

KRISTALIZACIJA

- Sastoji se u **izdvajanju čvrste faze** koja se **nalazi u tekućem stanju** tj. u izdvajanju čvrste otopljene tvari iz otopine
- To je jedan od najvažnijih načina dobivanja čvrstih tvari **u čistom obliku**
- Kristali su čvrsta, kemijski homogena tijela, koja imaju pravilan oblik
- U tehnologiji se raznovrsni oblici kristala koriste za dobivanje tvari u obliku kristala određenog oblika, boje i svojstava

- Veliki utjecaj na navedene parametre ima **temperatura kristalizacije**, zatim **proces hidratacije**
- Poseban oblik i vrsta kristala su **kristalohidrati** (npr. kuhinjska sol) koji imaju određenu napetost para (Glauberova sol)
- Za proces kristalizacije veoma je važna **koncentracija otopljene tvari** u otopini
- Tako otopina koja sadrži maksimalnu količinu otopljene tvari naziva se **zasićena otopina**

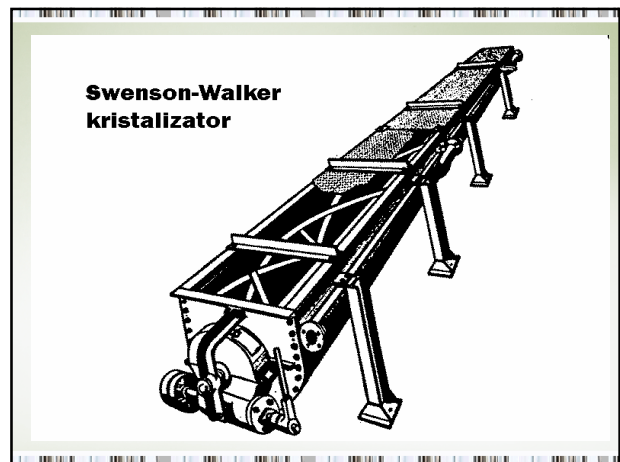
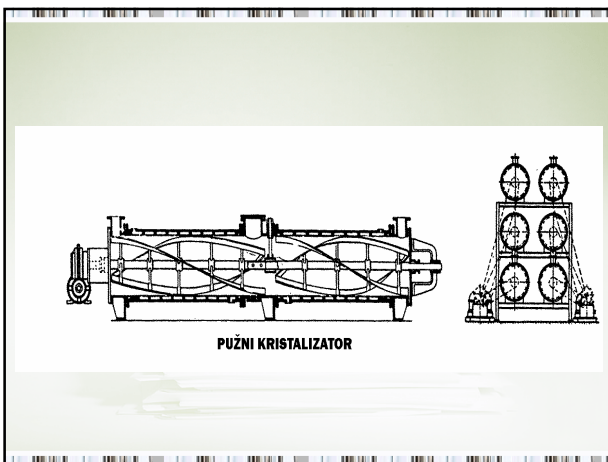
- Ako se npr. snižuje temperatura otopine hlađenjem ili ako se udaljuje iz otopine dio otapala ishlapljivanjem ili otoparavanjem, narušava se faza ravnoteže uslijed čega otopina postaje **prezasićena**
- Dio otopljene tvari prelazi u čvrstu fazu, formirajući kristale određene strukture
- Za dobivanje kristala treba se pomaknuti ravnotežna faza (otopina treba biti prezasićena)
- Kod toga je potrebno da dolazi do stvaranja najsitnijih **kristalnih jezgri – centara** iz kojih nastaju kristali određene veličine (kontrolirano stvaranje veličina kristala)

- Proces kristalizacije dijelimo na:
 1. Stvaranje jezgri uslijed narušavanja ravnoteže faza
 2. Rast nastalih jezgri u otopini
- Za stvaranje velikog broja jezgara pogoduje brzo hlađenje, energično miješanje, visoka temperatura i mala molekularna težina otopljene tvari
- **Mali broj jezgri daju krupne kristale, a obrnuto se dobivaju sitni kristali** (pločastog ili igličastog oblika)
- **Prijenos tvari** potrebnih za rast kristala u nepomičnoj sredini nastaje **uslijed difuzijskih i konvekcijskih struja** nastalih u otopini u isto vrijeme sa rastom kristala

METODE KRISTALIZACIJE I UREĐAJI

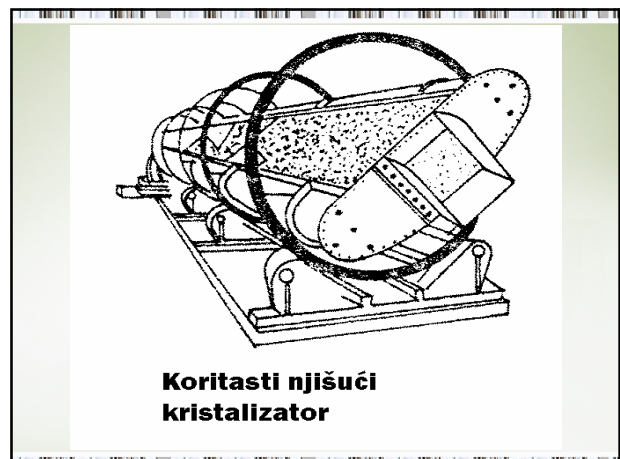
1. **Kristalizacija sa uklanjanjem jednog dijela otopala**
2. **Kristalizacija bez uklanjanja otopala**
 - **Kontinuirana i diskontinuirana**
 - **KONTINUIRANA** – rašireniji tip, veliki uređaji, ali bolja homogenizacija
 - **DISKONTINUIRANA** – u velikim uređajima, veliki utrošak ručnog rada, kristalni oblik nije uvijek homogen
 - **ADI) a) otparavanje sa kristalizacijom**
 - b) kristalizacija sa zračnim hlađenjem
 - c) vakuum kristalizacija

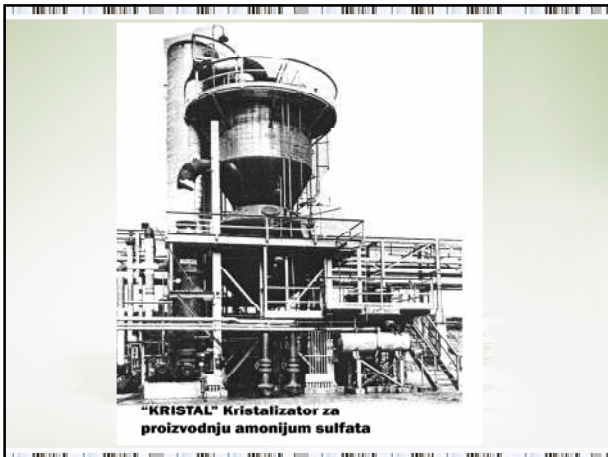
- **Otparavanje (ishlapljivanje) se vrši kod atmosferskog tlaka, dugo traje (za kristalizaciju soli iz morske vode u solanama – veliki bazeni**
 - **Za bržu kristalizaciju treba skratiti put prema centrima kristalizacije ili intenzivnim miješanjem ostvariti brzo strujanje otopine**
- PUŽNI KRISTALIZATOR**
- **Horizontalno korito sa miješalicom (preko zupčanika)**
 - **Mješalica rotira 2 o/min.**
 - **Prirodno hlađenje otopine**
 - **Radi miješanja kristalizacija je 6-7 puta brža**



NJIHAJUĆI KONTINUIRANI KRISTALIZATOR

- **Plitko otvoreno korito (pod kutem na valjcima) i neprekidno se njiše**
- BUBNJASTI KONTINUIRANI ROTIRAJUĆI KRISTALIZATOR**
- **Cilindrični bubanj koji se oslanja na dva para rotirajućih potpornih valjaka**
 - **Za smanjenje topline (gubici) sa vanjske strane stavlja se sloj izolacije**
 - **Za sprečavanje ljepljenja kristala za stijenke služe parne cijevi**
 - **Nad otopinom se pomoću ventilatora propušta struja zraka koja odnosi pare otopala**



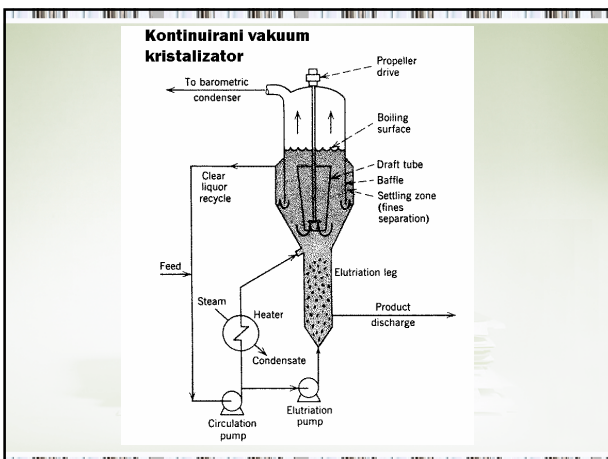
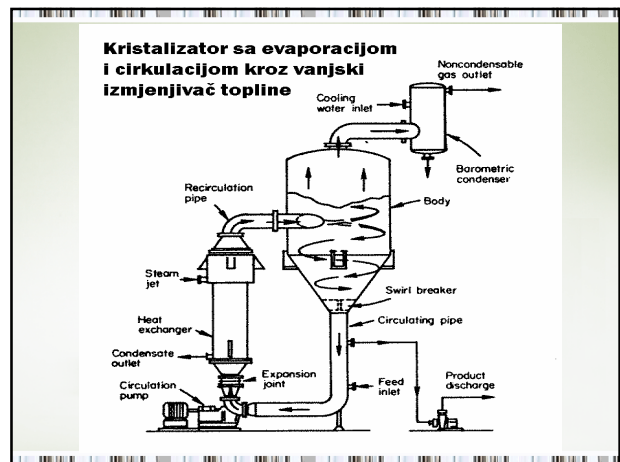


DISKONTINUIRANI VAKUUM KRISTALIZATOR

- **Princip vakuum hlađenja:** otopina se smjesti u zatvoreni aparat i ako se u njemu stvori vakuum, uslijed samo hlađenja, otopina se hladi do temperature koja odgovara napetosti para nad otopinom
- Kotao sa mješalicom sa spojenom parno-mlaznom vakuum pumpom (ejektor) i glavni kondenzator
- Za odsisavanje zraka iz kondenzatora služi pomoćni trostepeni agregat koji se sastoji od 3 ejektora i kondenzatora
- Po potrošnji energije za stvaranje vakuuma, ekonomičniji su višestepeni vakuum kristalizatori

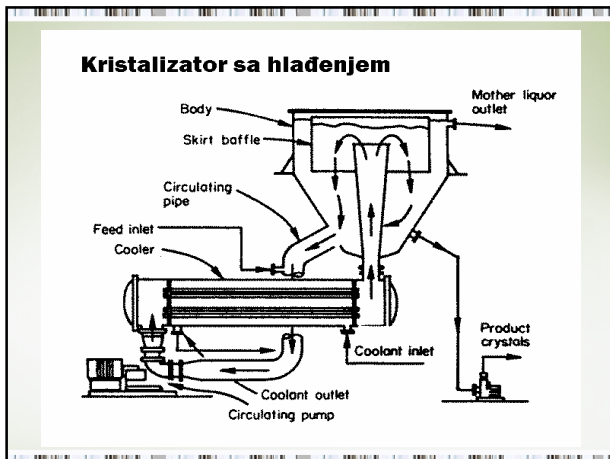
VAKUUM KRISTALIZATORI SA PRINUDNOM CIRKULACIJOM OTOPINE

- Vrela otopina ulazi u otparivač, hladi se samo-isparavanjem i djelomično kristalizira
- Otopina i kristali prebacuju se iz jednog u drugi otparivač pomoću centrifugalne pumpe, i obrnuto
- Kristalizacija bez udaljavanja (uklanjanja) otapala koristi se za formiranje velikih spojenih segregata



KONTINUIRANI ROTIRAJUĆI KRISTALIZATORI SA UNUTARNJIM VODENIM HLAĐENJEM

- Služe za kristalizaciju otopljenih produkata
- Željezni bubanj rotira unutar nepomičnog čeličnog bubnja manjeg promjera
- Rashladna voda je unutar vanjskog bubnja i giba se u prstenastom prostoru između bubnjeva
- Voda struji po kanalima kroz gornji dio unutarnjeg bubnja
- Otopljeni produkt ulazi u korito sa parnim zagrijavanjem i kristalizira se u finom sloju na vanjskoj površini rotirajućeg bubnja
- Kristali se skidaju sa bubnja pomoću noža



- **Kapacitet ovisi o:**
 1. dužini bubnja,
 2. stupnju uranjanja u tekućinu,
 3. svojstvu tekućine,
 4. temperaturi skrućivanja tekućine,
 5. temperaturi rashladne vode
- **Manja temperatura – manji kapacitet (rashladna voda oduzima manju količinu topline otopini)**
- **Prezasićena otopina ima 2 stadija:**
 1. *Metastabilni stadij (rast kristala)*
 2. *Labilni stadij (stavranje centra kristalizacije)*

- KONTINUIRANI KRISTALIZATOR**
- *Otopina se prezasićuje u jednom dijelu aparata, a kristalizacija se odvija u drugom*
 - *Otopina ulazi u uređaj po cijevi u hladionik gdje se prezasićuje do metastabilnog stanja, a cirkulacijskim pumpama se odvodi po cijevi u posudu gdje se izlučuju kristali i odvajaju u separatorima*

- BILANCA MATERIJALA**
- $$G_1 = G_2 + G_{kr} + W$$
- G_1, G_2, G_{kr} = težina početne otopine, matičnog luga i kristala (kg)
- W = težina ishlapljenog otapala
- KOLIČINA IZDVOJENIH KRISTALA**
- $$G_{kr} = \frac{G_1(B_1 - B_2) - WB_2}{B_{kr} - B_2}$$
- B_1, B_2 = koncentracija početne otopine i matičnog luga u težinskim udjelima
- B_{kr} = odnos molekularnih težina otopljene tvari i kristalohidrata

- TOPLINSKA BILANCA**
1. **Toplina unesena sa početnom otopinom**

$$Q_1 = G_1 c_1 t_1 \text{ (KJ)}$$

c_1 = srednja specifična toplina polazne otopine (KJ/kgK)

t_1 = temperatura polazne otopine ($^{\circ}\text{C}$) ili (K)
 2. **Toplina stvaranja kristala**

$$q = q_C - q_A = n q_B$$

n = količina molova hidratne vode na 1 mol tvari koja se kristalizira

$q_{A,B,C}$ = toplina formiranja kristala iz otopljene tvari (KJ/kg mol)