



References:

1. *Nicholas P. Chohey, "Handbook of Chemical Engineering Calculations". 1994. TP149.H28, Chapter 10, Crystallization.*
2. *McKetta Jr, John J., ed. Encyclopedia of Chemical Processing and Design: "Crystallization", Nucleation,.CRC press, 1998.*
3. *Mullin, John William. Crystallization. Elsevier, 2001.*
4. *Green, Don W., and Robert H. Perry. Perry's Chemical Engineers' Handbook/edición Don W. Green y Robert H. Perry. No. C 660.28 P47 2008. 2019.*



توزیع نمره:

هوم ورک: ۱ نمره

امتحان میان ترم: ۶-۵ نمره

امتحان نهایی: ۱۰-۱۱ نمره

پروژه : ۳ نمره - گروه های دو نفره



تعریف معادلات اصلی و کمکی:

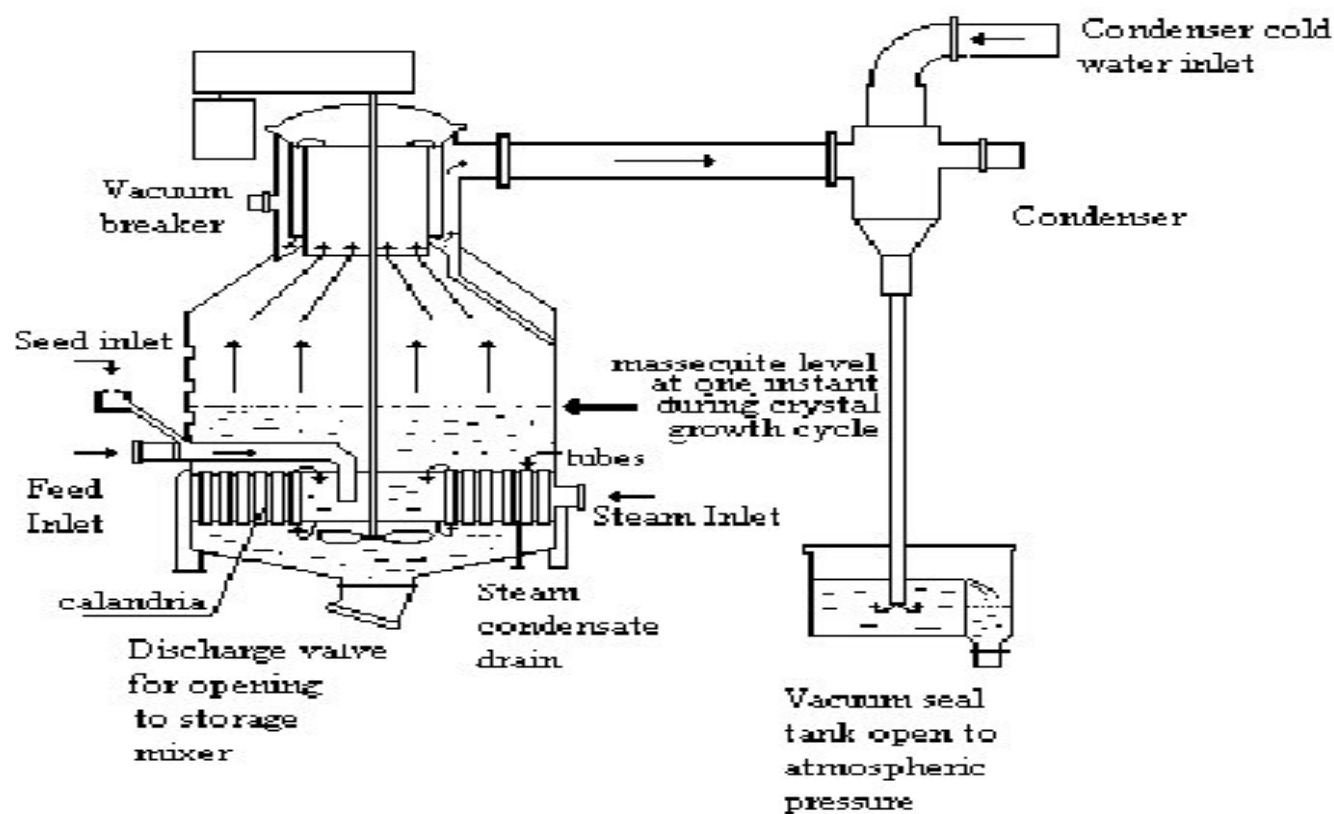
معادلات اصلی (*Main Equations*) به طبیعت ماده بستگی ندارند مانند موازنه جرم، حرارت (انرژی) و مومنتم باید برای آنها برقرار باشد. در بحث کریستالیزاسیون، موازنه جمعیتی باید همزمان با موازنه جرم حل شود.

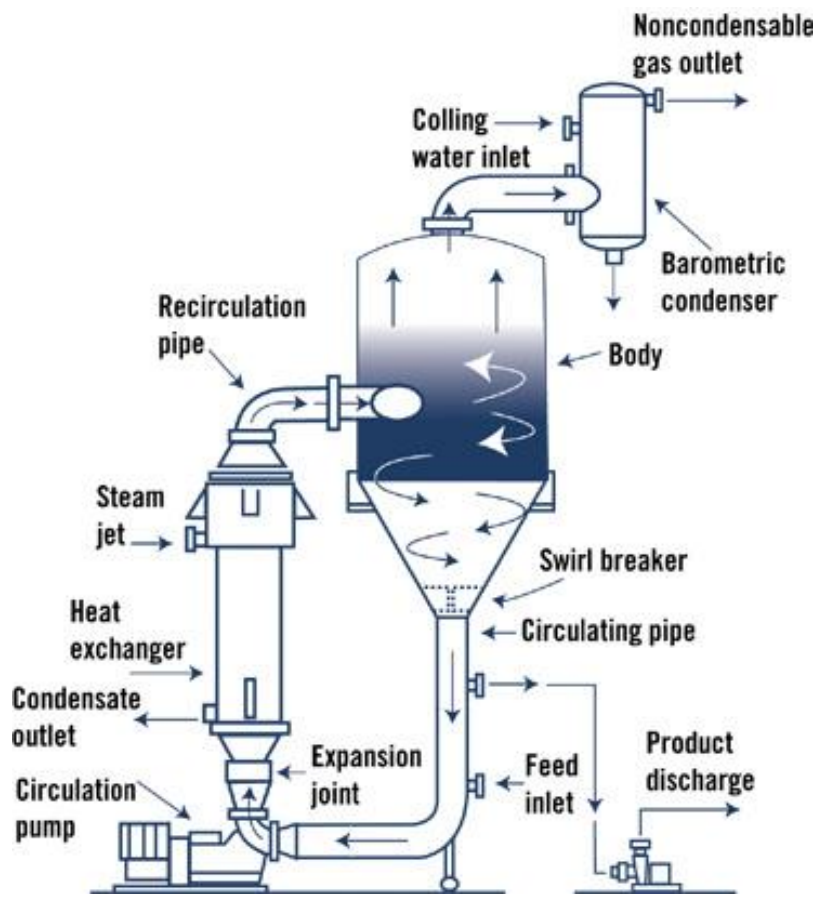
معادلات کمکی (*Auxiliary Equations*)، معادلاتی هستند که به طبیعت ماده بستگی دارند. به عنوان مثال *EOS*، معادلات رئولوژیکی، فوریه، فیک و ... از این دسته معادلات می باشند.

دو نمونه از محصولات که از طریق کریستالیزاسیون تهیه می شوند، نمک طبعی و شکر می باشد. دستگاه های مورد استفاده برای تهیه آنها متفاوت است.



مراحل تولید شکر





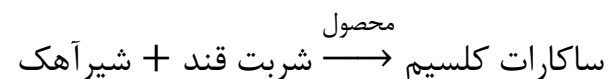
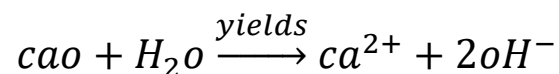
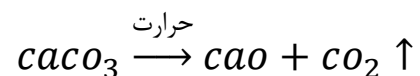


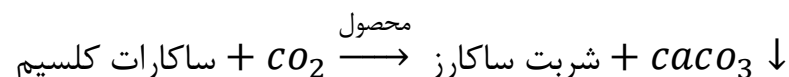
۱- شستشوی چغندر و خرد کردن (*Flaked*)

۲- انحلال گلوکز در آب گرم

۳- رنگ بری با شیر آهک

واکنش کلسیناسیون :





۴-رنگ بری با پودر استخوان

۵-رنگ بری با کربن فعال

۶-سفید کردن با مواد شیمیایی

۷-تغلیظ با تبخیر کننده های سه مرحله ای برای تولید محلول فوق اشباع

۸-تولید کریستال با کریستالیزور با افزودن پودر خاک قند. (*Seeded crystallization*)

۹-جداسازی شکر با دستگاه سانتریفوژ



۱۰- خشک کردن

۱۱- دانه بندی

۱۲- بسته بندی

در این جا از اجکتور به منظور افزایش راندمان حرارتی استفاده می شود.

به دلیل استفاده از پمپ *Forced circulation crystalizer* نامیده می شود. ویژگی های *Fcc* عبارت اند از :

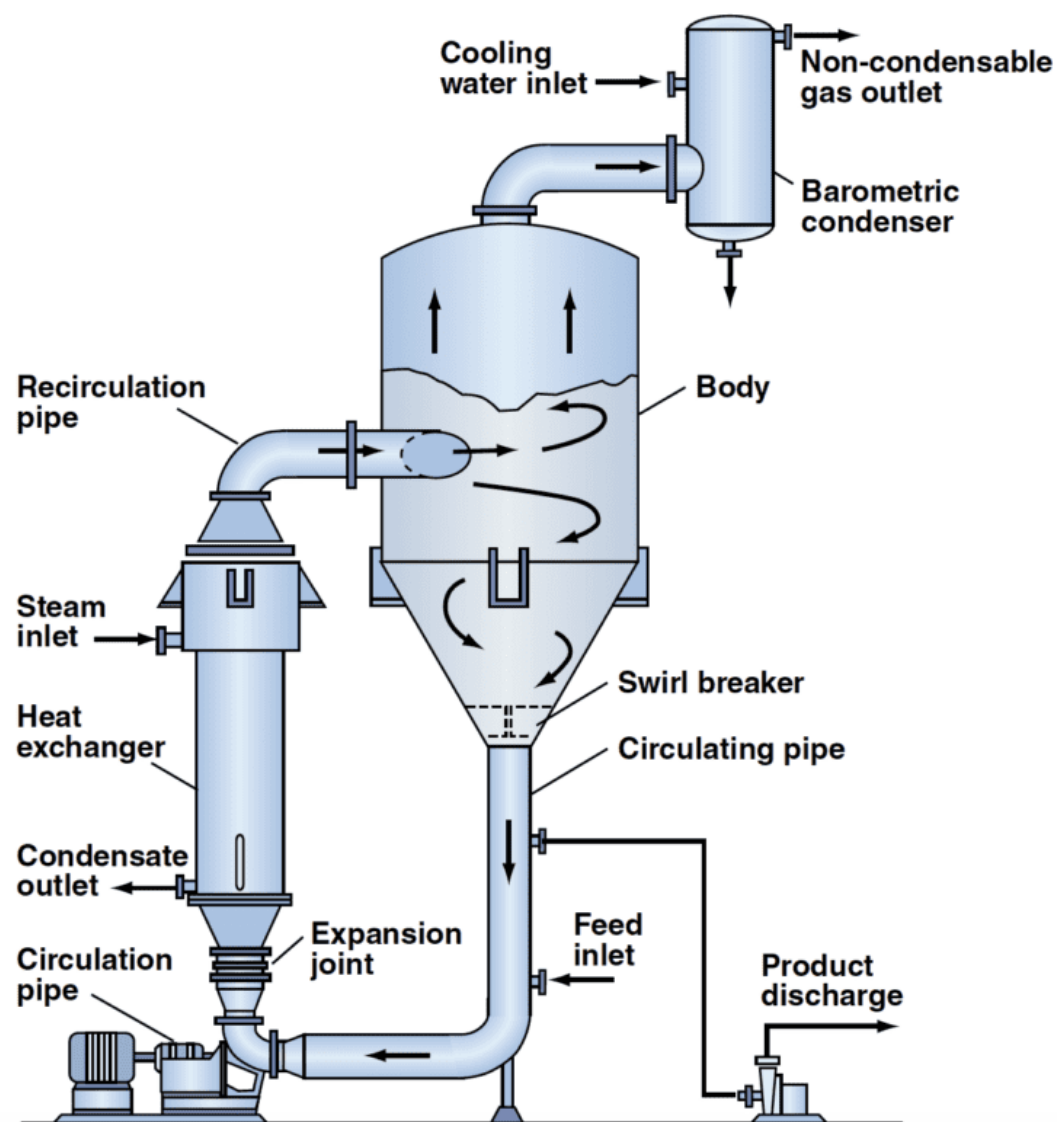
- اختلاط در کریستالیزور با جریان برگشتی انجام می شود.
- جریان برگشتی به صورت مماسی و با سرعت زیاد وارد کریستالیزور می شود.
- در *Fcc* هدف از جریان برگشتی هم اختلاط و هم انتقال حرارت می باشد.



- هم به صورت تبریدی وهم به صورت تبخیری استفاده می شود.
- بعد از پمپ فشار زیاد است و دما به واسطه عبور سیال از مبدل حرارتی افزایش می یابد. بالا بودن فشار از تبخیر حلال جلوگیری می کند.
- کریستالیزاسیون در مبدل رخ نمی دهد.
- تشکیل بخار یا کریستال و پوشش سطح حرارتی راندمان حرارتی را کاهش می دهد.
- ورود جریان به کریستالیزور به صورت مماسی است.
- خوراک قبل از پمپ وارد می شود.
- جریان ورودی به کریستالیزور، به منظور جلوگیری از تبخیر آنی جریان ورودی و تشکیل کریستال های ریز و عدم کنترل توزیع ذرات کریستال وارد محلول می شود نه فاز بخار.
- هرچه اختلاط در داخل کریستالیزور بیشتر و به دنبال آن دما و غلظت یکنواخت تر باشد، بهتر است.
- ایجاد خلاء در کریستالیزور راندمان را بالا می برد.(این کار با استفاده از اجکتور و یا قرار دادن پمپ خلاء در خروجی بدست می آید)
- اگر بعد از اجکتور از یک کندانسور مانند *Baromatic condensor* استفاده شود ، در واقع همه بخار مایع می شود.



- در مخازن همزن دار به دلیل وجود مشکل آب بندی، به ندرت از این میکسر استفاده می شود. برای آب بندی آن از کاسه نمد و یا *mechanical seal* استفاده می گردد.
- مزیت کریستالیزور در گردش اجباری، عدم وجود مشکل آب بندی است.





Crystallizers

Crystallizers are used in industry to achieve liquid-solid separation. They are an important piece of chemical processing equipment because they are capable of generating **high purity products** with a **relatively low energy input.**

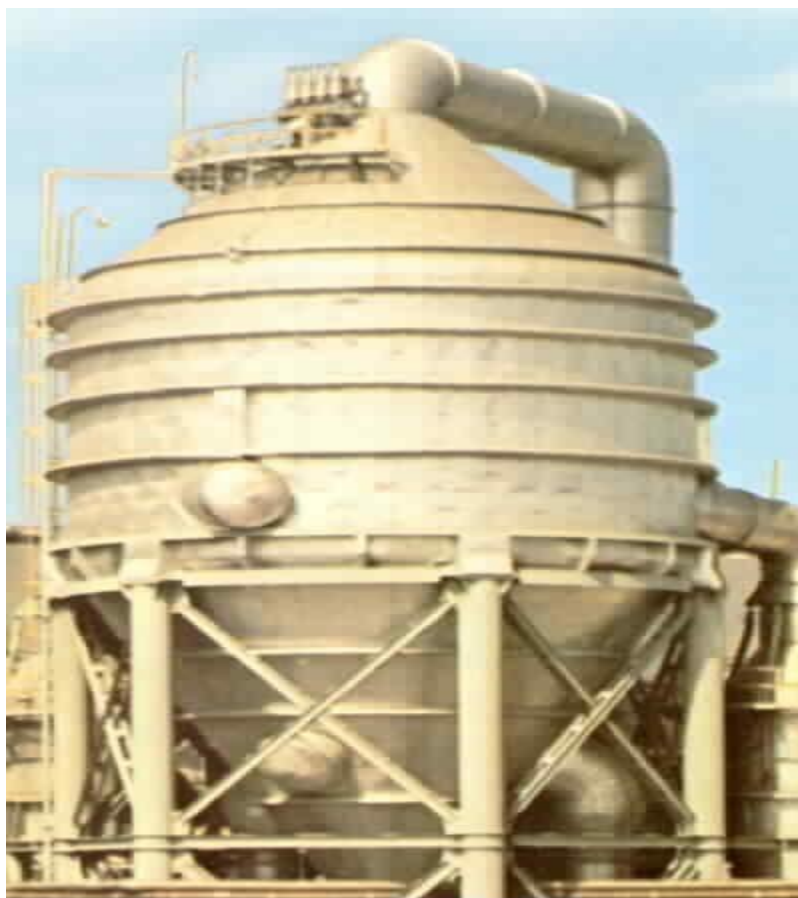


(Copyright GEA Process Engineering Inc., Columbia, MD)



Forced-Circulation

Forced-circulation crystallization is the most widely used crystallization method in industry.



(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)



General Information

Forced-circulation crystallizers, such as the one shown below, are evaporative crystallizers. They create a super-saturated solution by evaporating the solvent of a saturated solution. The solute of this supersaturated solution then cools, forming crystals. These types of crystallizers are classified as mixed-suspension, mixed-product-removal (MSMPR) crystallizers. The key assumption of an MSMPR crystallizer is that the slurry is perfectly mixed and uniform throughout the system.



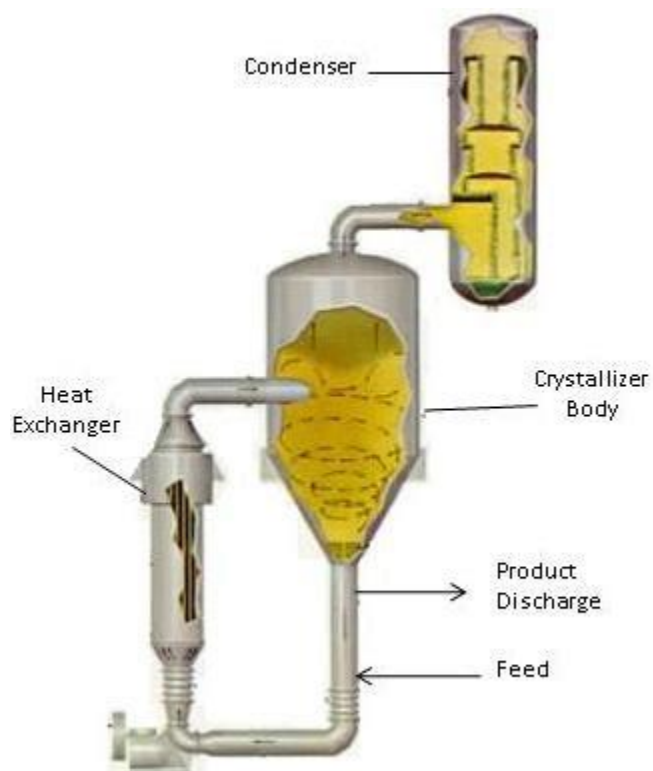
(Copyright Vobis LLC, Easton, PA)

Equipment Design

The feed slurry is first heated in a heat exchanger, then pumped to the main body of the crystallizer. Vaporization occurs at the top surface of the slurry, while nucleation occurs near the bottom of the



crystallizer body. The crystals are removed and vaporized solvent is condensed and returned to the crystallizer body.



(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)



There are several adaptations that can be added to a forced-circulation crystallizer to help narrow the crystal size distribution. Options include baffling, a conical entrance, and an elutriation step. A conical entrance promotes more thorough mixing, which creates a more uniform slurry mixture. Baffling is used to remove fines from the mixture, so that they can be recirculated for further growth. Elutriation, like baffling, removes smaller particles from the slurry, except elutriation separates particles based on weight rather than size. Elutriation is the process of flowing air over particles. Lighter particles are picked up by the air stream, while heavier ones remain in place.

Usage Examples

Forced-circulation crystallizers are commonly used to produce salts and chemicals in industry. The forced-circulation crystallizer shown on the left is used to produce **sodium sulfate**, while that on the right is used in the agricultural industry.





(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

Forced-circulation crystallizers are often arranged in stages. The two-stage crystallizer shown below is used by an agricultural chemical company to evaporate phosphoric acid from a mixture and recover solids.



(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

Advantages

Disadvantages



- Least expensive type of crystallizer
- Large range of sizes available
- High rate of circulation reduces particle deposits on vessel walls
- Crystal size difficult to control

Draft Tube Baffle

Draft tube baffle crystallizers are used to control crystal size and characteristics.



(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)



General Information

Draft Tube Baffle (DTB) crystallizers, such as the one shown below, are used in applications in which excessive nucleation occurs. Small, unwanted crystals, called fines, are removed from larger particles using gravitational settling and recycled through the crystallizer again, resulting in maximum crystal recovery and larger crystals.



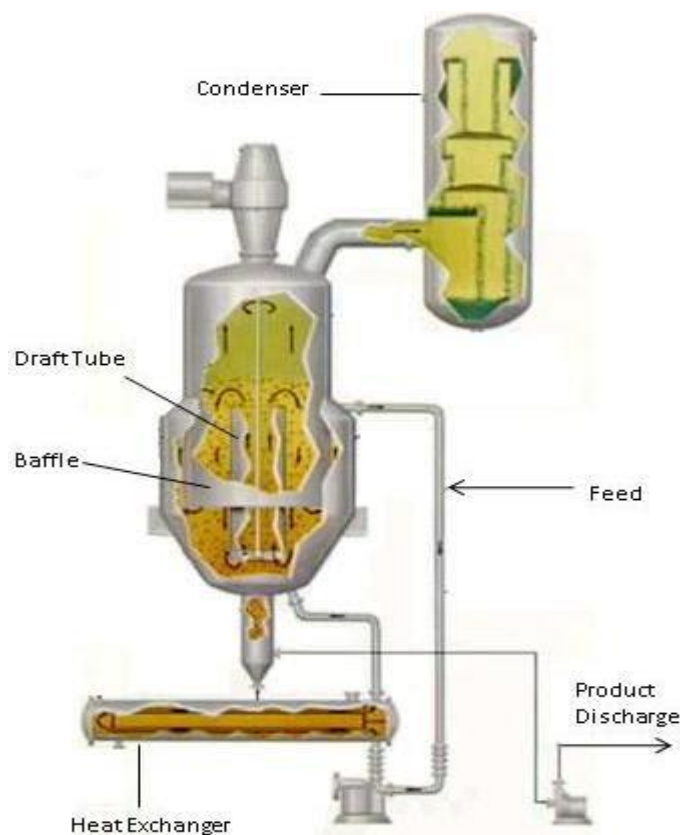
(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

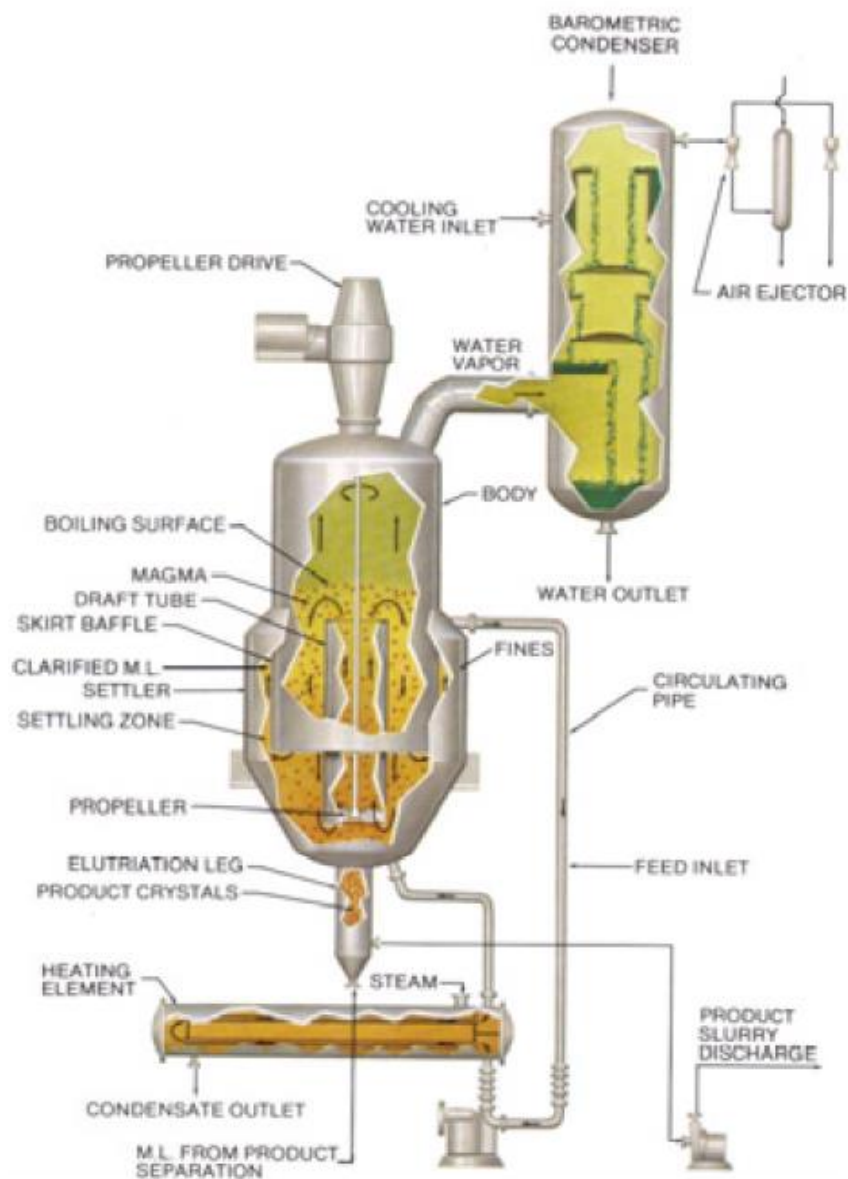
Equipment Design

DTB crystallizers have two distinct volumes. In the baffled region gravitational settling separates larger crystals from fines. The larger crystals settle between the baffle and draft tube, as shown below, and are removed in the product slurry, while



the fines are recirculated after being redissolved in a heat exchanger. The evaporated solvent is then condensed, cooled, and returned to the region of active crystallization.







(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

DTB crystallizers typically have circulation rates of 1 to 4 times/min and a total residence time of 4 to 6 hours.

Usage Examples

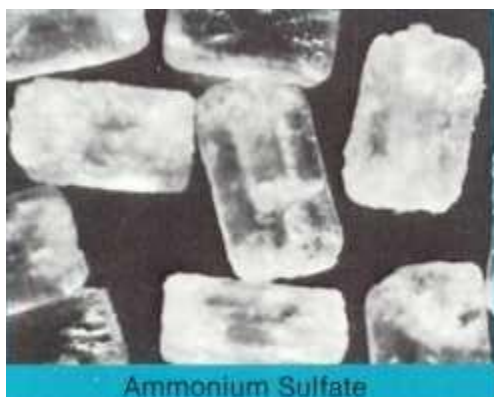
The two DTB crystallizers shown below are used to produce **ammonium sulfate**. DTB crystallizers are also used for the purification of organic compounds as well as the production of salts.



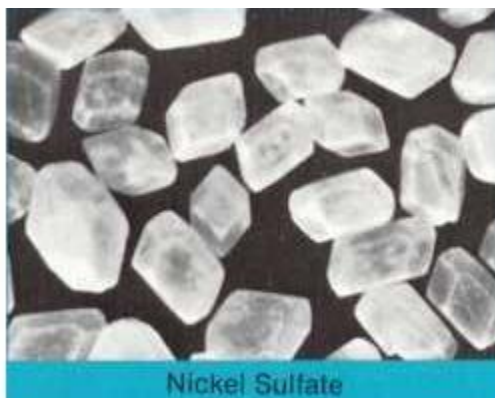


(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

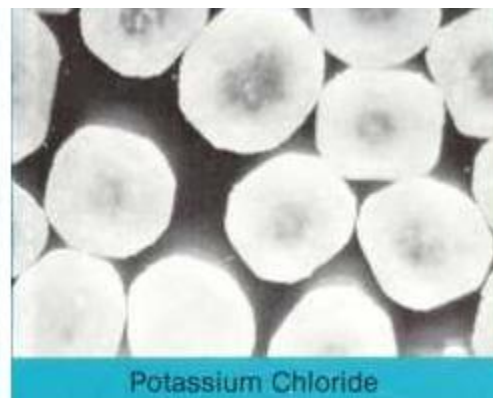
Examples of crystals that are formed using a DTB crystallizer are shown below.



Ammonium Sulfate



Nickel Sulfate



Potassium Chloride

(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

Advantages

Disadvantages

- Crystal size easy to control
- Economic due to recyclability of fines
- More energy efficient than forced-circulation crystallizers
- Frequent flushings required to minimize deposits on the crystallizer wall
- Cannot effectively handle a high density slurry

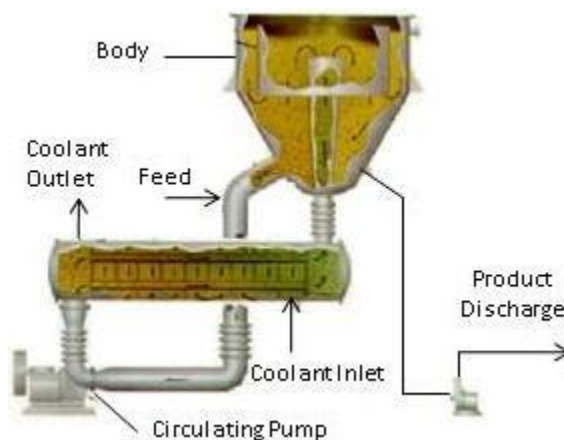
Surface-Cooled



General Information/Equipment Design

Surface-cooled crystallizers combine a draft tube baffle crystallizer body with a heat exchanger. Slurry is drawn from the crystallizer body and then cooled before being pumped back into the crystallizer body.

Crystallizers such as these are the most useful for operations in which the solution's boiling point is extremely high, or when such low temperatures are required that evaporation by vacuum is not possible.



(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

Usage Examples



Surface-cooled crystallizers such as the one shown here are used to produce **sodium chloride from caustic solutions, sodium carbonate decahydrate from waste solutions, and sodium chlorate from sodium chloride saturated solutions.**



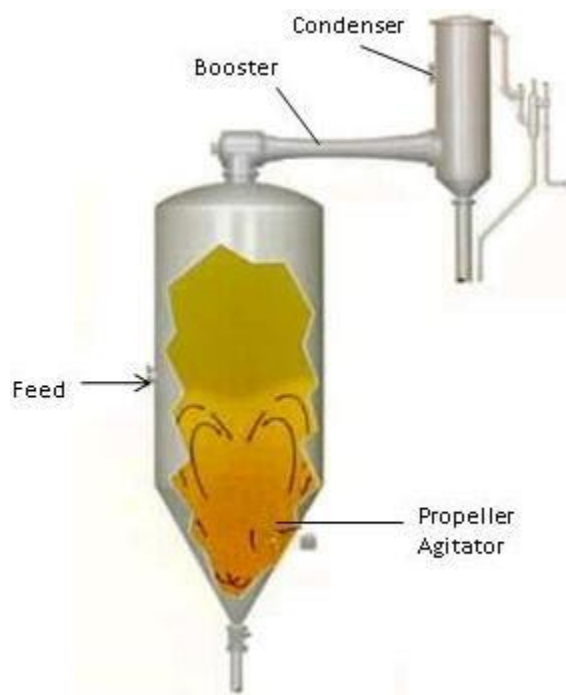


(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

Batch Vacuum

General Information/Equipment Design

Vacuum crystallizers use a condenser with a booster to maintain a vacuum inside the crystallizer body. This vacuum makes it possible to generate a supersaturated solution when very low operating temperatures are needed. Vacuum crystallizers may be continuous or batch. The batch vacuum crystallizer is particularly useful when processing materials that tend to grow on the walls of continuous crystallization equipment.



(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

Usage Examples

The vacuum crystallizer shown below is used to produce **Glauber's Salt** at a mineral plant. The crystallizer body can be seen on the left, with the condenser and booster slightly above and to the right of it.



(Copyright Swenson Process Equipment, Inc., Harvey, IL)

Scraped Surface

General Information

Scraped surface crystallizers such as the one shown below are used as low energy, low cost means of crystallization for small scale operations. They are used primarily for the crystallization of melts .



(Copyright Armstrong Chemtec Group, West Chester, PA)

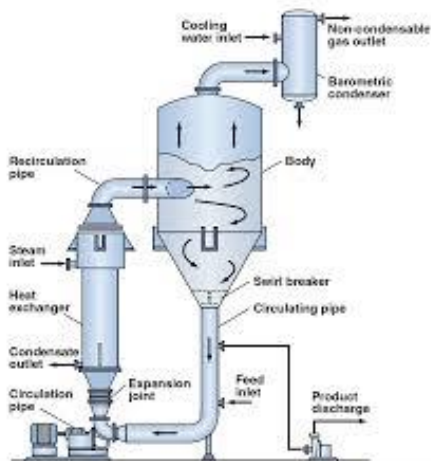
Equipment Design

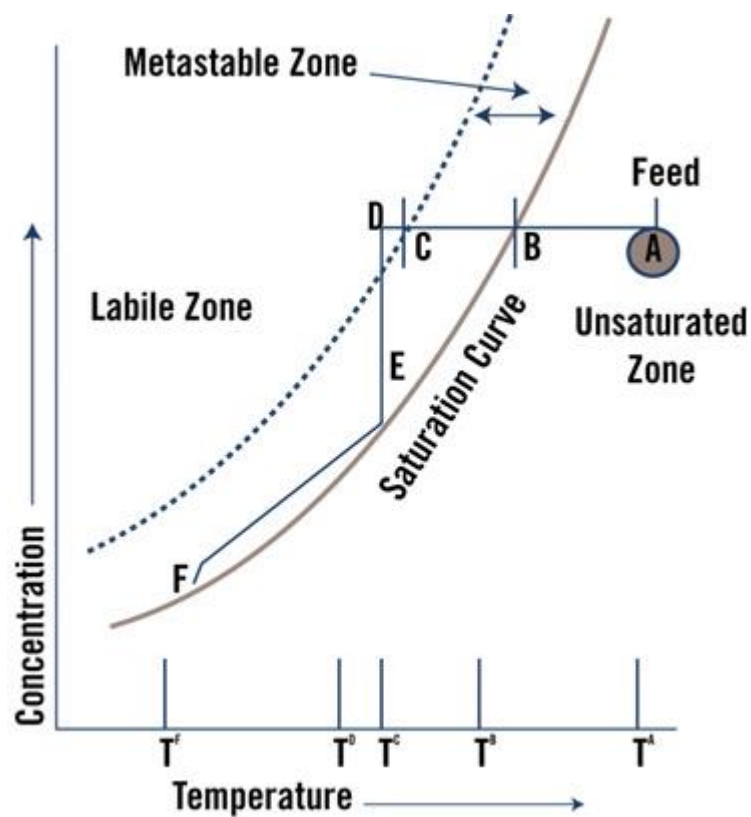


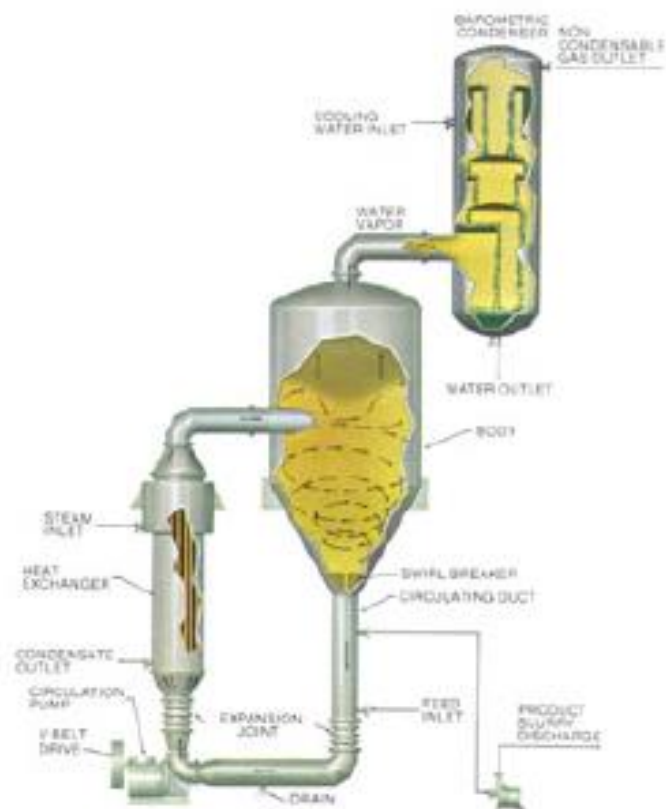
A scraped surface crystallizer consists of a jacketed pipe in which a cooling medium between the pipe wall and the jacket remove heat from the slurry, causing crystallization. Inside the pipe, large scrapers wipe the solid deposits from the wall to prevent build up. Scraped surface crystallizers are often grouped together in assemblies, as shown below.



(Copyright Armstrong Chemtec Group, West Chester, PA)







SWENSON Forced-Circulation Crystallizer



نمک:

➤ بازگشت سریع جریان باعث اختلاط مناسب در کریستالیزور می شود.

➤ پارامترهای مهم فرآیند :

➤ زمان اقامت $\tau = \frac{V}{Q}$

➤ P, T

➤ غلظت محلول و خلوص محصول

➤ انتخاب نوع کریستالیزور

➤ اثر مواد کمکی در کریستالیزاسیون



➤ شکل گیری کریستال

➤ سطح مبدل

مطلب مهم، تشکیل خودبخودی یا غیر خودبخودی کریستال ها و نیز بیشتر بودن غلظت در حالت اشباع است.

۱. از بین رفتن ذرات ریز (*fine destruction*)

۲. در نقطه *Meta stable* هسته زائی خودبخودی نداریم. اما در ناحیه *un stable* (ناپایدار) کریستالیزاسیون اتفاق می افتد.

۳. بعد از مبدل با افزایش دما حلالیت بیشتر شده و ذرات حل می شوند و روی سطح حرارتی رسوب نمی کنند.

۴. در مبدل تبخیر آب نمک به دلیل افزایش فشار توسط پمپ نداریم.

عوامل موثر بر شکل کریستال:



طبیعت ماده و شرایط عملیاتی از عوامل موثر بر شکل کریستال می باشد.

در نمک به سرعت به ناحیه هسته زائی خودبخودی *un stable* می رسیم ولی در شکر چنین نمی باشد. درمورد شکر، هسته زائی نداریم و تنها رشد کریستال را داریم. زیرا در مورد شکر فاصله منحنی اشباع و منحنی هسته زائی خودبخودی بسیار زیاد می باشد. در شکر افزایش دما سبب قهوه ای شدن و کربناته شدن آن می گردد.

توزیع اندازه کریستال ها: *Crystal Size Distribution*

طراحی کریستالیزور باید به نحوی انجام گیرد که به توزیع اندازه کریستال مورد نظر برسیم.

در سایت swenson.com می توان اطلاعات انواع کریستالیزورهای مختلف و کریستال های طراحی شده و فروخته شده را به دست آورد.

کریستالیزاسیون تبریدی: جداسازی اسانس نعناع از محلول آب + فنول



جداسازی مواد معدنی به روش *Fractional Crystallization*:

برای جداسازی چند ترکیب مختلف از کریستالیزورهای مختلف استفاده می‌شود.

جداسازی Kcl و $Nacl$ و H_2O و ماده معدنی که مخلوط Kcl و $Nacl$ در آن وجود دارد. فرایندهای مختلفی

برای جداسازی Kcl و $Nacl$ پیشنهاد می‌شود و می‌تواند ابتدا $Nacl$ و سپس Kcl را جدا شود.

در طراحی فرایند پیوسته باید توجه شود که تجمع نداشته باشیم و با قرار دادن $waste$ این مساله را کنترل کنیم.

با استفاده از تغییرات دما، دیاگرام فازی را رسم می‌کنیم و نمودار جریان را روی آن نشان می‌دهیم.

گرماهای تولید یک ماده شیمیایی:

➤ سیتیک شیمیایی واکنش

➤ دیاگرام فازی و رسم نمودارهای جریان



در کریستالیزاسیون علاوه بر جداسازی مواد مختلف و کاربرد آنها، موازنه جمعیتی (*Population balance*) نیز حائز اهمیت است تا بتوانیم دانه‌بندی مناسب با اندازه مطلوب داشته باشیم. موازنه جمعیتی در مباحث پلیمری و بایوراکتورو... حائز اهمیت است.

در سیستم‌های جامد، غالباً به جای مولاریته از مولالیت و یا درصد وزنی استفاده می‌شود. منحنی اشباع از ترمودینامیک به دست می‌آید.

ناحیه کریستال جامد از نظر سینتیکی به دو زیر ناحیه تقسیم می‌شود، ناحیه هسته‌زایی خودبه‌خودی و ناحیه رشد و *Meta stable*.

ناحیه بالای منحنی اشباع، ناحیه فوق اشباع *super saturation* است که یا جامد بصورت پایدار تولید می‌شود و یا فقط رشد داریم.

اگر هدف، کنترل دقیق *CSD* باشد، بهتر است در ناحیه *a* کریستالیزاسیون داشته باشیم.

$$\text{تعداد ذرات seed} = \frac{1 \text{ Kg}}{\frac{4}{3}\rho\pi r^3}$$

اگر هدف تولید ذرات ریز باشد و *CSD* مهم نباشد باید در ناحیه *b* کریستالیزاسیون انجام شود.

در تولید رنگها، توزیع اندازه بسیار ریز مورد نیاز است. در مصارف داروسازی، تولید کود شیمیایی، کاتالیست‌ها (باید با تخلخل بالا و سطح

تماس زیاد داشته باشند) و تهیه پودرهای ریز با ذرات بسیار ریز اهمیت پیدا می‌کند.



غلظت (w) می‌تواند $\frac{Kg \text{ solute}}{kg \text{ solvent}}$ و یا $\frac{grmole \text{ solute}}{1 kg \text{ solvent}}$ (مولالیت) باشد.

غلظت نقطه تعادل یا اشباع: w^*

$\Delta w = w - w^*$ *concentration driving force*

$s = \frac{w}{w^*}$ *supper saturation ratio*

$\sigma = s - 1 = \frac{\Delta w}{w^*}$ *Relative supper saturation*

حلالیت (Solubility):

هر گاه در دمای ثابت از جسمی به یک حلال بیفزائیم، غلظت آن جسم در محلول به تدریج افزایش می‌یابد. این افزایش اغلب تا میزان خاصی

ادامه می‌یابد و پس از آن افزایش بیشتر جسم اول در غلظت محلول تغییری ایجاد نمی‌کند بلکه این جسم تشکیل فاز دومی را خواهد داد. میزان



ماکزیمم غلظت به عواملی چون دما، فشار و ناخالصی‌های موجود در محیط بستگی دارد. در انحلال جامد در مایعات خالص تاثیر فشار معمولاً ناچیز است و بنابراین میزان ماکزیمم غلظت که به آن حلالیت (*Solubility*) نیز اطلاق می‌شود تنها به دما بستگی خواهد داشت.

فوق اشباع (*Supersaturation*):

گرچه نمی‌توان با افزایش جرمی به یک حلال هرگز به غلظتی بیش از میزان حلالیت دست یافت اما ممکن است در بعضی شرایط محلولی با غلظت بیش از میزان حلالیت را ایجاد نمود.

چنین محلولی را فوق اشباع (*Supersaturation*) می‌گویند. محلول فوق اشباع طبعاً پایدار نیست و تمایل دارد که غلظت خود را با خارج نمودن میزان اضافی از جسم حل شده به میزان اشباع (حلالیت) تقلیل دهد.



راه های ایجاد حالت فوق اشباع:

۱. *cooling crystalization* : کریستالیزاسیون ممکن است با تغییر دما صورت گیرد که در این صورت کریستالیزاسیون تبریدی نام دارد

و نیروی محرکه ΔT است. البته گاه ممکن است با افزایش دما، حلالیت کمتر شود. بنابراین کریستالیزاسیون، تبریدی نمی باشد.

۲. *evaporative crystalization* : چنانچه نیروی محرکه، غلظت باشد کریستالیزاسیون تبخیری داریم که با تبخیر، غلظت افزایش

می یابد.

۳. *vacume crystalization* : حال ممکن است کریستالیزاسیون تحت خلا انجام شود. بنابراین فشار کاهش می یابد(فشار نیروی محرکه

است). این کریستالیزورها، هم تبخیری وهم تبریدی هستند.

۴. *reactive crystalization* : در این حالت با واکنش شیمیایی سروکار داریم و با پیشرفت واکنش، کریستال تشکیل می شود.

۵. *salting – out* : با تغییر ترکیب حلال، تعادل فازی بهم می ریزد.



مثال: تزریق گاز متان به محلول. در این جا با افزودن گاز در فشار بالا، تعادل فازی بهم می‌ریزد.

هسته‌زائی (Nucleation) :

به هم پیوستن مولکول‌های فاز محلول تحت تاثیر جاذبه‌های بین مولکولی را هسته‌زائی می‌گویند. این پدیده ممکن است در حضور کریستال‌هائی از جنس هسته رخ دهد که در آن صورت هسته زائی را از نوع ثانویه نامگذاری می‌کنند و در غیر این صورت هسته زائی از نوع اولیه خواهد بود.

هسته‌زائی اولیه خود به دو دسته هموژن و هتروژن تقسیم می‌شود. در هسته‌زائی اولیه هموژن مولکول‌ها بدون استفاده از هیچ گونه سطح خارجی به یکدیگر می‌پیوندند و در هسته‌زائی هتروژن مولکول‌ها با استفاده از ذرات معلق خارجی در فاز محلول یا در دیواره کریستالیزور مجتمع گشته و ایجاد هسته می‌نمایند.



رشد کریستال (*Growth*):

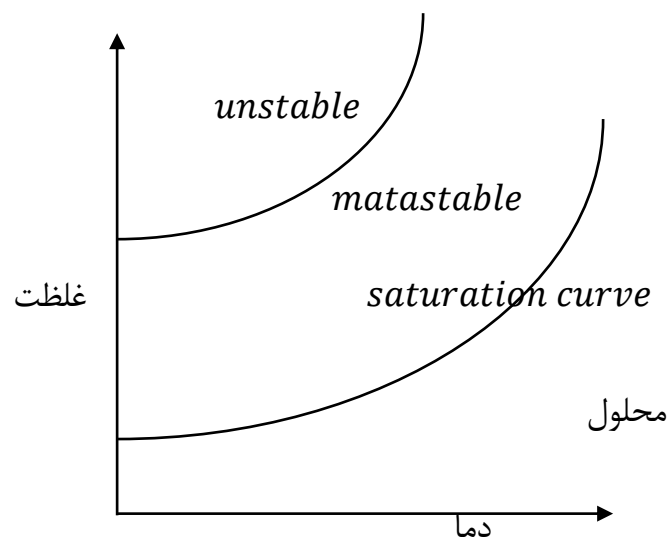
رسوب مولکول‌های ماده فوق اشباع بر روی کریستال‌هایی از آن ماده که در محیط وجود دارد منجر به بزرگ شدن کریستال‌ها یا پدیده رشد

می شود.

تقسیم‌بندی‌های ناحیه فوق اشباع:

ناحیه فوق اشباع توسط منحنی فوق اشباع به دو ناحیه شبه پایدار (*metastable*) و ناپایدار (*stable*) تقسیم می‌شود. در ناحیه شبه پایدار میزان فوق اشباعیت اجازه هسته‌زایی اولیه را نمی‌دهد و خروج مولکول‌های ماده فوق اشباع تنها به صورت رشد (رسوب بر روی کریستال‌هایی که در محیط موجودند) یا با مکانیسم هسته‌زایی ثانویه امکان پذیر است. در ناحیه ناپایدار امکان هسته‌زایی اولیه وجود دارد.

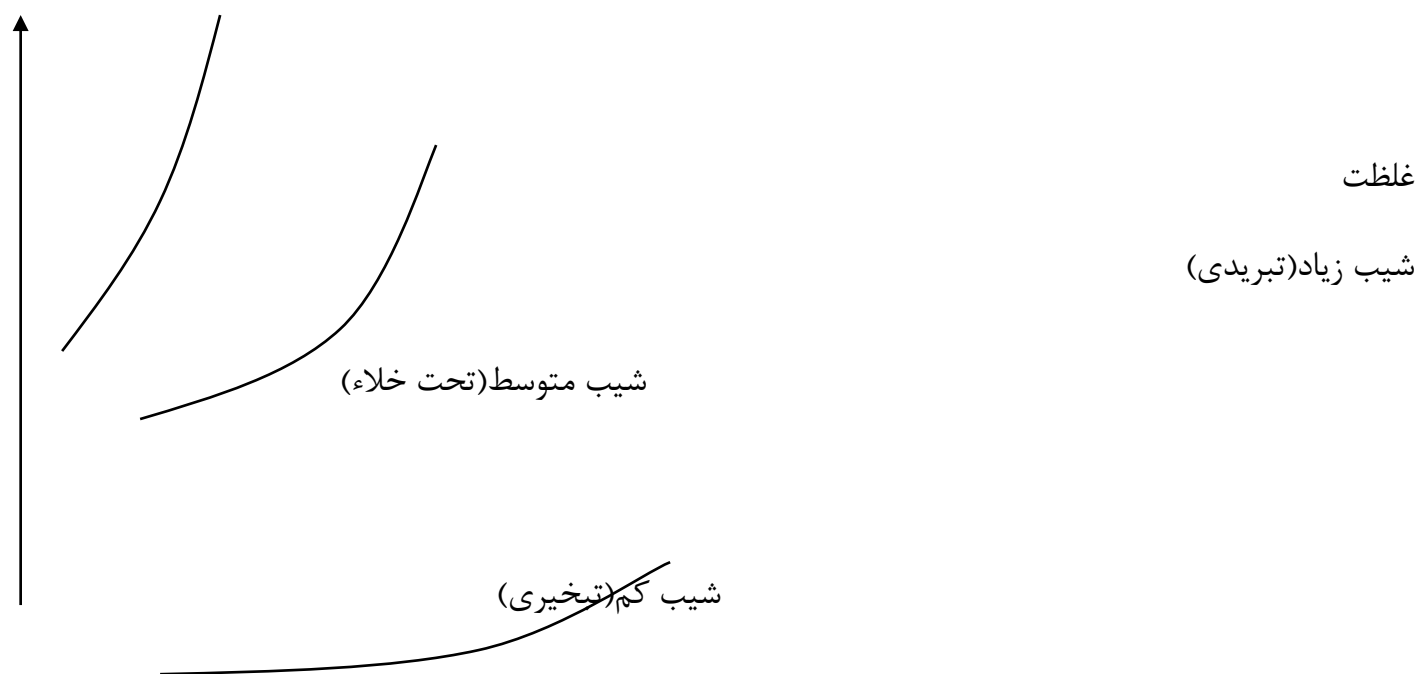
برخلاف منحنی اشباع که نمودار یک تابعیت ترمودینامیکی می باشد، محل منحنی فوق اشباع حساسیت زیادی به شرایط هیدرودینامیکی کریستالیزور دارد.



تأثیر شکل منحنی حلالیت در انتخاب نوع فرایند کریستالیزاسیون:



شکل منحنی حلالیت یکی از مهمترین عوامل در انتخاب نوع پروسس کریستالیزاسیون می باشد. عدم حساسیت حلالیت به تغییرات دما یا افقی بودن پروفیل حلالیت- دما موجب می شود که امکان استفاده از کریستالیزور تبریدی از میان برود و در چنین شرایطی طراحان به ناچار استفاده از کریستالیزورهای تبخیری را که دارای هزینه عملیاتی و نگهداری بیشتری می باشند را توصیه می کنند. با افزایش حساسیت حلالیت به تغییرات دما تمایل به استفاده از کریستالیزورهای تبریدی بیشتر می شود. در حالت میانه می توان استفاده از کریستالیزورهای تحت خلا را توصیه نمود.





دما

روش‌های اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات (CSD) :

۱. شمارشگر لیزری ذرات (*particle size distribution*)

در اینجا مشکل شکستن و یا چسبیدن ذرات را نداریم.

۲. *coulter counter*

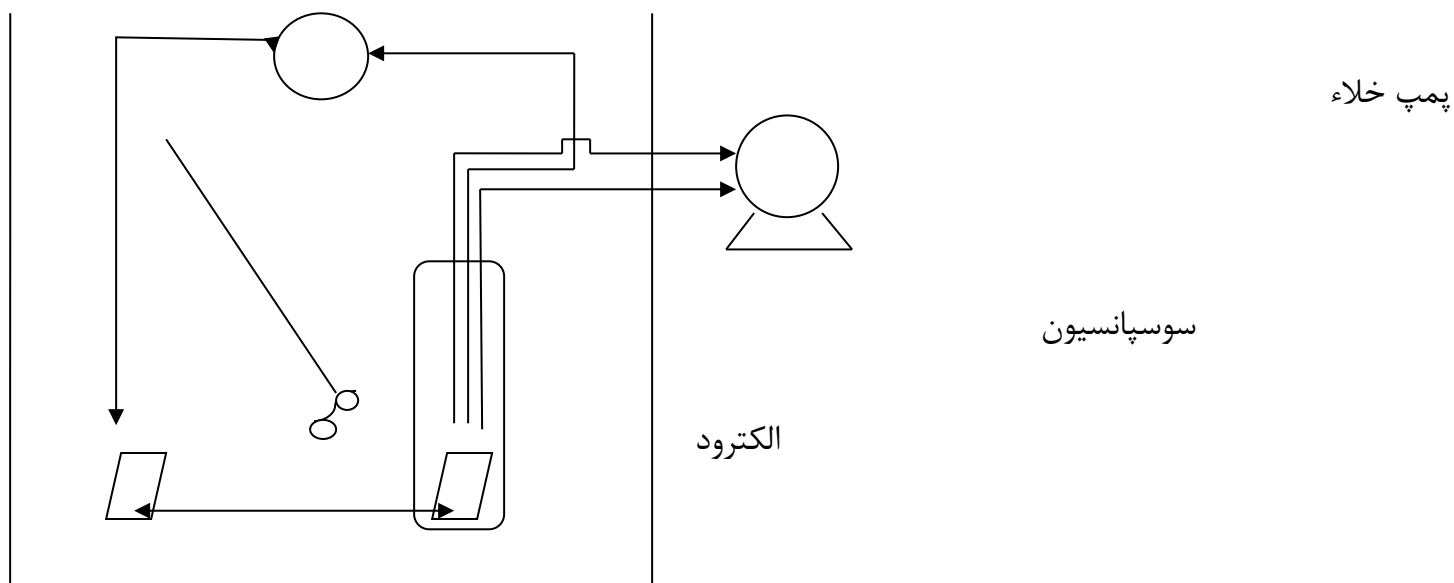
در این حالت از طریق هدایت الکتریکی و تعداد و دامنه پیک‌ها توزیع اندازه ذرات بدست می‌آید.

وجود اختلاف پتانسیل الکتریکی بین الکترودهایی که یکی در داخل سوسپانسیون و دیگری در داخل یک لوله شیشه‌ای دارای منفذ استاندارد

واقع شده اند، ایجاد یک جریان الکتریکی از طریق محلول الکترولیت را می‌نماید. وقتی ذرات را به داخل ظرف می‌ریزیم، همزن با گردش شدید



خود یک سوسپانسیون هموژن را ایجاد می کند. مکش سوسپانسیون از داخل لوله شیشه‌ای توسط پمپ خلاء موجب داخل شدن سوسپانسیون به لوله می شود. در این حالت با عبور هر ذره از طریق منفذ لوله شیشه‌ای یک مقاومت الکتریکی زیادی بر سر راه جریان الکتریکی بوجود می آید و شدت جریان الکتریکی کاهش می یابد. کامپیوتری که شدت جریان را در خود ضبط می کند با عبور هر ذره یک پالس را در خود ضبط می کند که دامنه آن به اندازه ذره بستگی دارد و تعداد پالس‌ها نیز تعداد ذرات را شمارش می کند.

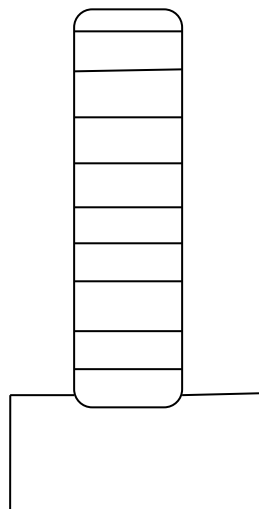




۳. ستون الک‌ها

تعداد روزنه در طول ۱ اینچ را *mesh* گویند.

الک‌ها ظروفی هستند که از یک طرف باز و از طرف دیگر توسط یک صفحه مشبک یا شبکه‌ای از سیم‌های بافته شده عمل جداسازی ذرات را بر اساس اندازه انجام می‌دهند. در آزمایشگاه‌ها یک سری از این الک‌ها را به ترتیب اندازه منفذ به یکدیگر متصل و نمونه ذرات را روی الک فوقانی که دارای بزرگترین منفذ می‌باشد می‌ریزند. این ستون الک‌ها را سپس روی دستگاهی به نام (*Sieve shaker*) قرار داده و به مدت زمان مشخصی تکان می‌دهند و بالاخره وزن نمونه باقیمانده بر روی هر الک را محاسبه و گزارش می‌کنند.



shaker

سرعت رشد کریستال *Growth Rate*:



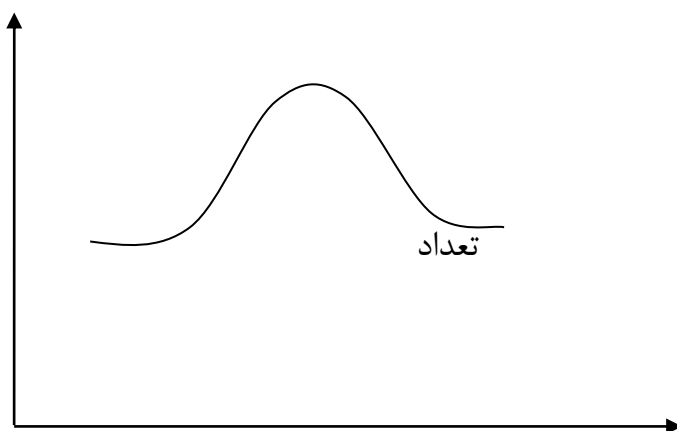
سرعت رشد کریستال همان نرخ تغییرات زمانی اندازه کریستال است .

$$G = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta L / \Delta t = dL / dt$$

زمان: t

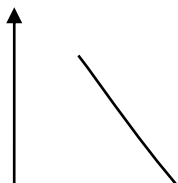
اندازه ذره: L

تعداد ذرات با اندازه L :



ذرات (N')

L





تعدادتجمعی ذرات (N)



L

دانشیته جمعیتی : *Population Density*

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \Delta N / \Delta L = dN / dL$$

$$N_{l_1-l_2} = \int_{l_1}^{l_2} n dl$$



$$\int_0^{\infty} n dl = \text{تعداد کل ذرات}$$

$$1 = \int_0^{\infty} f(x) dx \quad f(x) = \text{distribution function}$$

نرخ هسته زائی *Nucleation Rate*:

تعداد ذراتی که در واحد زمان و واحد حجم محلول تولید می شود و بیشترین عامل موثر روی آن نیروی محرکه غلظت است را نرخ هسته

زائی گویند.

$$B = \frac{\text{تعداد ذرات}}{m^3 \cdot sec} \quad \text{نرخ هسته زایی}$$



$$G = \frac{dl}{dt} = k_g(\Delta w)^g \quad \text{power law}$$

$$B = k_B \cdot \Delta w^b \cdot N^g \cdot M_T^a$$

$$k_B = \text{ضریب ثابت}$$

$$N = \text{تعداد دور همزن}$$

$$M_T^a = \text{دانسیتة کریستال} + \text{محلول} = \text{دانسیتة مگما}$$

هدف‌های استفاده از کریستالیزور :

- کنترل توزیع اندازه ذرات $Crystal\ Size\ Distribution(CSD)$.

- تولید محصول خالص.



- تولید کریستال‌هایی با ساختار کریستالی مناسب و اصلاح نوع کریستال‌ها .

شکل منحنی تعادل مارا در انتخاب نوع کریستالیزور راهنمایی می‌کند.

موازنه جمعیتی *Population Balance*:

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \Delta N / \Delta L = dN / dL = \text{population density}$$

n تابع L است .

$$\int_{L_1}^{L_2} n(L) dL \quad \text{تعداد ذرات کریستال‌ها بین دو اندازه } L_1 \text{ و } L_2$$

$$\int_0^{\infty} n(L) dL \quad \text{تعداد کل کریستال‌ها}$$



چنانچه کریستال‌ها مکعبی باشند حجم کل کریستال‌ها بصورت متقابل بدست می‌آید:

$$\int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 dL$$

و به همین ترتیب وزن و سطح و طول کریستال‌های مکعبی بدست می‌آید:

$$\rho \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 dL$$

وزن کل کریستال‌ها

$$\int_0^{\infty} n(L) \cdot L^2 dL$$

سطح کل کریستال‌ها

$$\int_0^{\infty} n(L) \cdot L dL$$

طول کل کریستال‌ها

کریستالیزاسیون روی سطح انجام می‌شود نه روی طول. کریستال‌های سوزنی شکل روی طول رشد می‌کنند، از این رو طول کل اهمیت پیدا می‌کند.



$$\mu_j = \int_0^{\infty} L^j \cdot n(L) dL$$

$$\bar{L}_{1,0} = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{\int L \cdot n(L) dL}{\int n(L) dL} \quad \text{متوسط اندازه ذرات بر اساس تعداد}$$

$\bar{L}_{2,1}$ متوسط طولی اندازه ذرات است. طول متوسط مرسومتر در کریستالیزاسیون عبارت است از:

$$\bar{L}_{3,2} = \frac{\mu_3}{\mu_2} = \frac{\int L^3 \cdot n(L) dL}{\int L^2 \cdot n(L) dL} \quad \text{متوسط سطحی اندازه ذرات}$$

$$w(L) = \text{weight function} = \frac{L^2 \cdot n(L)}{\int L^2 \cdot n(L) dL} \quad \text{تابع وزن سطحی}$$

$$\bar{L}_{3,2} = \int_0^{\infty} w(L) \cdot n(L) \cdot L dL$$

$\bar{L}_{4,3}$ متوسط حجمی اندازه ذرات است.

چنانچه کریستال ها مکعبی نباشند، از ضریب شکل استفاده می کنیم.



$$f_v = \frac{V_{\text{ذره}}}{L^3} = \text{ضریب شکل حجمی}$$

$$f_s = \frac{S_{\text{ذره}}}{L^2} = \text{سطحی شکل ضریب}$$

بنابراین حجم کل کریستال‌ها برای هر شکل کریستالی دلخواه عبارت است از:

$$f_v \int_0^\infty n(L) \cdot L^3 dL$$

$$F = \frac{f_s}{f_v}$$

به شکل کریستال بستگی دارد. F

طول مشخصه

f_s

f_v



کریستال کروی	D	π	$\pi/6$
کریستال مکعبی	L	6	1

طول متوسط برای کریستال های غیر مکعبی:

$$\bar{L}_{3,2} = FL_{3,2}$$

تغییرات زمانی طول مشخصه ذره $(Growth\ rate) = dL/dt$ نرخ رشد کریستال نام دارد.

$$A_i = \frac{L_i^2 \cdot n(L)}{\int L^2 \cdot n(L) dL} = \frac{L_i^2 n(L_i)}{\sum L_i^2 n(L_i)}$$

کسر سطحی ذرات

$$\bar{L} = \int_0^\infty L \cdot w(L) dL \approx \sum L_i w_i$$



موازنه جمعیتی برای اندازه L ذرات *Population Balance*:

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} + \frac{\partial (Gn(L))}{\partial L} = \sum_{K=0}^m \frac{n_K Q_K}{V} + \bar{B}(L) + \bar{D}(L)$$

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} = \text{accumulation}$$

$$\frac{\partial (Gn(L))}{\partial L} = \text{Growth} \quad , \quad \bar{D}(L) = \text{Death}$$

$\bar{D}(L)$: کریستال‌ها با اندازه L ، از طریق چسبیدن به کریستال دیگر و یا شکستن از محیط خارج می‌شود.

$$\bar{B}(L) = \text{Birth}(\text{breakage} + \text{agglomeration})$$



$\bar{B}(L)$: دو کریستال با اندازه کوچکتر به هم ملحق شده و کریستال بزرگتر با اندازه L را تولید می کنند و یا کریستال بزرگتر می شکند و کریستال با اندازه L تولید می شود.

$$\sum_{K=0}^m \frac{n_K Q_K}{V} = \text{خروج جریان} - \text{ورود جریان}$$

$$Q_K > 0 : \text{ورود} \quad Q_K < 0 : \text{خروج}$$

