

FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 389

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 9/02  
G 03 C 1/02

(21) PV 7756-88.C  
(22) Přihlášeno 25 11 88

(40) Zveřejněno 14 11 89  
(45) Vydáno 17 05 91

(75) Autor vynálezu

STÁVEK JIŘÍ ing. CSc., KOBYLÍ NA MORAVĚ,  
VONDRAK PAVEL ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,  
FOŘT IVAN ing. CSc.,  
ŠÍPEK MILAN doc. ing. CSc.,  
NÝVLT JAROSLAV ing. DrSc., PRAHA,  
MAŘEŠ MIROSLAV ing.,  
MICHALIČKA JIŘÍ ing.,  
VALUŠ JOSEF ing. CSc.,  
FIX LADISLAV, HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Mechanicky promíchávaný krystalizátor  
pro přípravu málorozpustných sloučenin

(57) Mechanicky promíchávaný krystalizátor je opatřen narážkami, axiální rychloběžným míchadlem, usměrňovačem toku, profilovaným dnem a stěnami a prstencovými segmenty, u kterého se s rostoucí výškou hladiny vsádky zvětšuje i výška usměrňovače toku a frekvence otáčení rychloběžného míchadla či směr otáčení míchadla. Kombinací těchto prvků lze připravit řízenou krystalizaci srážení soubory krystalů s extrémně úzkou distribuční funkcí velikostí částic.

Vynález se týká zařízení pro přípravu krystalů málorozpustných sloučenin řízenou krystalizací srážení.

Řízená krystalizace srážení představuje důležitou operaci pro přípravu materiálů s novými vlastnostmi. Přednosti uvedeného vynálezu budou dokumentovány na systému halogenidostříbrných fotografických emulzí připravených řízenou krystalizací srážení.

Z důležitých faktorů, které musí být kontrolovány při řízené krystalizaci srážení, se jedná především o: rychlost přítoku reaktantů, koncentraci stříbrných iontů ( $\text{pAg}$ ), koncentraci vodíkových iontů ( $\text{pH}$ ), koncentraci a vzájemný poměr halogenidových iontů, stěsnání krystalů v krystalizátoru, teplotu srážení, přítomnost rozpouštědel a modifikátorů růstu, způsob smíšení reaktantů, intenzita vsádky v krystalizátoru. Tudiž faktory, které ovlivňují řízené srážení, lze rozdělit na dvě skupiny:

1. reakční podmínky,
2. způsob smíšení reaktantů a intenzita cirkulace vsádky.

V případě řízeného srážení halogenidostříbrných emulzí je známo, že i způsob smíšení reaktantů a intenzita cirkulace míchané vsádky ovlivňuje výsledek přípravy monodisperzních kompozitních krystalů halogenidů stříbrných, kdy se požaduje:

1. extrémně úzká distribuce velikostí krystalů (monodisperzní distribuce),
2. stejný koncentrační profil halogenidů a dopantů v objemu u každého krystalu halogenidu stříbrného,
3. stejný stav na povrchu všech krystalů halogenidů stříbrných v suspensi (morfologie, epitaxie a pod.).

Prvním požadavkem, kladeným na řízenou krystalizaci srážení, je příprava monodisperzních emulzí. Jako monodisperzní emulze se označují takové soubory krystalů, pokud jejich variační koeficient  $C_v$  je menší než 10 %. Variační koeficient  $C_v$  je definován:

$$C_v = \frac{\text{směrodatná odchylka}}{\text{střední velikost krystalu}} \times 100$$

Druhým požadavkem je vytvoření stejného koncentračního profilu halogenidů a dopantů v objemu každého krystalu  $\text{AgX}$  při přípravě kompozitních krystalů, kdy koncentrační profil se mění buď plynule nebo skokem, přičemž tloušťka jednotlivých vrstev může být od jednotek nanometrů až ke stovkám nanometrů.

Třetím požadavkem, kladeným na řízenou krystalizaci srážení, je vytvoření stejného stavu na povrchu všech rostoucích krystalů: morfologie krystalů, epitaxie, adsorpce fotograficky aktivních látek a pod.

Tyto tři podmínky lze splnit jednak nalezením vhodných reakčních podmínek, jednak provedením srážecí reakce ve vhodném aparátu.

Analýzou zveřejněných prací se ukázalo, že vývoj aparátu spěje k nalezení takového provedení krystalizátoru, jenž zabezpečí splnění dvou požadovaných funkcí:

1. rychlé a homogenní smíšení proudů dvou či více vysoce koncentrovaných roztoků reakčních partnerů,
2. účinné promíchávání celé vsádky krystalizátoru.

Tyto dvě podmínky lze splnit o aparátech s vnitřními vestavbami, které svojí konstrukcí napomáhají i intenzivní cirkulaci vsádky v krystalizátoru. Typ a tvar vnitřních vestaveb je volen tak, aby uvnitř směšovače (v primární míšící zóně) vznikla smíšením reaktantů nuklea halogenidů stříbrných, která se po převodu do celkového objemu krystalizátoru rozpouštějí a růstové částice přecházejí difuzí přes fázi roztoku na povrch již existujících krystalů (tzv. Berryho model, řízené srážení).

Nalezení vhodného uspořádání krystalizátoru, který by umožnil definované smíšení reaktantů a dokonalé promíchání celého objemu cirkulující vsádky, by eliminovalo odchylky ve velikosti krystalů halogenidů stříbrných mezi jednotlivými šaržemi a přispělo by k při-

pravě souborů krystalů halogenidů stříbrných s užší distribucí velikostí částic a rovnoměrnějším koncentračním profilem halogenidů a dopantů v objemu různých krystalů halogenidů stříbrných.

Předmětem vynálezu je zařízení vedoucí k zužení distribuce velikostí krystalů a dosažení stejného koncentračního profilu v objemu každého z krystalů připravených řízenou krystalizací srážením.

Uvedeného účelu se dosáhne tím, že u mechanicky promíchávaného krystalizátoru opatřeného narážkami, axiálním rychloběžným míchadlem, usměrňovačem toku, profilovaným dnem, profilovanými stěnami krystalizátoru a prstencovými segmenty se s rostoucí výškou hladiny vsádky zvětšuje i výška usměrňovače toku plynule či skokově nebo se zvyšuje frekvence otáčení rychloběžného míchadla axiálního typu nebo se mění směr otáčení axiálního míchadla. Vhodnou kombinací uvedených prvků zařízení a postupu lze připravit řízenou krystalizací srážením soubory krystalů s extrémně úzkou distribuční funkcí velikostí částic ( $C_v < 10 \%$ ).

Znakem vynálezu je spojení funkce směšovače a usměrňovače toku použitím mechanického rychloběžného axiálního míchadla a usměrňovače toku takového tvaru, který jednak ohraničuje primární míšící zónu, v níž vznikají míšením reaktantů nuklea, jednak zabezpečuje účinnou cirkulaci celé vsádky v krystalizátoru.

Dalším znakem vynálezu je profilování dna a profilování stěn krystalizátoru, jehož smyslem je odstranění mrtvých nepromíchávaných zón (viz obr. 1, část a), v nichž je účinnost mísení (homogenizace) nízká (viz obr. 1, část b).

Dalším znakem vynálezu je zvětšování výšky usměrňovače toku plynule nebo skokově pomocí válcovitých prstenců nebo zvyšování frekvence otáčení rychloběžného axiálního míchadla s rostoucí výškou hladiny vsádky nebo volba směru otáčení rychloběžného axiálního míchadla, aby míchadlo čerpalo kapalinu směrem ke dnu či směrem k hladině (vzhůru), čímž se dosáhne účinné cirkulace vzrůstajícího objemu vsádky během přítoku reaktantů.

Navrhované úpravy mechanicky promíchávaného krystalizátoru, způsob využití a získaný efekt předkládaného vynálezu budou objasněny na následujících příkladech. Výsledek jednotlivých příkladů bude shrnut v tabulce I.

#### Srovnávací příklad

Reakční podmínky byly zvoleny obdobné s příkladem 1 v Eur. Pat. Appl. 0 072 217 s tím rozdílem, že byla připravována emulze s kubickými krystaly o složení  $\text{Ag BrI}$  ( $I = 4 \text{ mol } \%$ ) a byly použity dvakrát koncentrovanější roztoky.

Emulze byly připravovány použitím následujících roztoků:

#### Roztok A v krystalizátoru:

|                                                            |                        |
|------------------------------------------------------------|------------------------|
| destilovaná voda .....                                     | 6 000 ml               |
| inertní želatina .....                                     | 60 g                   |
| 10% ethanolový roztok tributylfosfátu .....                | 10 ml                  |
| $p\text{Ag} = 4,0$                                         |                        |
| $p\text{H} = 1,5$ (nastaveno 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) | $t = 60^\circ\text{C}$ |

#### Roztok B

|                             |          |
|-----------------------------|----------|
| 0,2 M $\text{AgNO}_3$ ..... | 1 450 ml |
|-----------------------------|----------|

#### Roztok C

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| 4 M $\text{AgNO}_3$ ..... | 1 830 ml |
|---------------------------|----------|

#### Roztok D

|                                                                       |          |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|
| 0,2 M $\text{KX}$ (0,192 M $\text{KBr}$ + 0,008 M $\text{KI}$ ) ..... | 1 440 ml |
| inertní želatina .....                                                | 29 g     |
| 10% ethanolový roztok THF .....                                       | 2 ml     |

pH = 1,2 (nastaveno 10%  $H_2SO_4$ )

#### Roztok E

4 M KX (3,84 M KBr + 0,16 M KI) ..... 1 800 ml  
 inertní želatina ..... 36 g  
 10% ethanolový roztok TBF ..... 2,5 ml  
 pH = 1,2 (nastaveno 10%  $H_2SO_4$ )

#### Roztok F

0,2 KBr v automatické byretě pro udržování pAg = konst.

Rostoky B a D byly přidávány k roztoku A při 60 °C po dobu 30 minut tím způsobem, že rychlost přítoku do krystalizátoru byla postupně zvyšována. Poté byly přidávány do krystalizátoru roztoky C a E po dobu 83 minut. Během celého srážení byla hodnota pAg = 4,0 udržována na konstantní výši regulovaným přítokem roztoku F. Po ukončení srážení byl odebrán vzorek a pomocí elektronového mikroskopu byla určena morfologie krystalů, střední velikost a variační koeficient  $C_v$ . Výsledky viz tabulka I.

Krystalizace srážením ve srovnávacím příkladu byla provedena v krystalizátoru vyobrazeném na obr. 2. Rozměry krystalizátoru byly tyto:

průměr nádoby:  $D = 250$  mm

počáteční výška hladiny:  $H = 0,5 D$

axiální šestilopátkové míchadlo o průměru  $d = D/3$  s rovnými šikmo skloněnými lopatkami o šířce lopatky  $h = d/5$  se sklonem lopatky 45°

výška umístění míchadla nade dnem  $H_1 = 0,2 D$

narážky o šířce  $b = D/10$  a vzdálenosti od stěn a dna  $f_1 = D/100$

přítoky byly realizovány dvěma proudy umístěnými symetricky k míchadlu ve vzdálenosti: rozteč =  $2/3 d$

výška nad míchadlem =  $1/5 d$

frekvence otáčení míchadla 500 ot  $min^{-1}$  konstantní po celou dobu přítoku reaktantů.

V důsledku přítoku reaktantů se zvýšila výška hladiny vsádky z počáteční hodnoty  $H$  na konečnou hodnotu  $H_e$  (cca 250 mm).

#### Příklad 1

Krystalizace srážením halogenidů stříbrných byla provedena obdobným způsobem jako ve srovnávacím příkladu s tím rozdílem, že do krystalizátoru byl vložen usměrňovač toku a navíc profilováním bylo upraveno dno nádoby a stěny krystalizátoru (viz obr. 3).

Pro optimální tvar profilování dna a stěn krystalizátoru je možno odvodit vztah pro výpočet průtočných ploch kolem usměrňovače toku (viz obr. 4):

$$(\pi/4)D_1^2 = \pi r_1 (D_1 + r_1 \cos \Theta) \quad (1)$$

a úpravou této kvadratické rovnice se získá:

$$r_1 = D_1 (\sqrt{(1 + \cos \Theta)} - 1) / 2 \cos \Theta \quad (2)$$

Na základě uvedených podmínek byla určena tato geometrie usměrňovače toku a profilovaného krystalizátoru (viz obr. 3):

$$D_1 = 92 \text{ mm}, D_2 = 177 \text{ mm}, H_1 = 32 \text{ mm}, H_2 = 84 \text{ mm}, H_3 = 44 \text{ mm}.$$

#### Příklad 2

Krystalizace srážením halogenidů stříbra byla provedena obdobným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že byl vyjmut usměrňovač toku (viz obr. 5).

#### Příklad 3

Krystalizace srážením halogenidů stříbrných byla provedena obdobným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že s růstem výšky hladiny se zvyšovala i výška usměrňovače toku spouštěním prstenců o průměru  $D_2$  a výšce  $H_4 = 30$  mm. Prstence byly spouštěny na horní

podstavu usměrňovače toku po dosažení výšky vsádky:

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1. prstenec | H + 30 mm   |
| 2. prstenec | H + 60 mm   |
| 3. prstenec | H + 90 mm   |
| 4. prstenec | H + 120 mm. |

Uložení vestaveb na konci srážení znázorňuje obr. 6.

#### Příklad 4

Krystalizace srážením halogenidů stříbrných byla provedena obdobným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že byl zvolen opačný smysl otáčení míchadla, takže emulze byla tlačena k hladině.

Vyhodnocení uvedených příkladů je shrnuto v tabulce I.

Tabulka I

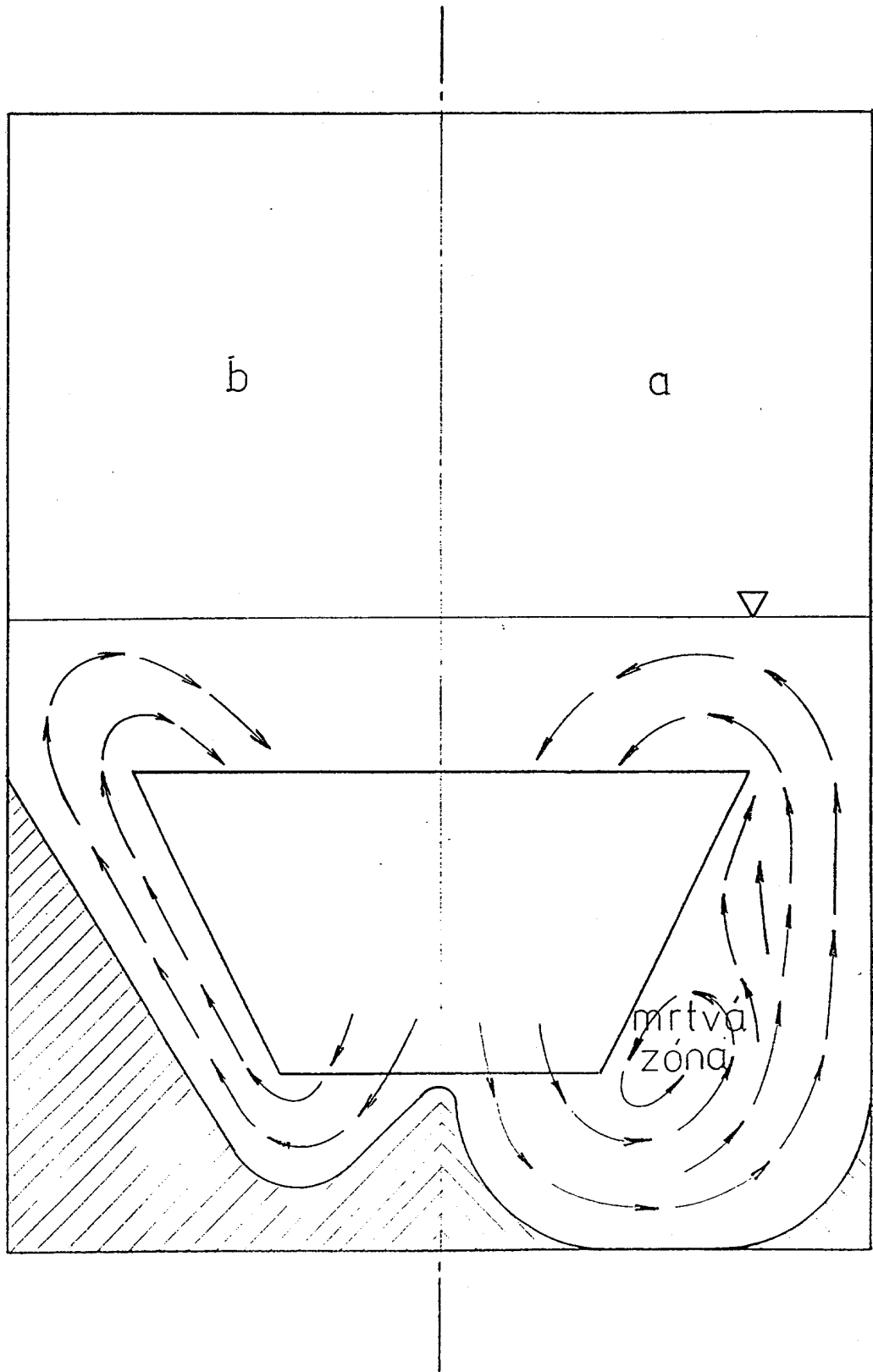
Vliv vestaveb na hodnotu variačního koeficientu

| Příklad     | Vestavby                                                           | Směr proudění kapaliny<br>čerpané míchadlem | Variační<br>koeficient |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|
| Porovnávací | narážky                                                            | ↓                                           | 18                     |
| 1           | narážky<br>profilování dna a stěn,<br>usměrňovač toku              | ↓                                           | 8                      |
| 2           | narážky<br>profilování dna a stěn                                  | ↓                                           | 10                     |
| 3           | narážky<br>profilování dna a stěn,<br>usměrňovač toku,<br>prstence | ↓                                           | 6                      |
| 4           | narážky<br>profilování dna a stěn,<br>usměrňovač toku              | ↑                                           | 10                     |

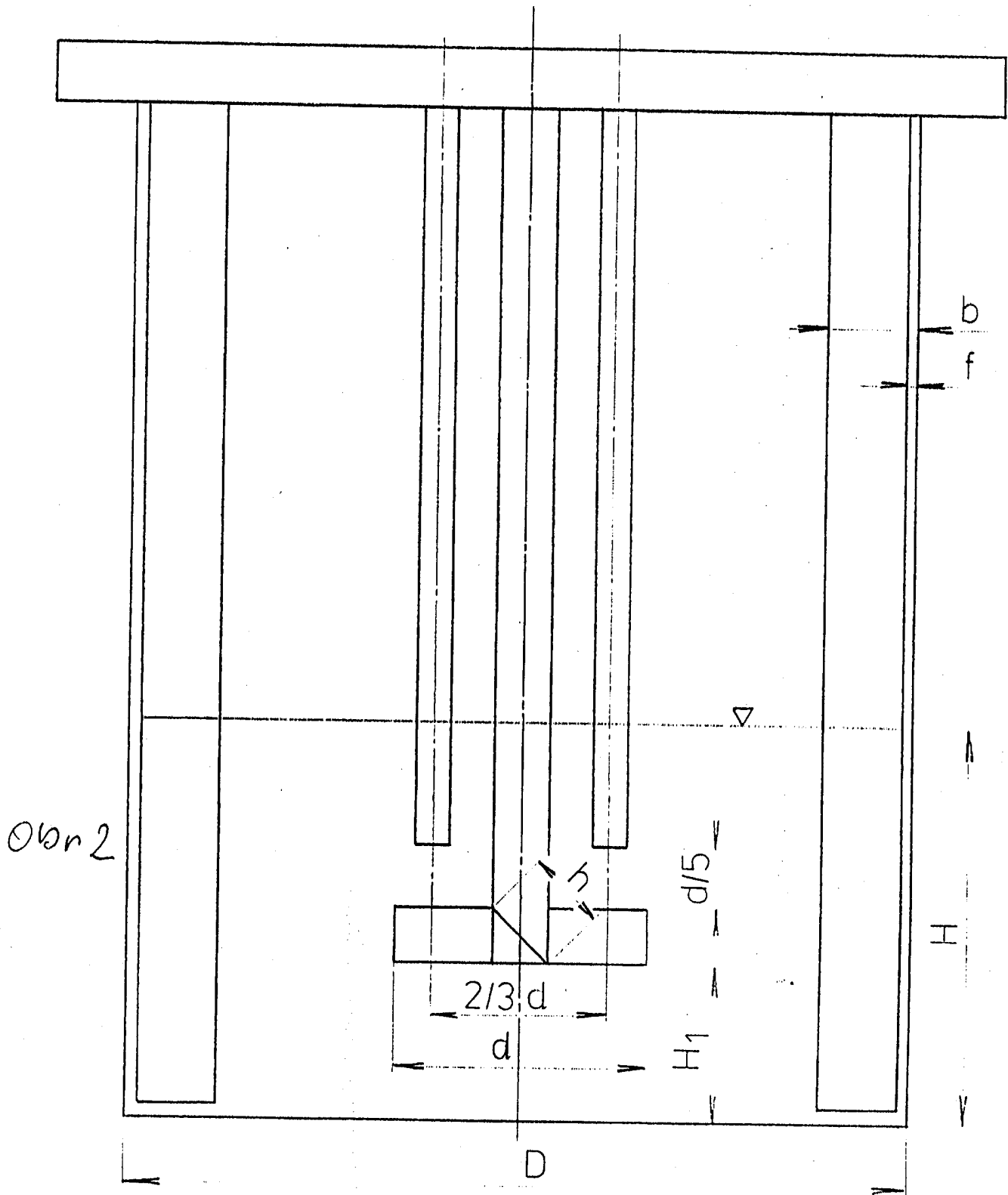
## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Mechanicky promíchávaný krystalizátor pro přípravu málorozpusťných sloučenin, opatřený rychloběžným míchadlem s frekvencí otáčení v rozsahu 50 až 2000 ot/min, osově umístěným v usměrňovači toku ve tvaru válce či komolého kužele nebo vícebokého hranolu či komolého jehlanu, průměry jehož podstav leží v intervalu 0,2 až 0,9 D, kde D je průměr krystalizátoru, jehož počáteční výška leží v intervalu 0,4 až 0,8 H, kde H je počáteční výška hladiny v krystalizátoru a jehož pracovní výška leží v intervalu 0,3 až 0,9 H, kde H' je rostoucí výška hladiny v průběhu šarže, přičemž současně dno krystalizátoru je profilované do tvaru usměrňovacího kužele či jehlanu v ose nádoby, vyznačující se tím, že je opatřen v části od dna až k úrovni horní podstavy usměrňovače toku profilovanou stěnou spojitě navazující od úrovně spodní podstavy usměrňovače toku na profilované dno nádoby.

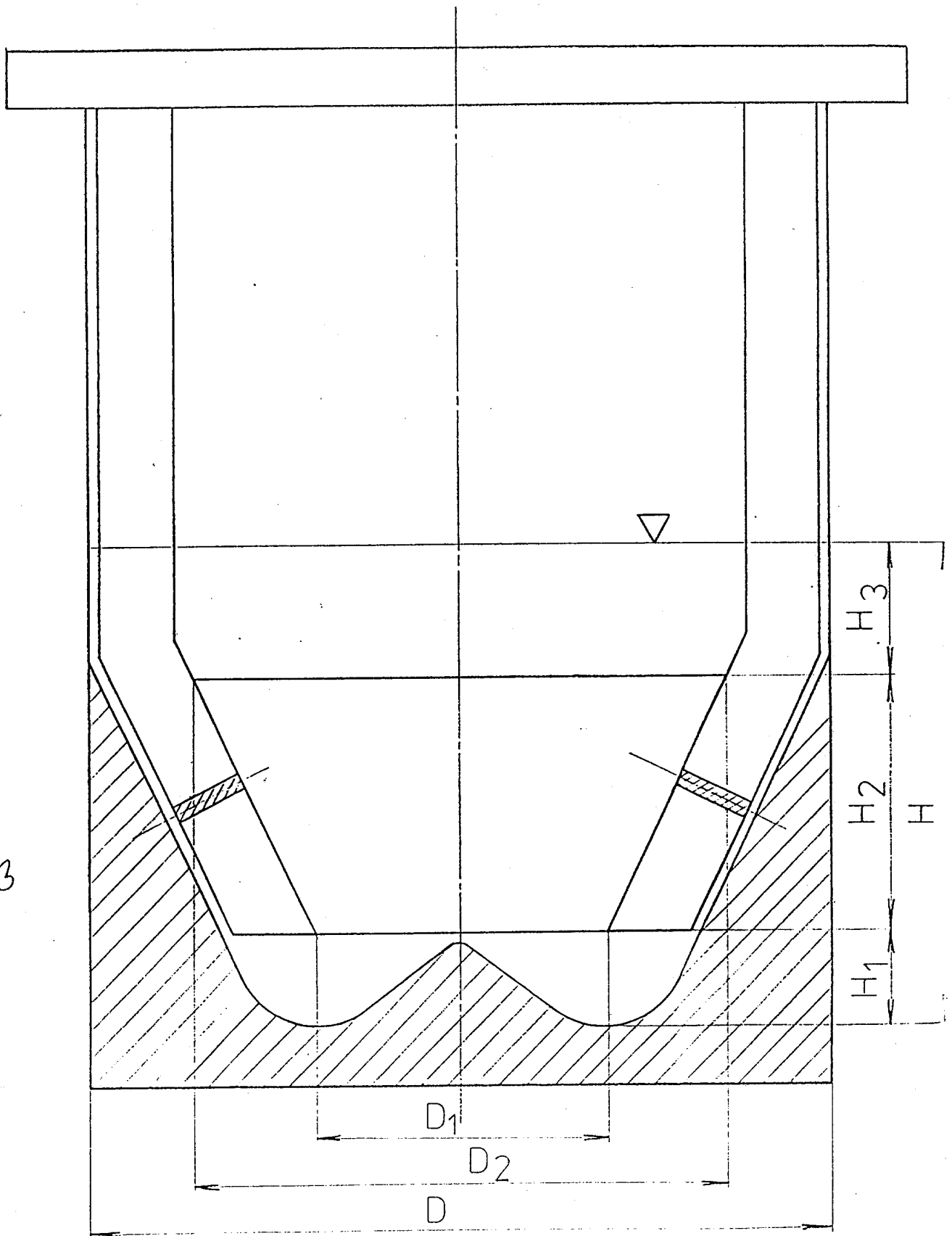
6 výkresů



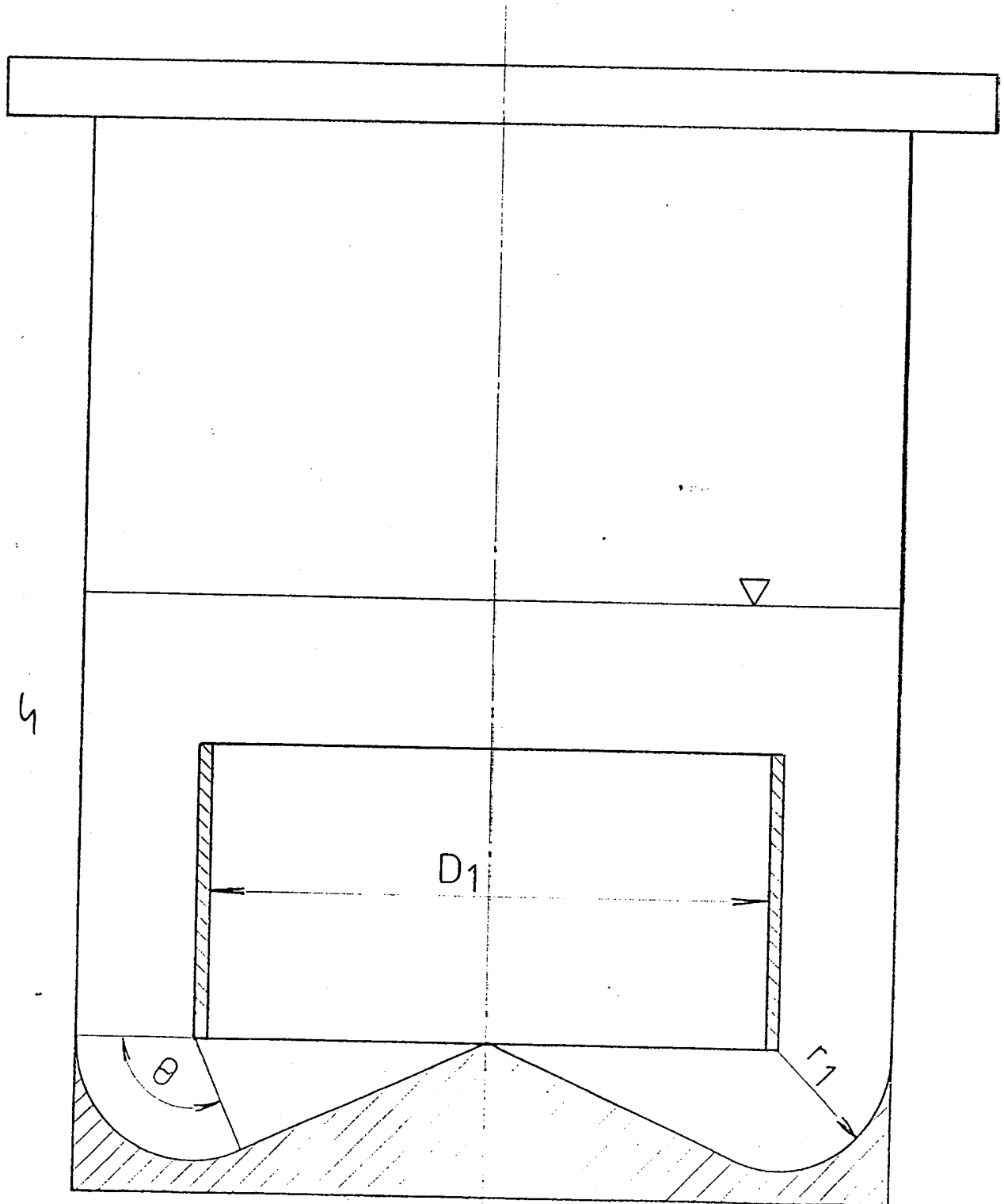
Obr.1



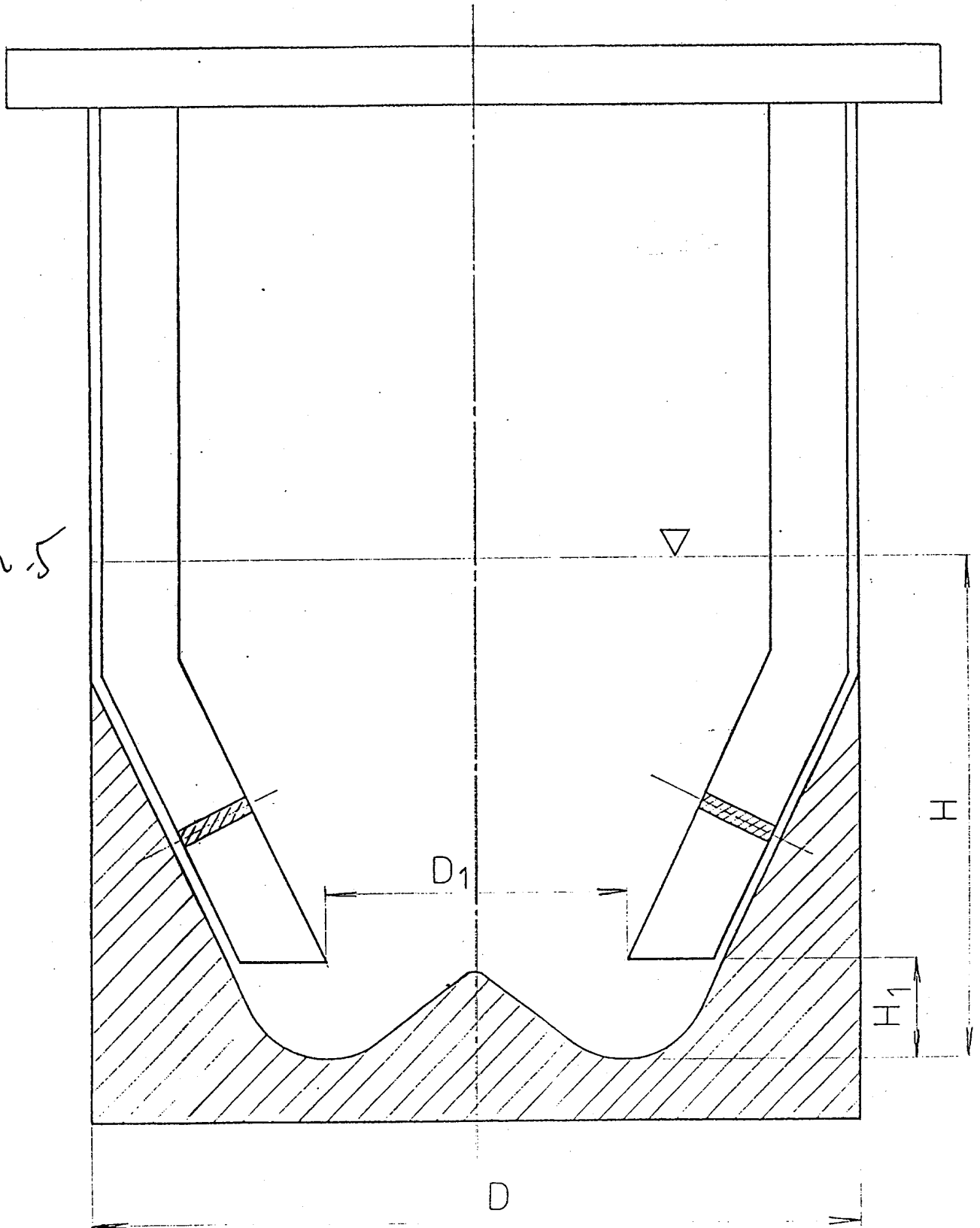
Obn. 3



Obn 4



Obn 5



Obr. 6

