



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 479 A3

4(51) B 01 D 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 01 D / 297 474 2

(22) 12.12.86

(45) 02.11.88

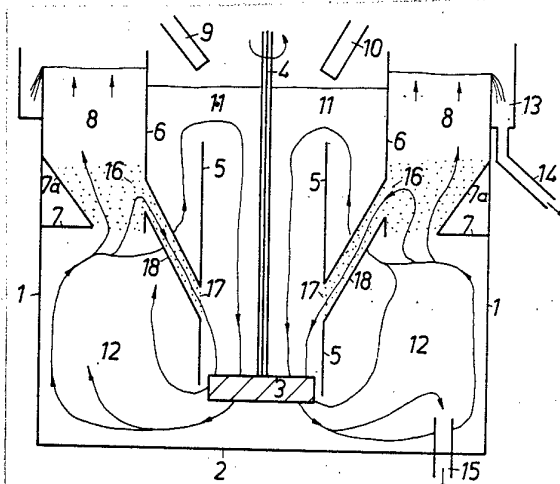
(71) VEB Kombinat KALI, Sondershausen, 5400, DD

(72) Ebert, Frank, Dipl.-Ing.; Georgi, Heinrich, Dipl.-Ing.; Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Vorrichtung zur Reduzierung der Feinkornbildung bei der Reaktionskristallisation in Schlaufenkristallisatoren

(55) Reaktionskristallisation, Schlaufenkristallisator, Feinkornbildung, Klärraum, Strömungsschlaufen, Kaliumsulfat

(57) Die Erfindung betrifft die Reaktionskristallisation in Schlaufenkristallisatoren, die vorzugsweise in der Kaliindustrie bei der Herstellung von Düngemittelkristallisaten, zum Beispiel beim Kristallisieren von sulfatischen Salzen, wie Kaliumsulfat, eingesetzt werden. Erfindungsgemäß wird um das stehend angeordnete Leitrohr mit dem Rührer ein Trennblech konzentrisch angeordnet, in welches 3 bis 8 Öffnungen eingebracht sind, die entweder direkt mit dem suspensionserfüllten Reaktionsraum des Kristallisators oder über Verbindungsrohre und entsprechende Öffnungen im Leitrohr mit dem Leitrohr mit dem Leitrohrinneren in Verbindung stehen. Es bildet sich eine zusätzliche äußere Strömungsschleife zwischen Kläringraum und dem Reaktionsraum aus, eine spontane Feinkornbildung im Kristallbett wird vermieden, es werden feinkornarme Kristallisate erzeugt. Fig. 1



Figur 1

## Patentanspruch:

1. Vorrichtung zur Reduzierung der Feinkornbildung bei der Reaktionskristallisation in Schlaufenkristallisatoren und zur Vermeidung periodischer Störungen des Kornwachstums und der Lösungsklärung in Schlaufenkristallisatoren, bestehend aus Behälter, Axialrührer und motorisch angetriebener Rührwelle, stehend angeordnetem Leitrohr, einem konzentrisch um das Leitrohr angeordneten Trennblech sowie einem Ablenkring zur Abtrennung eines Klärringraumes sowie Einrichtungen zur Zuführung der Eingangsstoffe und zum Kristallisatabzug sowie zur Abführung der geklärten Flüssigphase aus dem Kristallisator, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem den Klärringraum abtrennenden Trennblech 3 bis 8 Öffnungen angebracht sind, die entweder direkt mit dem suspensionserfüllten Reaktionsraum des Kristallisators oder über Verbindungsrohre und entsprechende Öffnungen im Leitrohr mit dem Leitrohrinneren in Verbindung stehen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorrichtung aus 3-8 Öffnungen im Trennblech und einer gleichen Anzahl von Öffnungen im Leitrohr oberhalb des Rührers sowie einer entsprechenden Anzahl von Rohren besteht, die beide Öffnungen miteinander verbinden.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß oberhalb aller Öffnungen am Trennblech Schieber angeordnet sind, die in regelbarer Weise von der Kristallisatoroberfläche aus betätigt werden können.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Reduzierung der Feinkornbildung bei der Reaktionskristallisation in Schlaufenkristallisatoren, welche zur Herstellung von Kristallisaten durch Reaktion aus festen und flüssigen Vorprodukten dienen. Solche Reaktionskristallisatoren werden in der Kaliindustrie vorwiegend angewendet zur Herstellung von Düngemittelkristallisation aus natürlichen Mineralgemischen oder technischen Kristallisaten durch doppelte Umsetzung, Zersetzung von Doppelsalzen und/oder selektives Auslaugen. Hauptanwendungsgebiet in der Kaliindustrie sind dabei die bekannten Prozesse des Kristallisierens von sulfatischen Salzen, zum Beispiel bei der Kaliumsulfatherstellung, der Carnallitzerzersetzung sowie die Reinigung NaCl-haltiger Kristallisate durch Decken.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kristallisationsverfahren, bei denen die Kristallisatbildung nicht auf der Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation gesättigter Salzlösungen beruht, sondern das Ergebnis einer Umsetzungs- oder Zersetzungsreaktion von Mineralgemischen oder technischen Kristallisaten ist, werden üblicherweise in diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen einfachen Rührgefäßen oder neuerdings in speziellen Schlaufenkristallisatoren ausgeführt.

An die Kristallisatbildung schließt sich üblicherweise immer eine Fest-Flüssig-Trennung mit bekannten Methoden wie Eindicken, oder Klären, Filtrieren oder Zentrifugieren an.

Zur Erfüllung besonderer Anforderungen bei der Reaktionskristallisation, insbesondere zur Erzielung eines höheren Anteiles grober Kristalle, wird die Ausführung der Reaktionskristallisation unter den Bedingungen höherer Kristallbett-Dichten bevorzugt. Dadurch muß die technische Aufgabe gelöst werden, die im Kristallisator befindliche Kristallmasse wesentlich zu erhöhen und eine kristallisatfreie oder kristallisatararme Flüssigphase und ein dementsprechend hoch eingedicktes Kristallisat getrennt aus dem Reaktor abzuziehen. Ein für die Reaktionskristallisation besonders geeigneter Typ eines Schlaufenkristallisators ist nach DD WP 227615 vorbekannt, mit dessen Hilfe es gelingt, in einem Apparat die festen und flüssigen Eingangsstoffe kontinuierlich zu vermischen, den Reaktionsablauf zu gewährleisten, eine hohe Kristallbettdichte im Reaktionsraum und damit ein grobes Kristallisat zu erzielen, welches in hocheingedickter Form aus dem Reaktor abgezogen werden kann, während die flüssige Reaktionsphase den Reaktor über einen Überlauf verläßt. Eine solche Vorrichtung zur Reaktionskristallisation besteht wie andere Typen von Schlaufenkristallisatoren für die Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation aus einem zylindrischen Behälter mit flachem, rundem oder konischem Boden, einem Axialrührer mit Leitrohr sowie Einbauten zur Abtrennung eines ringförmigen Klärzonen vom übrigen suspensionserfüllten Kristallisatorinhalt, sowie Zu- und Abführungseinrichtungen für die Ein- und Ausgangsstoffe. Charakteristisch für Schlaufenkristallisatoren zur Kristallisation aus Lösungen ist die Ausbildung einer in sich geschlossenen Strömungsschleife, die durch den als Pumpe wirkenden Axialrührer, in Verbindung mit dem Leitrohr ausgebildet wird und zu einer intensiven Ausbildung einer ringförmigen Suspensionsströmung führt, indem durch den Rührer Suspension am unteren Ende des Leitrohres eingesaugt und am oberen Ende wieder ausgestoßen wird, so daß sich ringförmige Strömungsschleifen ergeben, die das Leitrohr ähnlich wie die Feldlinien einer Magnetspule umgeben.

Die Klärzone solcher Typen von Schlaufenkristallisatoren zur Lösungskühlung liegt üblicherweise unterhalb oder konzentrisch um den Kristallisationsraum. Bekannte Bauarten solcher Lösungskristallisatoren mit Strömungsschleife sind in der Patentschrift DE 3071447 sowie in den Patentschriften DE 1260440 oder DE 1249820 beschrieben. Für die Reaktionskristallisation sind solche Kristallisatoren wenig geeignet. Im Gegensatz zu diesen Typen von Schlaufenkristallisatoren, die zur Kristallisaterzeugung aus Lösungen eingesetzt werden, liegt die Klärzone eines Schlaufenkristallisators zur Reaktionskristallisation nach DD WP 227615 oberhalb der Reaktionszone und die Strömungsrichtung verläuft zum Reaktorboden, wodurch sich die festen Eingangsstoffe besser verteilen als bei der Förderrichtung des Rührers von unten nach oben. Die Klärwirkung einer solchen von unten

angeströmten Klärzone kommt zustande durch einen ringförmigen Einbau (Ablenkring), durch den die von unten kommende Strömung zur Mitte abgelenkt wird. Durch das Zusammenwirken von axialem Rührer, Leitrohr, ringförmigem Trennblech zum Abtrennen einer Klärzone sowie diesem Ablenkring lassen sich in einem solchem Reaktor bei Förderrichtung des Rührers von oben nach unten hohe Kristallbettdichten im Reaktor und eine kristallisatfreie oder kristallisatarne Flüssigphase zwar gleichzeitig erzielen, jedoch bestehen ziemlich enge Grenzen hinsichtlich der flüssigkeitsseitigen Belastbarkeit der Klärzone und es treten Störungen im Kornwachstum, periodische Feinstkornbildung und Feinstkornaustritte zusammen mit der abfließenden Flüssigphase ein. Ursache für diese eine normale Arbeitsweise des Kristallisators störenden Erscheinungen ist die Anreicherung von Feinstkornfraktionen in der Klärzone oberhalb des Ablenkringes, die einerseits wegen der geringeren Dichte dieser Suspension im Vergleich zum strömenden Kristallbett nicht von der Schlaufenströmung erfaßt werden, andererseits jedoch wegen ihrer höheren Sinkgeschwindigkeit in den oberen Bereichen der Klärzone nach unten absinken. Dadurch verarmt das eigentliche Kristallbett im Reaktor periodisch an Feinkorn und es kommt zu einer Störung des Kornwachstums und zur spontanen Keimbildung im Kristallisator, andererseits steigt die Höhe der Feinkornsicht in der Klärzone periodisch bis zur Überlaufrinne an und es erfolgt ein Austritt an trüber Lösung mit hohem Feinkornanteil an der Überlaufrinne. Dadurch kommt es zu einer unregelmäßigen Arbeitsweise bekannter Typen von Schlaufenkristallisatoren bei der Reaktionskristallisation.

### Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Arbeitsweise von Schlaufenkristallisatoren bei der Reaktionskristallisation zu verbessern und Störungen im Kornwachstum zu vermeiden, ohne daß zusätzliche energetische Aufwendungen erforderlich sind.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung muß die technische Aufgabe lösen, bei der Reaktionskristallisation ein grobes und von unerwünschtem Feinstkorn freies Kristallisat sowie eine praktisch kristallisatfreie klare Flüssigphase zu erzeugen, ohne daß es zu periodischen Störungen des Kornwachstums und spontaner Feinstkornneubildung durch Keimbildung im Kristallisator und periodische oder bei geringen Belastungsänderungen eintretende Bildung nicht genügend geklärter Flüssigphase aus dem Kristallisator kommt. Insbesondere muß die Aufgabe gelöst werden, die üblicherweise bei der Reaktionskristallisation in Schlaufenkristallisatoren eintretenden Feinstkornanreicherungen in der Klärzone des Kristallisators sicher und auf technisch möglichst einfache Weise zu beseitigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung im Kristallisator selbst gelöst, die die Anreicherung von Feinstkornfraktionen in der Klärzone oberhalb des Ablenkringes verhindert und ständig dort befindliches Feinkorn in das zirkulierende Kristallbett im Reaktionsraum des Kristallisators zurückführt. Durch die erfindungsgemäße Vorrichtung wird im Kristallisatorinneren eine zweite äußere Strömungsschleife ausgebildet, die aus dem Kristallbett ausgetragenes und sich in der Klärzone anreicherndes Feinstkorn erfaßt und in die innere Strömungsschleife zurückführt, so daß eine Anreicherung und ein periodischer Durchbruch trüber Lösung am Überlauf ebenso verhindert werden, wie eine periodische Verarmung des zirkulierenden Kristallbettes an Feinstkorn und dessen periodische Neubildung durch spontane Keimbildung.

Es konnte überraschend gefunden werden, daß für die Ausbildung dieser zweiten Strömungsschleife, die Sogwirkung des Rührers beziehungsweise die durch diese Sogwirkung in Verbindung mit unterschiedlichen hydrostatischen Drucken in verschiedenen Zonen des Kristallisators, die sich durch deutliche Spiegeldifferenzen an der Oberfläche des Kristallisators äußern, ausgenutzt werden können.

Dadurch ergibt sich eine technisch einfache Vorrichtung ohne die Notwendigkeit eines Eigenantriebes und zusätzliche Hilfsenergie. Wird erfindungsgemäß die Sogwirkung des Rührers ausgenutzt, besteht die erfindungsgemäße Vorrichtung aus mehreren Verbindungsrohren, die den unteren Teil der ringförmigen Klärzone oberhalb des Ablenkringes mit dem Inneren des Leitrohres oberhalb des Rührers verbinden, dadurch wird ständig Suspension aus der Klärzone abgesaugt und in die zentrale Strömungsschleife, das heißt in das umgewälzte Kristallbett zurückgeführt.

Wird hingegen erfindungsgemäß die unterschiedliche Spiegeldifferenz  $\Delta H$  an der Kristallisatoroberfläche zur Ausbildung der zweiten Strömungsschleife und zur Feinstkornrückführung in das Kristallbett ausgenutzt, so besteht die erfindungsgemäße Vorrichtung aus mehreren Durchtrittsöffnungen in der Trennwand, welche die Klärzone vom zentralen Teil des Kristallisators abtrennt. Diese Öffnungen können einen konstanten oder regelbaren Querschnitt haben, mit dessen Hilfe die Geschwindigkeit des sekundären Suspensionsstromes leicht einstellbar ist.

Durch die erfindungsgemäße Vorrichtung wird zuverlässig die lawinenartige Bildung von Feinstkorn im Kristallbett des Kristallisators aufgrund vorangegangener Verarmung infolge Anreicherung in der Klärzone und Ausschweben mit der abfließenden Lösungsphase vermieden. Dadurch kommt es zu einem wesentlich grobkörnigeren und feinkornärmeren Gesamtkristallisat und einer zuverlässigen Lösungsklärun im Klärraum des Kristallisators, wodurch einerseits eine gleichmäßige und in der Summe feinkornärmere Kristallisatqualität und andererseits eine klare kristallisatfreie oder sehr kristallisatarne Lösungsphase bei der Reaktionskristallisation durch Umsetzung oder Zersetzung von Doppelsalzen erreicht werden können. Die periodischen oder bei geringen Belastungsänderungen der Klärfläche eintretenden Feinstkorndurchbrüche in der Klärzone können sicher vermieden werden. Die erfindungsgemäße Vorrichtung bedarf keiner zusätzlichen Hilfsenergie, sondern nutzt in Schlaufenkristallisatoren ständig vorhandene Druckdifferenzen aufgrund der Sogwirkung des Rührers und/oder aufgrund unterschiedlicher hydrostatischer Drucke im Kristallisatorinneren zur Erzielung des gewünschten Effektes aus. Die Erfindung wird anhand der beiden Ausführungsbeispiele mit den dazugehörigen Zeichnungen, Figur 1 und 2, veranschaulicht.

### Ausführungsbeispiel 1

(Hierzu Figur 1)

Der Kristallisator besteht aus einem zylindrischen Behälter 1 mit flachem Boden 2, in dessen Symmetrieachse sich ein Axialrührer in Form eines 6-Schrägblattrührers 3 mit motorisch angetriebener zentraler Rührwelle 4 befindet. Die Förderrichtung des Rührers 3 ist axial und in Richtung des Behälterbodens 2 gerichtet.

Der Axialrührer 3 ist von einem diesen umschließenden, stehend angeordneten Leitrohr 5 umgeben, welches oben unter der Flüssigkeitsoberfläche endet und in seinem unteren Teil in Höhe des Rührers 3 abschließt. Das Leitrohr 5 ist durch ein ringförmiges Trennblech 6 umgeben, das das Leitrohr 5 konzentrisch umschließt und welches ebenfalls wie das Leitrohr 5 oben und unten offen ist. Das Trennblech 6 reicht mit seinem oberen Ende bis oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, während es unten etwa in halber Höhe des Behälters 1 so endet, daß das Leitrohr 5 mit seinem oberen Abschnitt in den unteren Abschnitt des Trennbleches 6 hineinreicht. Außerdem befindet sich in Höhe des unteren Endes des Trennbleches 6 oder etwas unterhalb davon ein Ablenkring 7, der eine dachförmige Abdeckung 7a haben kann. Dadurch wird zwischen der Behälterwand 1, dem Trennblech 6 und dem Ablenkring 7 ein ringförmiger Klärringraum 8 abgegrenzt, der nicht an der intensiven Suspensionsumwälzung durch die innere Strömungsschleife teilnimmt und als Klärraum dient. Die durch die Zuführungsrohre 9 und 10 zugeführten Stoffströme gelangen in den vom Trennblech 6 umschlossenen Reaktionsraum 11, werden durch die innere Strömungsschleife erfaßt und in den unteren Reaktionsraum 12 gefördert.

Die Reaktionsräume 11 und 12 sind mit dem zirkulierenden Kristallbett erfüllt, welches durch den Rührer 3 in Verbindung mit dem Leitrohr 5 in einer inneren Strömungsschleife strömt. In dieser inneren Strömungsschleife findet die Reaktionskristallisation statt. Die gebildete Flüssigphase tritt in den Klärringraum 8 über, wird dort geklärt und verläßt den Kristallisator über eine Rinne 13 und einen Flüssigkeitsablauf 14. Das Kristallbett wird aus dem unteren Reaktionsraum 12 über eine Abzugsvorrichtung für Suspension 15 abgezogen. Außer den genannten Einrichtungen enthält der Kristallisator mehrere, vorzugsweise 3 bis 6, Öffnungen 16 im Trennblech 6 sowie eine gleiche Anzahl Öffnungen 17 im Leitrohr 5, die miteinander über Verbindungsrohre 18 gekoppelt sind. Diese Verbindungsrohre 18 verbinden auf diese Weise den unteren Teil des Klärtraumes 8 mit dem Inneren des Leitrohres 5. Durch die Sogwirkung des Axialrührers 3 kommt es zur Ausbildung einer zweiten, äußeren Strömungsschleife, durch welche im unteren Abschnitt des Klärringraumes 8 sich anreicherndes Feinstkorn zwangsläufig erfaßt und direkt in die innere Strömungsschleife zurückgeführt wird.

Durch das Zusammenwirken von innerer und äußerer Strömungsschleife wird eine Feinstkornverarmung im Kristallbett und eine Feinstkornanreicherung im Klärringraum 8 des Kristallisators mit den damit verbundenen Folgeerscheinungen einer periodischen Feinstkornneubildung und eines Feinstkorndurchbruches durch die Klärzone sicher vermieden.

### Ausführungsbeispiel 2

(Hierzu Figur 2)

Der Kristallisator besteht wiederum aus dem Behältermantel 1 dem Behälterboden 2, Axialrührer 3 mit Rührwelle 4, Leitrohr 5 und Trennblech 6 sowie Ablenkring 7. Dadurch entstehen die im Ausführungsbeispiel 1 dargestellten Reaktionsräume 11 und 12, welche vom Kristallbett erfüllt und von einer inneren Strömungsschleife in der aus Figur 1 ersichtlichen Weise umgewälzt werden.

Außerdem verfügt der Kristallisator wiederum über einen Klärringraum 8, in dem die Flüssigphase geklärt wird, sowie über eine Rinne 13 und einen Flüssigkeitsablauf 14 für die geklärte Flüssigphase, die den Kristallisator verläßt, sowie über die Zuführungsrohre 9 und 10 für die Eingangsstoffe sowie die Abzugsvorrichtung 15 für das gebildete Kristallisat.

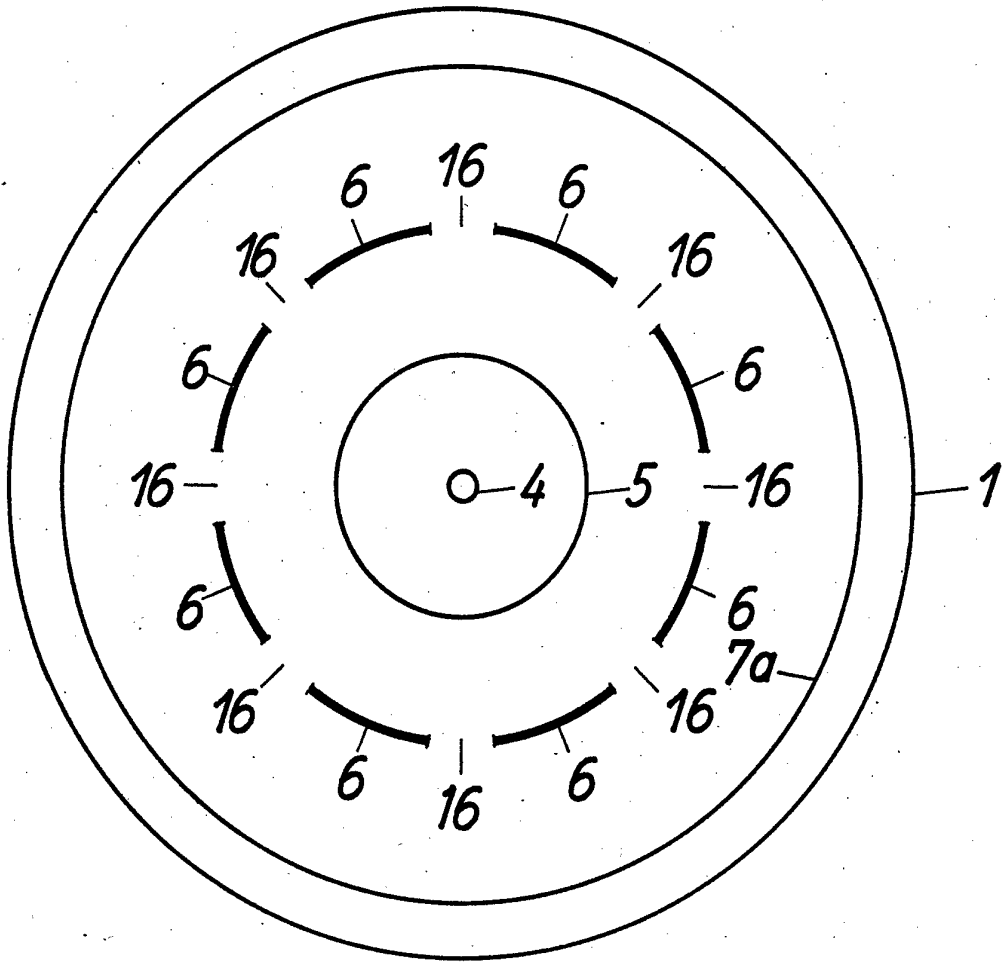
Außerdem verfügt der Kristallisator über 4-8 Öffnungen 16 im unteren Abschnitt des Trennbleches 6, die den Klärringraum 8 mit dem oberen Reaktionsraum 11 miteinander verbinden. Durch diese Öffnungen 16 kommt es zur Ausbildung einer zusätzlichen äußeren Strömungsschleife, durch die, ähnlich wie im Ausführungsbeispiel 1 dargestellt, das im unteren Abschnitt des Klärringraumes 8 sedimentierte Feinstkorn zwangsläufig erfaßt und in die innere Strömungsschleife zurückgeführt wird. Durch diese ebenso einfache wie sicher wirkende Vorrichtung wird die störende Feinstkornanreicherung im Klärringraum 8 vermieden.

Die für die Ausbildung der äußeren Strömungsschleife erforderliche Druckdifferenz  $\Delta p$  bildet sich im Kristallisator zwangsläufig dadurch aus, daß die Suspensiondichte und damit der hydrostatische Druck im Reaktionsraum 11 und im Klärringraum 8 unterschiedlich sind. Aus diesem Grunde bildet sich an der Kristallisatoroberfläche eine Spiegeldifferenz  $\Delta H$  zwischen zentralem Reaktionsraum 11 und äußerem Klärringraum aus, die etwa 8-15 cm betragen kann. Demzufolge besteht längs des Trennbleches 6 eine Druckdifferenz  $\Delta p$ , die mit zunehmender Tiefe unterhalb des Flüssigkeitsspiegels immer geringer wird, um am unteren Ende des Trennbleches 6 den Wert Null anzunehmen.

Außerdem wirkt die Sogwirkung des Rührers im oberen Abschnitt des Reaktionsraumes 11. An jeder Stelle des Trennbleches 6 besteht folglich eine merkbare Druckdifferenz, die dazu führt, daß durch im Trennblech 6 angebrachte Durchtrittsöffnungen ständig Suspension vom äußeren Klärringraum 6 in das im Inneren des Kristallisators zirkulierende Kristallbett überströmt, wodurch Feinstkornanreicherung im Kristallbett und Feinstkornanreicherung und Durchbruch trüber Lösung in der Klärzone vermieden wird.

Der Durchtrittsquerschnitt der Öffnungen 16 kann normalerweise unverändert bleiben. Die Intensität der Strömung in der sich ausbildenden äußeren Strömungsschleife, wie sie aus Figur 2 ersichtlich ist, kann jedoch auch auf einfache Weise reguliert werden, indem die Öffnungen 16 durch entsprechende Schieber 19, wie sie im linken Teil der Figur 2 dargestellt sind, in ihrem wirksamen Querschnitt verändert werden.





Figur 3