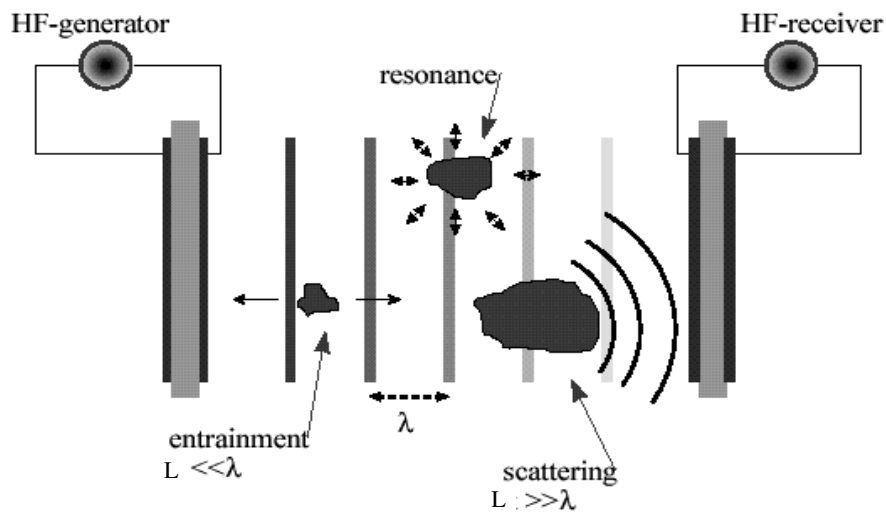


Fig. 8.3: Sistema di funzionamento di uno strumento ad attenuazione di ultrasuoni.

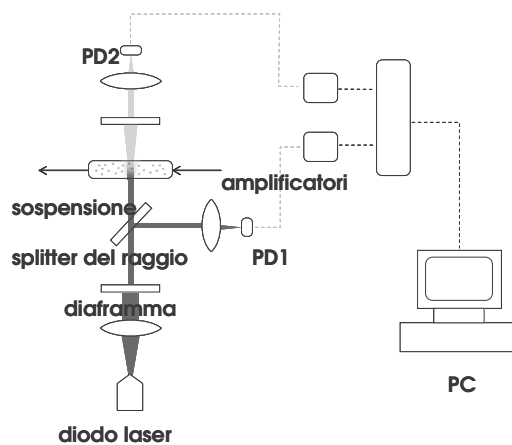


Fig. 8.4: Lo schema del turbidimetro sviluppato da Bravi e Chianese.

9 I CRISTALLIZZATORI INDUSTRIALI

I campi di applicazione della cristallizzazione industriale spaziano dalla produzione di *chemicals* di base, quali il solfato di potassio e di ammonio, a quella di specialità ad alto valore aggiunto come i principi attivi farmaceutici. Appare evidente che le esigenze produttive siano altrettanto varie, così come le caratteristiche impiantistiche dei cristallizzatori. In particolare l'industria farmaceutica, date le esigue produttività richieste e l'alto valore aggiunto dei prodotti, si avvale in prevalenza di cristallizzatori batch muniti di strumentazione sofisticata e costosa, nei quali le condizioni operative possono essere regolate con estrema precisione. In questo modo lo stesso cristallizzatore può essere utilizzato nella produzione di differenti specialità. Per contro l'industria chimica di base utilizza in genere apparecchi dedicati, di preferenza operanti in continuo, nei quali il costo della strumentazione deve essere spesso contenuto.

Un secondo aspetto da tenere presente è che le caratteristiche costruttive dei cristallizzatori sono spesso legate alle società che costruiscono e commercializzano gli apparecchi: infatti spesso si identifica con il nome della società non solo il produttore, ma anche il tipo di apparecchio, come nel caso dei cristallizzatori *Swenson* e *Oslo*. Le soluzioni impiantistiche adottate sono spesso frutto dell'esperienza delle singole società.

Il quadro tracciato chiarisce come sia difficile parlare di cristallizzatori industriali in linea generale. Tuttavia si possono definire le linee guida che sono alla base delle differenti soluzioni impiantistiche adottate.

Un'esigenza che accomuna praticamente tutti i cristallizzatori industriali è la necessità di agitare la sospensione per evitare depositi e agglomerazione dei cristalli prodotti. Il sistema di mescolamento costituisce un punto critico nella progettazione dei cristallizzatori, in quanto bisogna evitare un'eccessiva frantumazione dei cristalli.

Quando le sospensioni sono particolarmente viscosi, circostanza che si verifica frequentemente nell'industria alimentare, si adottano di preferenza cristallizzatori ad asse orizzontale, continui o discontinui. Nel caso di apparecchi continui, il dispositivo di mescolamento è spesso del tipo a coclea e ha anche la funzione di movimentare la sospensione all'interno dell'apparecchio. Per le sospensioni non troppo viscosi i cristallizzatori ad asse verticale sono di gran lunga i più comunemente adottati. Questi apparecchi sono dotati quasi sempre di fondo conico, per facilitare lo svuotamento dell'apparecchiatura (vedi fig. 9.1). L'agitatore è generalmente del tipo a elica marina, per favorire il mescolamento assiale. Spesso la circolazione assiale è convogliata per mezzo di un cilindro che circonda l'elica, come mostrato in fig. 9.2: in questo caso il cristallizzatore viene definito del tipo DT (*draft tube*); è, inoltre, piuttosto comune l'adozione di deflettori verticali che limitano la circolazione rotatoria intorno all'asse.

Quando la sovrassaturazione viene indotta per evaporazione del solvente o per raffreddamento bisogna dotare il cristallizzatore di un apparato per lo scambio termico: fanno eccezione, ovviamente, i rari casi in cui viene adottata l'evaporazione adiabatica. Analogamente a quanto avviene per i reattori a mescolamento, il dispositivo di scambio può essere costituito da una camicia esterna, da un serpentino all'interno del cristallizzatore ovvero da un circuito esterno con scambiatore di calore, a seconda dell'entità dello scambio

termico che è necessario realizzare. Nel caso in cui viene adottato il serpentino interno, questo viene sagomato come mostrato in fig. 9.2, in modo da funzionare anche da *draft tube*. Quando viene adottato un circuito di scambio termico esterno, la circolazione della sospensione può essere anche sfruttata per garantire il mescolamento all'interno del cristallizzatore (cristallizzatore a circolazione forzata): nelle figg. 9.3 e 9.4 sono raffigurati i circuiti di scambio termico e mescolamento rispettivamente per i cristallizzatori di tipo a raffreddamento e evaporativo.

Quando il circuito esterno non viene utilizzato come dispositivo di mescolamento, è conveniente ridurre la presenza di cristalli, soprattutto di grandi dimensioni, nella corrente che viene ricircolata. A tal fine si crea una zona di sedimentazione anulare vicino alla parete del cristallizzatore da cui effettuare il prelievo (vedi fig. 9.5). In questo caso il circuito può anche avere la funzione di ridurre la percentuale di fini nel prodotto: infatti i cristalli più piccoli vengono trascinati dalla corrente prelevata e possono essere disciolti nel circuito esterno.

Infine nella figura 9.6 è rappresentato un cristallizzatore nel quale avviene una classificazione del prodotto. Il dispositivo che consente la classificazione è detto *elutriation leg*: la corrente che proviene dal circuito esterno attraversa questo dispositivo dal basso verso l'alto, consentendo solo ai cristalli più grandi di raggiungere la zona di prelievo del prodotto.

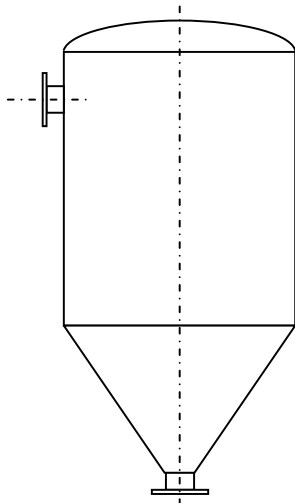


Fig. 9.1: Cristallizzatore ad asse verticale

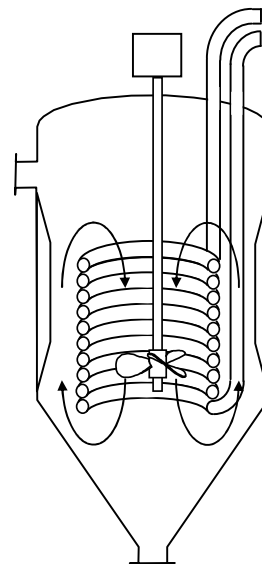


Fig 9.2: Cristallizzatore con serpentino interno funzionante da *draft tube*

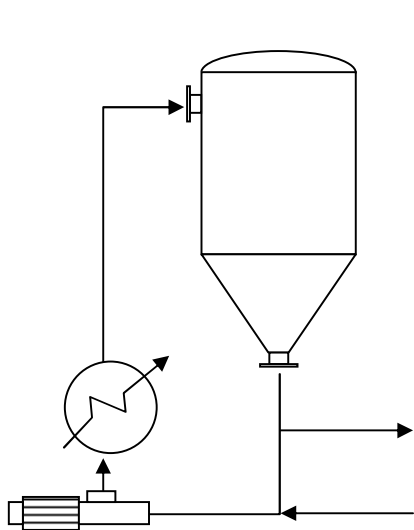


Fig. 9.3: Cristallizzatore per raffreddamento a circolazione forzata

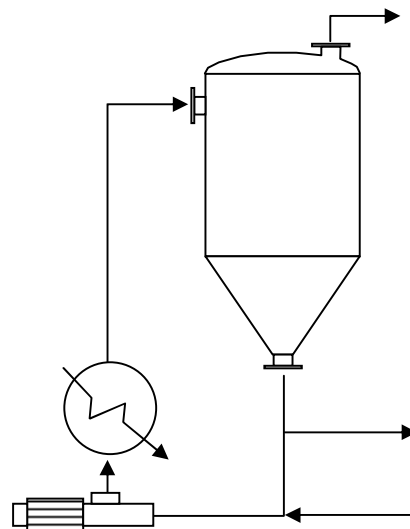


Fig 9.4: Cristallizzatore per evaporazione a circolazione forzata

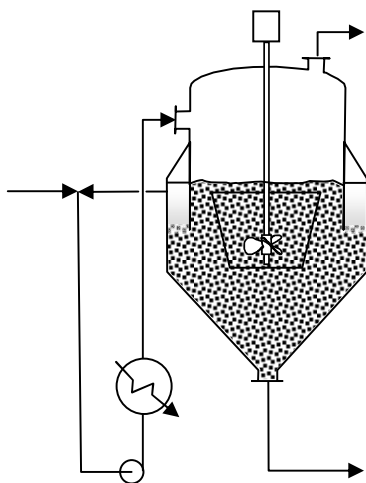


Fig. 9.5: Cristallizzatore per evaporazione di tipo DBT

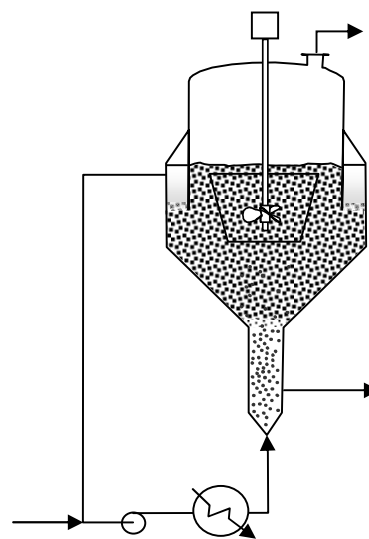
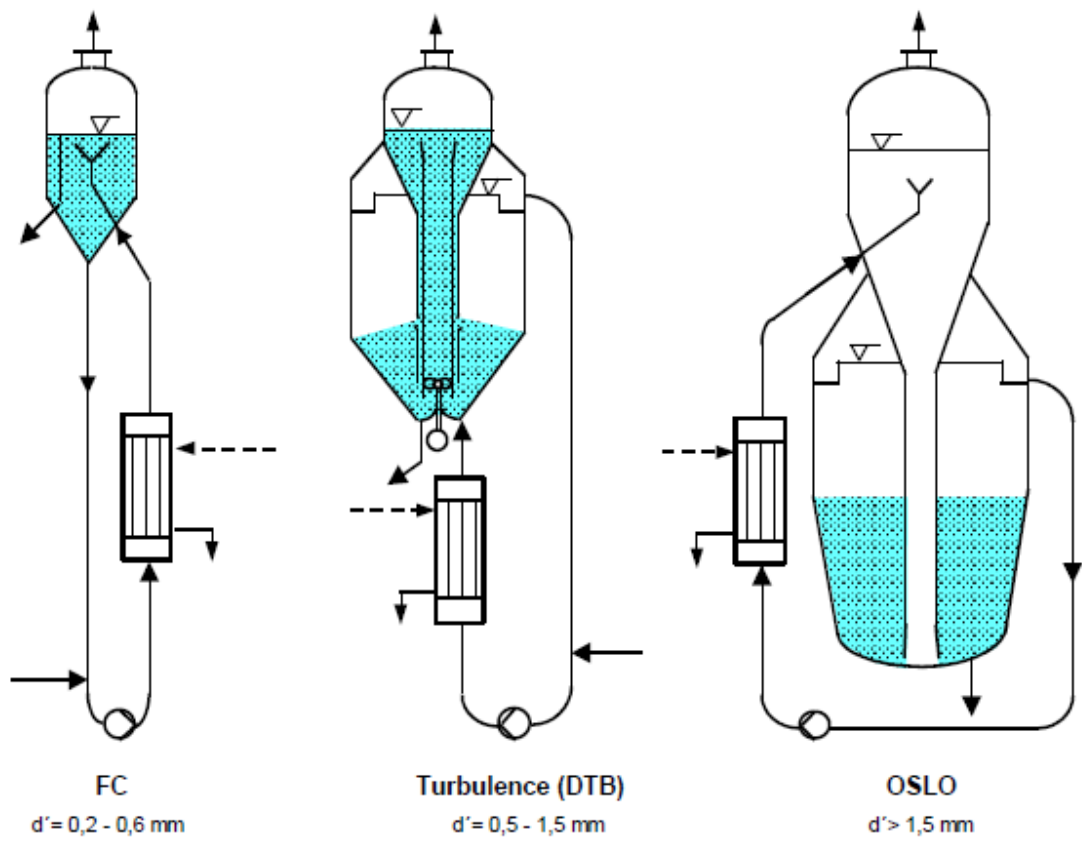


Fig. 9.6: cristallizzatore per evaporazione con *elutriation leg*



Cristallizzatori industriali :
a circolazione forzata (sinistra), DTB (al centro) ed Oslo (a destra)