



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199434

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02.05.78
(21) (PV 2789 - 78)

(51) Int. Cl.³

B 01 D 9/02

(40) Zveřejněno 31.10.79
(45) Vydáno 31.01.83

(75)
Autor vynálezu

V e v e r k a František RNDr., Železnice a
N ý v l t Jaroslav ing. DrSc., Ústí nad Labem

(54)

ZPŮSOB PROVÁDĚNÍ DISKONTINUÁLNÍ KRYSTALIZACE

Vynález se týká způsobu provádění diskontinuální krystalizace.

Diskontinuální krystalizace je jedním z nejčastěji prováděných krystalizačních procesů používaných v chemickém průmyslu a příbuzných odvětvích. Její hlavní výhody spočívají v poměrně jednoduchém zařízení s omezenou možností výskytu mechanických závad a v menších požadavcích na kvalitu obsluhy a na údržbu.

Diskontinuální krystalizace má ovšem i své nevýhody - nerovnoměrná kvalita produktu, vyšší nároky na manuální práci a především větší nároky na čas obsluhy a zastavěný prostor. U látek, které mají strmou závislost rozpustnosti na teplotě, se zpravidla provádí diskontinuální krystalizace s chlazením. V tomto případě je další velkou nevýhodou tvorba inkrustací na teplosměnných plochách, která velmi často neúnosně prodlužuje dobu šarže, stoupá spotřeba chladicí vody a především se snižuje výkon zařízení.

Vznik inkrustací na chladicích plochách je určováno především nukleačním mechanismem. To znamená, že v těsné blízkosti chladicí plochy musí být dosaženo dostatečného přesycení, aby mohl vzniknout krystalizační zárodek, charakter chladicí plochy musí dovolit jeho snadné uchycení a hydrodynamické podmínky musí být takové, aby nedošlo k mechanickému odstranění - smytí krystalizačních zárodků. Za těchto podmínek, které zároveň závisejí i na chemickém charakteru systému, pak dochází ke vzniku inkrustace a jejímu dalšímu růstu. Výsled-

ky výzkumu tvorby inkrustací ukázaly, že ke vzniku inkrustace dochází popsaným nukleačním mechanismem, ale další růst už je složitější: kromě běžného růstového mechanismu popisovaného zákonitostmi růstu krystalů se uplatňují i další mechanismy - převládá mechanismus nabalovací a mechanismus smývání.

Jestliže si znázorníme přehledně charakteristické vlastnosti jednotlivých mechanismů, dostaneme následující tabulky: (+ ... přímá úměrnost, - ... nepřímá úměrnost)

	nukleační vznik	růstový mechan.	nabalovací mechan.	smývání
teplotní gradient (přesycení)	+	+	+	-
rychlost proudění	-	(+)	+	+
koncentrace suspenze	-	-	+	+

Je tedy patrné, že pokud se nepodaří zabránit vzniku inkrustace, lze jen velmi obtížně omezit její další růst.

V literatuře se popisuje řada způsobů, které mají omezit nebo odstranit růst inkrustací na chladicích plochách krystalizátorů:

- a) snížení teplotního gradientu - vede zároveň ke snížení výkonu zařízení a prodloužení doby šarže,
- b) intenzivnější proudění kolem stěny - horní hranice máchání je určována nebezpečím rozbíjení krystalů,
- c) hydrofobizace chladicích ploch - u velkých výrobních zařízení zatím není výrobce, který by odpovídajícím způsobem mohl zajistit povlak hydrofobním materiálem nebo nátěrem. Kromě toho hydrofobizace není stejně účinná pro všechny látky,
- d) mechanické odstraňování inkrustací - nutnost pohyblivých částí v často korozním prostředí, poruchové, navíc zhoršuje kvalitu produktu v důsledku poškozování krystalů a zvýšené nukleace,
- e) tepelné šoky - komplikované regulační zařízení, nutnost pomocných nádrží pro horkou vodu,
- f) programované chlazení - nutnost regulačního zařízení, které není zatím komerčně dostupné, zpravidla náročné na dobu šarže,
- g) ultrazvuk - metoda je dosud ve vývojovém stadiu a není průmyslově využitelná.

Není znám univerzální způsob k zamezení vzniku inkrustací, vhodnou metodou je nutno vybírat empiricky.

Při studiu růstu inkrustací bylo podle vynálezu zjištěno, že pro každý systém určený druhem a charakterem chladicí plochy i chlazeného roztoku lze najít maximální teplotní gradient, při kterém ještě nedojde k vytváření inkrustací nebo jejich růst je už velmi pomalý. Na základě tohoto poznatku lze nevýhody diskontinuální krystalizace spojené s tvorbou inkrustací prakticky zcela odstranit způsobem podle předkládaného vynálezu.

Vynález se týká způsobu provádění diskontinuální krystalizace látek mající sklon k vytváření inkrustací jehož podstata spočívá v tom, že po ochlazení suspenze na teplotu o 5 až 20 °C, s výhodou o 5 až 15 °C, vyšší, než je požadovaná konečná teplota krystalizace, se chlazení dokončí pomocí teplosměnných ploch bez inkrustací.

Podstata vynálezu a jeho výhody vyplývají z následující úvahy. Dosavadní způsob diskontinuální krystalizace je charakterizován tím, že na začátku procesu se mezi chlazeným roztokem, resp. suspenzí a chladicí plochou vytváří velmi vysoký teplotní gradient, který působí velmi příznivě na vznik inkrustací. Při růstu inkrustace v dalším průběhu chlazení se neustále zhoršuje prostup tepla a současně (protože teplota chlazení vody zůstává prakticky konstantní) se zmenšuje i teplotní gradient, takže před koncem krystalizace malý teplotní gradient ve spojení se zhoršeným prostupem tepla enormně prodlužují nutnou dobu chlazení. Běžným způsobem výpočtu prostupu tepla s uvažováním růstu inkrustace lze ukázat, že vycházíme-li např. z roztoku o teplotě nasycení 80 °C a tento roztok chladíme vodou o teplotě 20 °C na různé teploty, potřebujeme k chlazení následující časy:

T (°C)	t (min)
80	0
70	5,0
60	11,5
50	22,0
40	43,0
30	116,0
25	461,0

Z tabulky je zřejmé, jak časově náročné je zejména dochlazování roztoku o posledních 5 až 15 °C. Kdybychom chlazení přerušili po dosažení 40 °C, t.j. 15 °C nad konečnou teplotou a suspenzi dochladili pomocí teplosměnné plochy bez inkrustací, zůstal by sice stejně nízký teplotní gradient, ale prostup tepla by byl podstatně lepší, neboť dochlazení ze 40 °C na 25 °C by proběhlo za 33,5 min, takže celková doba chlazení šarže by se oproti původnímu postupu podle uvedené tabulky zkrátila ze 461 min na pouhých 76,5 min.

Podrobnými výpočty lze u látek majících sklon k vytváření inkrustací ukázat, že teplota, při níž je výhodnější pokračovat v chlazení za nepřítom-

nosti inkrustací, leží o 5 až 20 °C, lépe 5 až 15 °C nad konečnou teplotou krystalizace. Při teplotním rozdílu menším než 5 °C už se potřebná opatření nevyplácí provést a je výhodnější krystalizaci ukončit při této o 5 °C vyšší teplotě. Při teplotním rozdílu větším než 15 až 20 °C hrozí u většiny látek nebezpečí nové tvorby inkrustací, čímž dochází ke snížení účinnosti navrhovaného opatření.

Způsob podle vynálezu lze realizovat různými způsoby jako např.

- a) po dosažení mezní teploty, tj. teploty o 5 až 20 °C vyšší, než je konečná teplota chlazení, mechanicky nebo tepelně očistit stávající chladicí plochy,
- b) v krystalizátoru umístit dvojí teplosměnné plochy, z nichž první se využije při chlazení nad mezní teplotu a druhé na dochlazení z mezní na konečnou teplotu,
- c) suspenzi po dosažení mezní teploty přečerpat nebo přepustit samospádem do druhého krystalizátoru a tam chlazení dokončit na čistých teplosměnných plochách.

Způsob ad a) má nevýhodu v tom, že vyžaduje složité mechanické nebo regulační zařízení k odstranění inkrustací a zároveň se doba šarže prodlužuje o dobu nutnou k odstranění inkrustací. Tuto nevýhodu nemá způsob ad b), ale je velmi náročná na umístění dvou systémů teplosměnných ploch do krystalizátoru. Způsob ad c) se jeví jako nejvýhodnější, inkrustace se vytvářejí pouze v prvním krystalizátoru a nikoliv v krystalizátoru druhém. Inkrustace v prvním krystalizátoru se samy rozpustí při napouštění horkého čerstvého roztoku při další šarži. Zdánlivá nevýhoda ad c), která spočívá v instalaci dvou krystalizátorů, se do značné míry eliminuje zmenšením nutného objemu krystalizátoru tak, aby bylo dosaženo požadované produkce. Vzhledem k dosaženému zkrácení doby šarže lze při současném provozování obou krystalizačních stupňů, krystalizátorů, a vhodné následnosti operací určené mimo jiné volbou mezní teploty dosáhnout toho, že součet objemů obou krystalizátorů může být menší než objem krystalizátoru při jednostupňové diskontinuální krystalizace, přičemž průměrná produkce za jednotku času je vyšší.

Způsob podle vynálezu lze použít například při krystalizaci síranu zinečnatého, síranu sodného, síranu železnatého, kyseliny kyanoctové, kyseliny citronové, thiosíranu sodného, chloridu draselného a uhličitanu sodného.

Příklad

50 litrů roztoku nasyceného produkovanou látkou při 80 °C bylo z této teploty chlazeno vodou o střední teplotě 20 °C na 25 °C. Během chlazení se vytvářely inkrustace, které dosahovaly tloušťky až 5 mm. Za těchto podmínek byla celková doba chlazení z 80 °C na 25 °C 240 minut.

Týž roztok byl obdobně chlazen na 40 °C po dobu 40 minut a pomocí chla-

dicích ploch zbavených inkrustací dochlazen na 25 °C za dalších 35 minut. Celková doba chlazení byla 75 minut, což je 30 % z doby potřebné pro jednostupňové chlazení.

Předmět vynálezu

Způsob provádění diskontinuální krystalizace látek majících sklon k vytváření inkrustací, vyznačený tím, že po ochlazení suspenze na teplotu o 5 až 20 °C, s výhodou o 5 až 15 °C, vyšší, než je požadovaná konečná teplota krystalizace se chlazení dokončí pomocí teplosměnných ploch bez inkrustací.