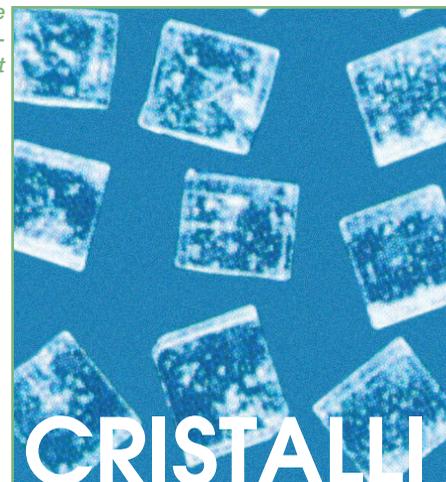


di Angelo Chianese  
 Dipartimento di Ingegneria chimica, Materiali, Materie prime e Metallurgia -  
 Università di Roma "La Sapienza". [chianese@ingchim.ing.uniroma1.it](mailto:chianese@ingchim.ing.uniroma1.it)



## STRUMENTI DI MISURA DELLE CARATTERISTICHE GRANULOMETRICHE DI CRISTALLI

### Parte prima: distribuzione granulometrica di cristalli

*In questo lavoro vengono esaminate le tecniche di misure della distribuzione granulometrica di cristalli presenti in un cristallizzatore industriale. Nella prima parte del lavoro vengono illustrati strumenti in linea ed in situ da utilizzare per il monitoraggio ed il controllo dei cristallizzatori industriali. Nella seconda parte verrà esaminata in dettaglio una tecnica di misura, basata sulla torbidità di una sospensione, finalizzata alla determinazione della percentuale di cristalli fini presenti in una sospensione cristallina. L'importanza di quest'ultima tecnica di misura è dovuta al fatto che la variabile più usualmente manipolata per il controllo delle prestazioni di un cristallizzatore è appunto la quantità dei cristalli fini prodotti.*

**M**olto 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 risulta utile la determinazione della dimensione mediana della distribuzione cristallina, cioè quella corrispondente al 50% del peso del prodotto. I cristallizzatori industriali operanti in modalità sia continua sia 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

Gli strumenti *in situ* sono particolarmente apprezzati perché non richiedono alcuna movimentazione del prodotto cristallino al di fuori del cristallizzatore. Nell'ultima decade, sono stati sviluppati stru-

menti di tal tipo basati su tecniche innovative, facenti ricorso all'attenuazione dei segnali provenienti da ultrasuoni o alla riflessione di un segnale luminoso proveniente da una sorgente laser. Questi strumenti stanno avendo una sempre maggior diffusione soprattutto per finalità di ricerca, mentre una loro applicazione, a livello industriale, richiede ancora una loro validazione in campo. Un approccio più ampiamente diffuso, a livello industriale, è quello rivolto alla misura della quantità di cristalli fini prodotti nel processo di cristallizzazione. In tale ambito, risulta particolarmente utile una tecnica di misura basata sulla turbidimetria sviluppata recentemente presso l'Università di Roma "La Sapienza" e descritta nella seconda parte di questo lavoro. Anche se, l'indicazione che si ottiene in questo caso è limitata alla massa dei cristalli fini, essa è molto significativa e può essere proficuamente adottata per il controllo del processo di cristallizzazione. Uno schema di controllo basato sull'uso di un turbidimetro è stato applicato sin dall'inizio degli anni Novanta dalla Basf (1). Più recentemente Bravi *et al.* (*Chem. Eng. Technol.*, 2003, **26**, 262) hanno utilizzato un turbidimetro continuo per la misura della densità di una sospensione di fini per controllare un cristallizzatore in scala pilota. Le classi di strumenti utilizzati per la misura della distribuzione granulometrica di cristalli sono basati sulle seguenti tecni-

che: setacciatura, rilevazione del campo elettrico, analisi dell'immagine, diffrazione o riflessione di un raggio laser ed infine attenuazione di ultrasuoni. La setacciatura è la tecnica maggiormente usata nella pratica industriale per valutazioni sulla qualità dei cristalli prodotti. Questa tecnica non consente ovviamente la misura in continuo della distribuzione granulometrica, ma poiché essa è la tecnica di riferimento verrà brevemente descritta in questo lavoro. 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 di cristallizzatori industriali per problemi legati al blocco dell'orifizio, per questo motivo essi non verranno presi in considerazione. Due sono le classi di strumenti di più vasto interesse dal punto di vista dell'applicazione industriale: quella basata sulla riflessione o sulla diffrazione di un raggio laser, e quella fondata sulla misura dell'attenuazione di un segnale prodotto da ultrasuoni che attraversano una sospensione cristallina. Queste saranno, infatti, le tecniche di misura che verranno descritte in questo lavoro in maggior dettaglio.

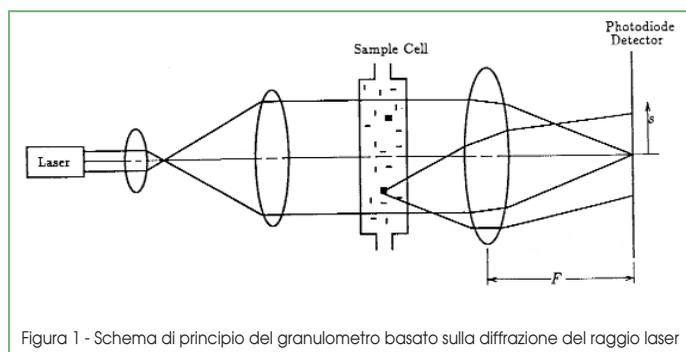


Figura 1 - Schema di principio del granulometro basato sulla diffrazione del raggio laser

## Setacciatura

La setacciatura è la tecnica più antica ed ancora oggi quella maggiormente usata in campo industriale, per la misura granulometrica di un prodotto cristallino. 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 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. Un'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.

## Tecniche ottiche

### Analisi dell'immagine

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 rappresentato 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 sia sulla seconda dimensione.

### Diffrazione della luce di un raggio incidente

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. La Figura 1 mostra in modo schematico il principio del funzionamento di un granulometro di questo tipo. Un raggio di luce proveniente da una sorgente laser 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. Nella maggior parte delle applicazioni relative alla cristallizzazione industriale, i cristalli sono molto

dimensioni molto ridotte, inferiori a 50  $\mu\text{m}$ , di forma sferica e con superficie liscia. Difatti tale teoria se applicata a cristalli di geometria molto diversa da quella sferica può condurre ad errori anche superiori a quelli forniti dal modello approssimato di Fraunhofer. Per tutti i motivi esposti la maggior parte degli strumenti basati sulla diffrazione del raggio laser elaborano i segnali raccolti con il metodo di Fraunhofer. La maggiore limitazione delle misure effettuate per diffrazione del raggio laser è la bassa concentrazione volumetrica richiesta, inferiore all'1%. Ciò consente una sua applicazione solo come analisi di laboratorio. Jager *et al.* (4) hanno sviluppato un sistema per diluire in continuo una sospensione di cristalli comunque concentrata prelevata da un cristallizzatore in maniera da effettuare misure in linea. Per la sua notevole complicazione tale tecnica di diluizione è applicabile solo in impianti pilota destinati a lavori di ricerca.

Per evidenziare le differenze che esistono tra misure basate sull'analisi dell'immagine e quelle per diffrazione del raggio laser sono state eseguite misure granulometriche su un campione di cristalli di destrosio monodrato con entrambe queste tecniche. Tali cristalli hanno una forma prismatica con rapporti tra la prima la seconda e la terza dimensione tipicamente pari a 3/1/0,5.

L'analisi dell'immagine è stata svolta con lo strumento Quantimet della Leica, mentre la misura per diffrazione del raggio laser è stata effettuata con il granulometro CD 3000 della Malvern. Le Figure 2 e 3 mostrano le distribuzioni granulometriche della semina e del prodotto cristallino relativamente ad una cristallizzazione batch in funzione delle due principali dimensioni dei cristalli. Come si può notare i cristalli evolvono molto di più secondo la prima

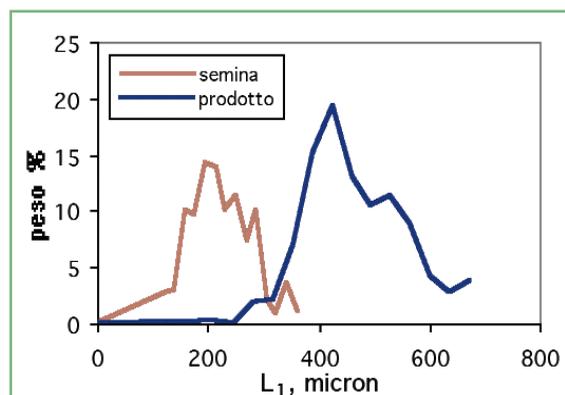


Figura 2 - Distribuzioni granulometriche dei cristalli di destrosio in funzione della prima dimensione, adottando l'analisi dell'immagine

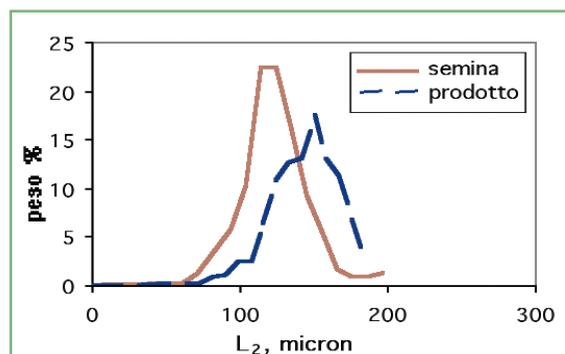


Figura 3 - Distribuzioni granulometriche dei cristalli di destrosio in funzione della seconda dimensione, adottando l'analisi dell'immagine

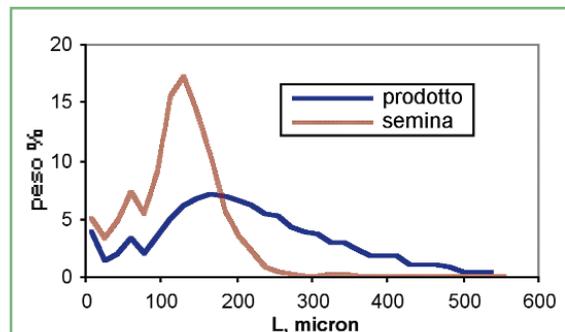


Figura 4 - Distribuzioni granulometriche dei cristalli di destrosio in funzione della dimensione della sfera equivalente, adottando la diffrazione del raggio laser

### Valori delle dimensioni mediane dei cristalli di destrosio

	Analisi dell'immagine		Diffrazione laser, mm
	$L_1$	$L_2$	$L$
Cristalli di semina	208	117	129
Cristalli prodotti	436	137	201

dimensione che secondo la seconda dimensione. Nel caso in cui vengano effettuate le misure su due campioni sopra citati con lo strumento basato sulla diffrazione del raggio laser si ottengono le distribuzioni granulometriche riportate in Figura 4. La dimensione riportata sull'ascissa è in questo caso il diametro della sfera equivalente a cui fa riferimento la tecnica di misura. Se si confrontano in Tabella le dimensioni mediane dei cristalli ottenute dalle analisi con il Malvern con quelle derivate dall'analisi dell'immagine si nota che la dimensione media misurata per ciascun campione con il Malvern è intermedia tra quelle relative alle due dimensioni caratteristiche rilevate con l'analisi dell'immagine, come era da attendersi. Resta però il fatto che dalle analisi al Malvern risulta una variazione della dimensione media dei cristalli di circa 70  $\mu\text{m}$  nel periodo di tempo relativo al processo di cristallizzazione che è ben differente dalla variazione sia della prima sia della seconda dimensione dei cristalli pari, rispettivamente a 228 e 20  $\mu\text{m}$ . Ciò indica che per cristalli allungati, quali quelli esaminati, solo le distribuzioni granulometriche derivanti dall'analisi dell'immagine forniscono delle informazioni realistiche sull'evoluzione della popolazione cristallina, utilizzabili per studi su cinetiche di accrescimento dei cristalli.

Le analisi con il Malvern consentono, infatti, di ottenere indicazioni solo qualitative sul cambiamento delle dimensioni dei cristalli in quanto si fa riferimento alla dimensione media di una presunta sfera equivalente. Si conclude che, per cristalli di forma allungata, le analisi per diffrazione del raggio laser possono essere utilizzate per confrontare campioni diversi dei cristalli ma non per studi da cui desumere espressioni rigorose dal punto di vista chimico-fisico sulla cinetica di accrescimento.

## Attenuazioni degli ultrasuoni

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 3.000 micron per concentrazioni di solido sino ad un massimo del 70% in volume. Il principio di funzionamento dello strumento è illustrato in Figura 5. 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  $\lambda$  è data dalla legge di Lambert-Beer:

$$\alpha(\lambda L) = \frac{1}{\Delta s \cdot c_{PF}} \ln \left( \frac{I_0}{I_L} \right) \quad (8)$$

ove  $\Delta s$  è lo spessore dello strato della sospensione,  $c_{PF}$  è l'area proiettata per unità di volume dei cristalli di dimensione  $L$  e  $I_0$  ed  $I_L$  sono i valori della intensità degli ultrasuoni generati e rilevati. In un sistema polidisperso con una densità di distribuzione pari a  $f(L)$  l'attenuazione complessiva sarà data da:

$$a_T = \int_0^{\infty} \alpha(\lambda L) f(L) dL \quad (9)$$

Il problema è quindi quello di trovare una densità di distribuzione  $f(L)$  in grado di fornire l'attenuazione  $a_T$  rilevata. Anche in questo caso bisogna adottare un adeguato metodo di convoluzione che consenta di pervenire, attraverso l'inversione numerica della matrice dello spettro di attenuazioni, alla stima della distribuzione granulometrica e della concentrazione della sospensione.

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 perpendicolare 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 danno informazioni sulla geometria reale delle particelle sospese. Newmann (5) confrontò le granulometrie di cristalli di solfato di ammonio ottenute mediante strumenti di misura basati rispettivamente sul-

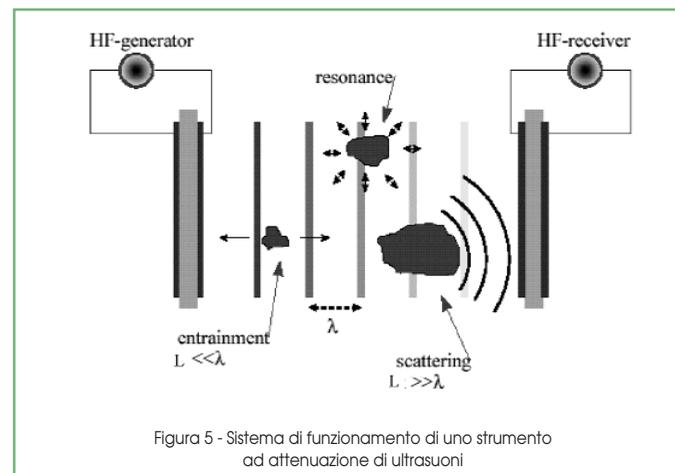


Figura 5 - Sistema di funzionamento di uno strumento ad attenuazione di ultrasuoni

l'attenuazione delle onde ultrasoniche e sulla diffrazione del raggio laser. Il confronto mostrò un buon accordo tra le due misure per una distribuzione monomodale dei cristalli, a meno di una piccola differenza di altezza del picco della distribuzione. Meno buono invece risultò il confronto nel caso di una distribuzione bimodale con differenze significative nell'altezza di entrambi i picchi.

## Sensori in situ basati sulla riflessione di un raggio laser

Questa classe di strumenti 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 una 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 prin-

## Measurement Instruments of Crystal Size Characteristics: Crystal Size Distribution

The measurement of crystal size distribution (CSD) may be done off-line and on-line by different techniques, which provide different information on the particle dimensions. In the first part of this paper the main techniques for the CSD measurement are presented and their first principles are discussed, then information on dextrose CSD achieved by means of image analysis and back scattering laser diffraction based instruments are compared.

ABSTRACT 